

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 675**

51 Int. Cl.:

**B01D 67/00** (2006.01)

**B01D 69/12** (2006.01)

**B01D 71/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.01.2013 PCT/US2013/020072**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.07.2013 WO13103666**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2013 E 13700592 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 2776146**

54 Título: **Método de preparación de una membrana de poliamida de material compuesto**

30 Prioridad:

**06.01.2012 US 201261583674 P**

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

**18.02.2021**

73 Titular/es:

**DDP SPECIALTY ELECTRONIC MATERIALS US,  
INC. (100.0%)  
974 Centre Road  
Wilmington, DE 19805, US**

72 Inventor/es:

**ROSENBERG, STEVEN;  
JONS, STEVEN D.;  
KOOB, JOSEPH D.;  
PAUL, MOU;  
QIU, XIAOHUA SAM;  
ROY, ABHISHEK;  
ZHANG, CHUNMING y  
DESAI, AMAN A.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 806 675 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Método de preparación de una membrana de poliamida de material compuesto

**Campo técnico:**

5 La presente invención está dirigida a membranas de poliamida de material compuesto derivadas de combinaciones de monómeros que contienen amina polifuncional, haluro de acilo polifuncional y ácido carboxílico.

**Introducción:**

Las membranas de poliamida de material compuesto se usan en una variedad de separaciones de fluido. Una clase común de membranas incluye un soporte poroso revestido con una capa de poliamida de «película fina». La capa de película fina puede formarse mediante una reacción de policondensación interfacial entre monómeros de amina polifuncional (por ejemplo, m-fenilenediamina) y de haluro de acilo polifuncional (por ejemplo, cloruro trimesoilo) que se revisten secuencialmente en el soporte a partir de soluciones inmiscibles; véase por ejemplo US 4277344 a Cadotte. Se pueden agregar varios constituyentes en una o ambas soluciones de recubrimiento para mejorar el rendimiento de la membrana. Por ejemplo, US 4259183 asignada a Cadotte describe el uso de combinaciones de monómeros de haluro de acilo bi y tri funcionales, por ejemplo, cloruro isoftaloilo o cloruro tereftaloilo con cloruro trimesoilo. US 2009/0071903 describe la combinación de cloruro trimesoilo y varios monómeros como contraparte que incluyen enlaces de éter entre el cloruro de acilo y el anillo aromático. US 2011/0049055 describe la adición de porciones derivadas de haluros de sulfonilo, sulfinilo, sulfenilo, sulfurilo, fosforilo, fosfonilo, fosfinilo, tiofosforilo, tiofosfonilo y carbonilo. El documento US 6521130 describe la adición de un ácido carboxílico (por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos) o éster de ácido carboxílico a una o ambas soluciones de recubrimiento de monómeros antes de la polimerización. De manera similar, los documentos US 6024873, US 5989426, US 5843351 y US 5576057 describen la adición de alcoholes seleccionados, éteres, cetonas, ésteres, hidrocarburos halogenados, compuestos que contienen nitrógeno y compuestos que contienen azufre que tienen parámetros de solubilidad de 8 a 14 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> en una de las soluciones de recubrimiento. US 2009/0107922 describe la adición de varios «reactivos limitantes de cadena» en una o ambas soluciones de recubrimiento, por ejemplo, 1,3 propano sultona, cloruro de benzoílo, 1,2-bis(bromoacetoxi) etano, etc. Los documentos US 4606943 y US 6406626 describen la formación de una poliamida de película fina mediante el uso de una amina polifuncional y un haluro de acilo polifuncional junto con un haluro anhídrido de ácido polifuncional (por ejemplo, cloruro de ácido anhídrido trimelítico). Los documentos US 2009/0272692, US 2010/0062156, US 2011/0005997, WO 2009/129354, WO 2010/120326 y WO 2010/120327 describen el uso de varios haluros de acilo polifuncionales y sus contrapartes parcialmente hidrolizadas correspondientes. El documento US 4812270 asignado a Cadotte describe el post-tratamiento de la membrana con ácido fosfórico. El documento US 5582725 describe un post-tratamiento similar con un haluro de acilo como cloruro de benzoílo.

La búsqueda continúa respecto de nuevos aditivos que mejoran el rendimiento de las membranas de poliamida de material compuesto.

**35 Compendio:**

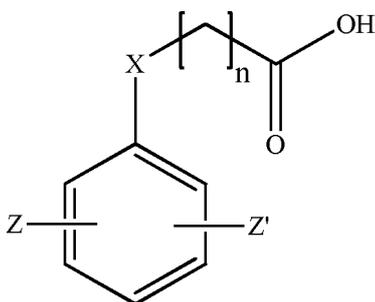
La invención incluye un método para producir una membrana de poliamida de material compuesto que comprende un soporte poroso y una capa de poliamida de película fina, donde el método comprende la etapa de aplicar una solución polar que comprende un monómero de amina polifuncional y una solución no polar que comprende un monómero de haluro de acilo polifuncional en una superficie del soporte poroso y polimerizar de manera interfacial los monómeros para formar una capa de poliamida de película fina,

donde el método se caracteriza por incluir al menos una de las siguientes etapas:

- i) llevar a cabo la polimerización interfacial en presencia de un monómero objeto, donde el monómero objeto se agrega en la solución no polar antes de la etapa de aplicación de recubrimiento de la solución no polar en el soporte poroso y la solución no polar comprende entre un 0,001 y 0,1 % en peso/volumen del monómero objeto; y/o
- 45 ii) aplicar el monómero objeto en la capa de poliamida de película fina, donde el monómero objeto se aplica de manera independiente a la superficie del soporte poroso antes, durante o después de completar la polimerización interfacial y la solución de recubrimiento es una solución no polar y comprende una concentración del monómero objeto entre un 0,5 y un 5% en peso/volumen,

50 donde el monómero objeto, que se distingue de los monómeros de amina y de haluro de acilo polifuncionales, está representado por la Fórmula (III):

Fórmula (III):



donde X se selecciona de: oxígeno, amino, amida, carbonilo, sulfonilo, o no está presente; n es un número entero entre 1 y 6; Z se selecciona de haluro de acilo y anhídrido; y Z' se selecciona de haluro de acilo, anhídrido, hidrógeno y ácido carboxílico.

#### Descripción detallada:

La invención no se limita particularmente a un tipo, una construcción o forma específica de la membrana de material compuesto o aplicación. Por ejemplo, la presente invención es aplicable a membranas de poliamida de fibra hueca, tubular, de lámina plana útiles en una variedad de aplicaciones que incluyen las separaciones de fluido mediante ósmosis forzada (FO, por sus siglas en inglés), ósmosis inversa (RO, por sus siglas en inglés), nano filtración (NF), ultra filtración (UF), y micro filtración (MF). Sin embargo, la invención es particularmente útil para membranas diseñadas para separaciones mediante RO y NF. Las membranas de material compuesto mediante RO son relativamente impermeables a virtualmente todas las sales disueltas y típicamente rechazan más que aproximadamente un 95% de sales que tienen iones monovalentes como cloruro de sodio. Las membranas de material compuesto por RO suelen rechazar más que aproximadamente el 95% de moléculas inorgánicas, así como también moléculas orgánicas con pesos moleculares mayores que aproximadamente 100 daltons. Las membranas de material compuesto mediante NF son más permeables que las membranas de material compuesto mediante RO y típicamente rechazan menos que aproximadamente un 95% de sales que tienen iones monovalentes mientras rechazan más que aproximadamente un 50% (y en general más que un 90%) de sales que tienen iones divalentes - dependiendo de las especies del ion divalente. Las membranas de material compuesto mediante NF también suelen rechazar partículas en el intervalo del nanómetro, así como las moléculas orgánicas que tienen pesos moleculares mayores que aproximadamente 200 a 500 daltons.

Los ejemplos de membranas de poliamida de material compuesto incluyen membranas tipo FT-30™ de FilmTec Corporation, es decir, una membrana de material compuesto de lámina plana que comprende una capa inferior (lado posterior) de una red de soporte no tejida (por ejemplo, entelado PET), una capa media de un soporte poroso que tiene un espesor típico de aproximadamente 25 a 125  $\mu\text{m}$  y una capa superior (lado frontal) que comprende una capa de poliamida de película fina que tiene un espesor típicamente menor que aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, entre 0,01  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$  pero más comúnmente entre aproximadamente 0,01 y 0,1  $\mu\text{m}$ . El soporte poroso es típicamente un material polimérico que tiene tamaños de poro que son de tamaño suficiente para permitir básicamente el pasaje irrestricto de permeado, pero no lo suficientemente grande como para interferir con el enlazado de una capa de poliamida de película fina formada allí. Por ejemplo, el tamaño poral del soporte oscila, preferentemente, entre aproximadamente 0,001 y 0,5  $\mu\text{m}$ . Los ejemplos no limitantes de soportes porosos incluyen aquellos hechos de polisulfona, poliétersulfona, polimida, poliamida, polieterimida, poliacrilonitrilo, poli(metilmetacrilato), polietileno, polipropileno, y varios polímeros halogenados como fluoruro de polivinilideno. Para aplicaciones mediante RO y NF, el soporte poroso brinda resistencia, pero ofrece poca resistencia al flujo de fluido debido a su porosidad relativamente alta.

A raíz de su delgadez relativa, la capa de poliamida suele describirse en términos de su cobertura de recubrimiento o carga en el soporte poroso, por ejemplo, entre aproximadamente 2 y 5000 mg de poliamida por área de superficie en metros cuadrados de soporte poroso y más preferiblemente entre aproximadamente 50 y 500  $\text{mg}/\text{m}^2$ . La capa de poliamida se prepara, preferiblemente, mediante una reacción de policondensación interfacial entre un monómero de amina polifuncional y un monómero de haluro de acilo polifuncional en la superficie del soporte poroso como se describe en US 4277344 y US 6878278. Más específicamente, la capa de membrana de poliamida puede prepararse mediante la polimerización interfacial de un monómero de amina polifuncional con un monómero de haluro de acilo polifuncional (donde cada término pretende hacer referencia tanto al uso de una especie única como de múltiples especies), en al menos una superficie de un soporte poroso. Como se usa en la presente, el término «poliamida» hace referencia a un polímero en donde los enlaces amida (-C(O)NH-) se producen a lo largo de la cadena molecular. Los monómeros de amina polifuncional y haluro de acilo polifuncional se aplican más comúnmente en el soporte poroso mediante una etapa de recubrimiento a partir de una solución, donde el monómero de amina polifuncional suele revestirse a partir de una solución polar o de base acuosa y el haluro de acilo polifuncional de una solución no polar u orgánica. Aunque las etapas de recubrimiento no necesitan seguir un orden específico, el monómero de amina polifuncional se recubre en primer lugar, preferiblemente, en el soporte poroso seguido de un haluro de acilo

polifuncional. El recubrimiento se puede lograr mediante pulverización, recubrimiento con película, rodamiento, o a través del uso de un tanque de inmersión entre otras técnicas de recubrimiento. Se puede eliminar el exceso de solución existente en el soporte con el uso de cuchillo de aire, secadores, hornos y similares.

5 El monómero de amina polifuncional comprende al menos dos grupos amino primario o secundario y puede ser aromático (por ejemplo, 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, y tris (2-diaminoetil) amina). Los ejemplos de monómeros de amina polifuncional preferidos incluyen aminas primarias que tienen dos o tres grupos amino, por ejemplo, m-fenilendiamina, y aminas alifáticas secundarias que tienen grupos amina como piperazina. Una amina polifuncional preferida es una m-fenilendiamina (mPD). El  
10 monómero de amina polifuncional puede aplicarse en el soporte poroso como una solución porosa. La solución polar puede contener entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente un 20% en peso y más preferiblemente entre aproximadamente un 0,5 y aproximadamente un 6% en peso de monómero de amina polifuncional. Una vez recubierto en el soporte poroso, se puede remover el exceso de solución.

15 El monómero de haluro de acilo polifuncional comprende al menos dos grupos de haluro de acilo y está recubierto, preferiblemente, por un disolvente no polar u orgánico, aunque el haluro de acilo polifuncional puede producirse a partir de una fase de vapor (por ejemplo, haluros de acilo polifuncionales que tienen suficiente presión de vapor). El haluro de acilo polifuncional no está particularmente limitado y los haluros de acilo polifuncionales aromáticos o alicíclicos pueden usarse junto con combinaciones de estos. Los ejemplos no limitantes de haluros de acilo polifuncionales incluyen: cloruro de ácido trimésico, cloruro de ácido tereftálico, cloruro de ácido isoftálico, cloruro de ácido dicarboxílico bifenilo, y dicloruro de ácido dicarboxílico naftaleno. Los ejemplos no limitantes de haluros de acilo polifuncional alicíclicos incluyen: cloruro de ácido tricarbóxico ciclopropano, cloruro de ácido tetracarboxílico ciclobutano, cloruro de ácido tricarbóxico ciclopentano, cloruro de ácido tetracarboxílico ciclopentano, cloruro de ácido tricarbóxico ciclohexano, cloruro de ácido tetra carboxílico tetrahidrofurano, cloruro de ácido dicarboxílico ciclopentano, cloruro de ácido dicarboxílico ciclobutano, cloruro de ácido dicarboxílico ciclohexano, y cloruro de ácido dicarboxílico tetrahidrofurano. Un haluro de acilo polifuncional preferido es cloruro de trimesoilo (TMC). El haluro de acilo polifuncional se puede disolver en un disolvente no polar en un intervalo entre aproximadamente un 0,01 y un 10% en peso, preferiblemente entre un 0,05 y un 3% en peso y se puede entregar como parte de una operación de recubrimiento continuo. Los disolventes adecuados son aquellos que son capaces de disolver el haluro de acilo polifuncional y que son inmiscibles en agua, por ejemplo, hexano, ciclohexano, heptano e hidrocarburos halogenados como las series FREON. Los disolventes preferidos incluyen aquellos que no presentan amenazas para la capa de ozono y que son suficientemente seguros en términos de puntos de inflamación e inflamabilidad para someterse a procesamientos de rutina sin tomar precauciones especiales. Un disolvente preferido es ISOPARTM disponible de Exxon Chemical Company. Se pueden usar varios disolventes en varias combinaciones y también se pueden usar en combinación con codisolventes.

35 La solución no polar puede incluir materiales adicionales que incluyen co-disolventes, agentes de transferencia de fase, agentes solubilizantes y agentes de complejación donde los aditivos individuales pueden servir múltiples funciones. Los co-disolventes representativos incluyen: benceno, tolueno, xileno, mesitileno y etil benceno. US 6878278, US 6723241, US 6562266 y US 6337018 describen la adición de un amplio intervalo de agentes de complejación representativos que se pueden combinar con la solución no-polar antes de llevar a cabo la polimerización interfacial. Una clase de dichos agentes de complejación está representada por la Fórmula (I).  
40

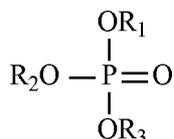
Fórmula (I):



45 donde  $\alpha$  es un centro vinculante que no contiene azufre seleccionado de elementos que recaen dentro de: (a) Grupo IIIA-VIB (es decir, Grupos IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB) y (b) Períodos 3-6 (es decir, períodos que comienzan con Na, K, Rb, y Cs) de la tabla periódica convencional de la IUPAC. Los Grupos IIIA hasta VIB de la forma de tabla periódica de la IUPAC corresponden a: Grupos 3 a 16 de la tabla periódica de la IUPAC de «nueva rotación» y los Grupos IIIB-VIA de la versión CAS de la tabla periódica. Para evitar confusión otra referencia en la presente utilizará la Tabla periódica convencional de la IUPAC, es decir, el Grupo IIIA corresponde a la columna que comienza con Sc, Y, La, etc., y el Grupo VIB corresponde a la columna que comienza con O, S, Se, Te, Po. Los  
50 ejemplos específicos incluyen: (1) los siguientes metales: aluminio, escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, galio, germanio, arsénico, itrio, zirconio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, cadmio, indio, estaño, antimonio, telurio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio, hafnio, tántalo, tungsteno, renio, osmio, iridio, platino, oro, mercurio, talio, plomo, bismuto (no se prefiere típicamente), y polonio; (2) los siguientes semi-conductores: silicio, selenio y germanio y (3) fósforo. Los núcleos vinculantes particularmente preferidos incluyen: Al, Si, P, As, Sb, Se y Te y metales como: Fe, Cr, Co, Ni, Cu, y Zn. L es un grupo de enlace químico opcional, igual o diferente, seleccionado de enlaces como: carbono que contiene porciones, por ejemplo, grupos aromáticos, alcanos, alquenos, -O-, -S-, -N-, -H-, -P-, -O-P-, y -O-P-O-, (cada uno de los cuales puede ser sustituido o no sustituido). B es un grupo solubilizante, igual o diferente, e incluye entre 1 y 12 átomos de carbono que pueden ser sustituidos o no  
55 sustituidos y que pueden incluir grupos de enlace diferentes como se define mediante L. Los ejemplos incluyen grupos alifáticos y areno, que tienen entre 1 y 6 átomos de carbono, grupos aromáticos, grupos heterocíclicos, y grupos alquilo,  
60

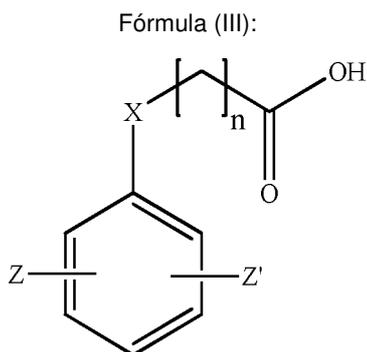
- «x» es un número entero entre 0 y 1 e «y» es un número entero entre 1 y 5, preferiblemente, entre 2 y 4. Aunque dependen de los disolventes específicos y las especies de haluro de acilo utilizadas, los siguientes agentes de complejación son generalmente útiles en la invención en cuestión: derivados trifenilo de fósforo (por ejemplo, fosfina, fosfato), bismuto, arsénico y antimonio; alcanoxiésteres de fósforo que incluyen tributil y dibutil fosfito; complejos organo-metálicos como ferroceno y tetraetilo y complejos acetilacetato de hierro (II), hierro (III), cobalto (III) y Cr (III). Una clase preferida de dichos agentes de complejación está representada por la Fórmula (II).

Fórmula (II):

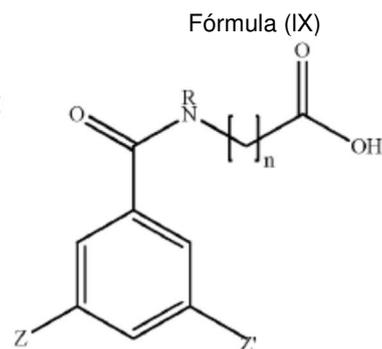
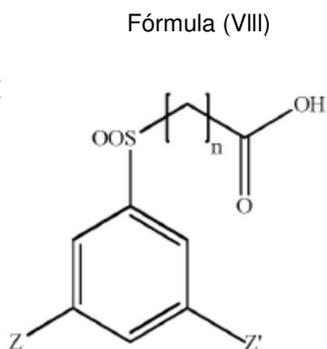
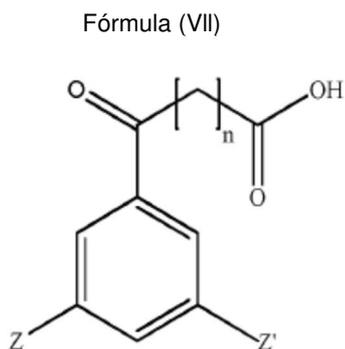
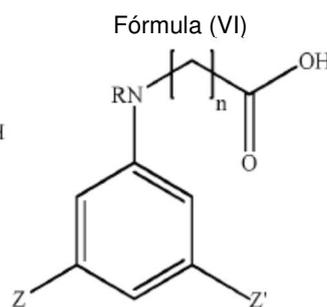
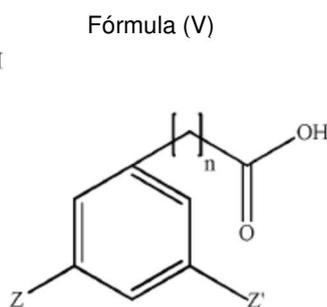
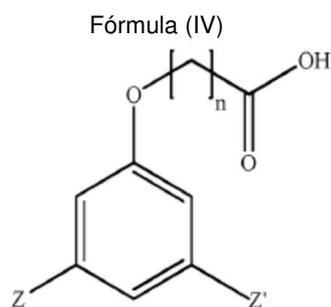


- 10 donde «P» es fósforo, «O» es oxígeno y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se seleccionan independientemente de porciones que contienen carbono. El término «porción que contiene carbono» significa grupos acíclicos ramificados y no ramificados, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, terc-butilo, etc., que pueden ser no sustituidos o sustituidos (por ejemplo, sustituidos con grupos amida, grupos éter, grupos éster, grupos sulfona, grupos carbonilo, anhídridos, cianuro, nitrilo, isocianato, uretano, éster beta-hidroxi, enlaces dobles y triples, etc.), y grupos cíclicos, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, aromáticos, por ejemplo, fenilo, heterocíclico (por ejemplo, piridina), etc., que pueden ser sustituidos o no sustituidos (por ejemplo, sustituidos con metilo, etilo, propilo, hidroxilo, amida, éter, sulfona, carbonilo, éster, etc.). Las porciones ciclo se pueden enlazar al átomo de fósforo mediante un grupo de enlace alifático, por ejemplo, metilo, etilo, etc. Las porciones preferidas que contienen carbono incluyen grupos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ramificados o no ramificados, no sustituidos y más preferiblemente grupos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-metilo, butilo, 3-metil butilo, 2-etil butilo, pentilo, hexilo, etc. Asimismo, las porciones incluyen grupos fenilo. Cuando se utilizan los agentes de complejación anteriormente mencionados se prefieren agregados a la solución de recubrimiento orgánica o no polar que contiene el haluro acilo polifuncional en una relación con el monómero de haluro de acilo polifuncional entre aproximadamente 1:5 y 5:1 y se prefiere 1:1 y 3:1. En otra realización preferida, la concentración del agente de complejación en las soluciones de recubrimiento oscila entre aproximadamente un 0,001 y un 2% en peso.
- 25 Una vez que entran en contacto entre sí, los monómeros de haluro de acilo polifuncional y de amina polifuncional reaccionan en su interfaz de superficie para formar una capa o película de poliamida. Esta capa, denominada comúnmente «capa discriminadora» de poliamida o «capa de película fina», le brinda a la membrana de material compuesto su medio principal para separar soluto (por ejemplo, sales) del disolvente (por ejemplo, alimentación acuosa).
- 30 El período de reacción del monómero de haluro polifuncional y de amina polifuncional puede ser menor que un segundo, pero los tiempos de contacto oscilan, generalmente entre aproximadamente 1 y 60 segundos, después de lo cual se puede remover el exceso de líquido mediante un cuchillo de aire, baños de agua, un secador o similar. La eliminación del exceso de disolvente se puede lograr secándolo a temperaturas elevadas, por ejemplo, entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 120°C aunque se puede usar aire que se seca a temperatura ambiente.
- 35 El método objeto incluye la etapa de aplicar una solución polar que comprende un monómero de amina polifuncional y una solución no polar que comprende un monómero de haluro de acilo polifuncional en una superficie del soporte poroso y polimerizar de manera interfacial los monómeros para formar una capa de poliamida de película fina. El método objeto se caracteriza por incluir al menos una de las siguientes etapas: i) llevar a cabo la polimerización interfacial en presencia de un monómero «objeto» adicional, donde el monómero objeto se agrega en la solución no polar antes de la etapa de aplicación del recubrimiento de la solución no polar en el soporte poroso y la solución no polar comprende entre un 0,001 y un 0,1% en peso/volumen del monómero objeto y/o ii) aplicar dicho monómero en la capa de poliamida de película fina después que la polimerización interfacial se haya completado sustancialmente, donde el monómero objeto se aplica por separado a la superficie del soporte poroso antes, durante o después de completar la polimerización interfacial y la solución de recubrimiento es una solución no polar y comprende una concentración del monómero objeto entre un 0,5 y un 5% en peso/volumen. El monómero objeto se distingue de los monómeros de amina polifuncional y de haluro de acilo y comprende al menos un grupo de ácido carboxílico unido a una porción aromática. La porción aromática es sustituida por al menos un grupo funcional amino reactivo. El término grupo funcional «amino reactivo» se refiere a un grupo funcional que es reactivo con grupos funcionales amina en condiciones presentes durante la polimerización interfacial, es decir, durante el período de tiempo y las condiciones presentes durante la formación de la capa de poliamida de película fina. Esto requiere, generalmente, una reacción sustancial en segundos de contacto a temperatura ambiente a presión atmosférica estándar. Los ejemplos representativos de los grupos funcionales amino reactivos incluyen: haluro de acilo (por ejemplo, cloruro de acilo) y anhídrido. Cuando está presente durante la polimerización interfacial, se cree que el monómero objeto se incorpora en la estructura de poliamida resultante (es decir, el monómero objeto y los monómeros de amina y de haluro de acilo polifuncionales forman un producto de reacción). Cuando se aplica después que se forma la poliamida, se cree que el monómero objeto reacciona con grupos amina residuales presentes en la poliamida de película fina.

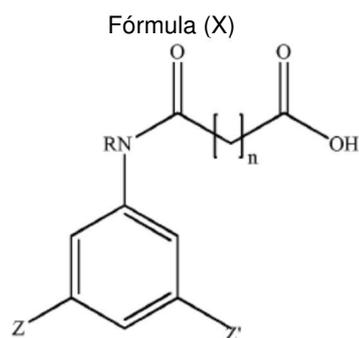
El monómero objeto está representado por la Fórmula (III):



5 donde X se selecciona de: oxígeno (por ejemplo, -O-); amino (-N(R)-) donde R se selecciona de grupos hidrógeno e hidrocarburo que tienen entre 1 y 6 átomos de carbono, por ejemplo, arilo, cicloalquilo, alquilo - sustituidos o no sustituidos pero, preferiblemente, alquilo que tiene entre 1 y 3 átomos de carbono con o sin sustituyentes como halógeno y grupos carboxilo); amida (-C(O)N(R)-) con el carbono o el nitrógeno conectado al anillo aromático y donde R es como se definió anteriormente; carbonilo (-C(O)-); sulfonilo (-SO<sub>2</sub>-); o no está presente (por ejemplo, como está representado en la Fórmula III); n es un número entero entre 1 y 6 o el grupo entero es un grupo arilo; Z es un grupo funcional amino reactivo seleccionado de haluro de acilo y anhídrido (preferiblemente haluro de acilo); Z' se selecciona de los grupos funcionales descritos por Z junto con hidrógeno y ácido carboxílico. Z y Z' pueden posicionarse, independientemente, en posición meta u orto respecto del sustituyente X en el anillo. En un conjunto de realizaciones, n es 1 o 2. En otro conjunto de realizaciones, Z y Z' son iguales (por ejemplo, ambos grupos de haluro de acilo). En otro conjunto de realizaciones, X se selecciona de grupos alquilo y alcoxi que tienen entre 1 y 3 átomos de carbono. Las clases representativas no limitantes de realizaciones están representadas por las siguientes Fórmulas donde Z' y Z se posicionan meta entre sí.



20



Las especies representativas no limitantes incluyen: ácido 2-(3,5-bis(clorocarbonil)fenoxi)acético, ácido 3-(3,5-bis(clorocarbonil)fenil)propanoico, ácido 2-((1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-il)oxi)acético, ácido 3-(1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-il)propanoico, ácido 2-(3-(clorocarbonil)fenoxi)acético, ácido 3-(3-(clorocarbonil)fenil)propanoico, ácido 3-((3,5bis(clorocarbonil)fenil)sulfonil)propanoico, ácido 3-(3-(clorocarbonil)fenil)sulfonil)propanoico, ácido 3-((1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-il)sulfonil)propanoico, ácido 3-((1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-il)amino)propanoico, ácido 3-((1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-il)etil)amino)propanoico, 3-((3,5-bis(clorocarbonil)fenil)amino)propanoico, ácido 3-((3,5 bis(clorocarbonil)fenil)etil)amino)propanoico, ácido 4-(4-(clorocarbonil)fenil)-4-oxobutanoico, ácido 4-(3,5-bis(clorocarbonil)fenil)-4-oxobutanoico, ácido 4-(1,3-dioxo-1,3-dihidroisoben-zofuran-5-il)-4-oxobutanoico, ácido 2-(3,5-bis(clorocarbonil)fenil)acético, ácido 2-(2,4-bis(clorocarbonil)fenoxi)acético, ácido 4-((3,5-bis(clorocarbonil)fenil)amino)-4 oxobutanoico, ácido 2-((3,5-bis(cloro carbonil)fenil)amino)acético, ácido 2-(N-(3,5-bis(clorocarbonil)fenil)acetamido)acético, ácido 2,2'-((3,5-bis(clorocarbonil)fenil)azanediil)diacético, ácido N-[(1,3-dihidro-1,3-dioxo-5-isobenzofuranil)carbonil]-glicina, ácido 4-[[1,3-dihidro-1,3-dioxo-5-isobenzofuranil)carbonil]amino]-benzoico, ácido 1,3-dihidro-1,3-dioxo-4-isobenzofuran propanoico, ácido 5-[[1,3-dihidro-1,3-dioxo-5-isobenzofuranil)carbonil]amino]-1,3-bencenedicarboxílico y ácido 3-[[1,3-dihidro-1,3-dioxo-5-isobenzofuranil)sulfonil]-benzoico.

Como se describió anteriormente, la etapa de aplicar monómeros polifuncionales en la superficie del soporte poroso incluye, preferiblemente, aplicar una solución polar que comprende el monómero de amina polifuncional y una solución no polar que comprende el monómero de haluro de acilo polifuncional. La etapa de aplicar las soluciones incluye, preferiblemente recubrir mediante pulverización, recubrimiento con película, rodamiento, o el uso de un tanque de inmersión. En la realización (i), el monómero objeto se agrega en la solución no polar antes de la etapa de aplicación, por ejemplo, antes del recubrimiento de la solución no polar en el soporte poroso. En dicha realización, la solución no polar comprende entre aproximadamente un 0,001 y un 0,1% en peso/volumen del monómero objeto. En otra realización, la solución no polar comprende el monómero objeto y haluro de acilo polifuncional en una relación molar entre 0,0001:1 y 1:1, preferiblemente entre 0,001:1 y 0,2:1 y más preferiblemente entre 0,001:1 y 0,01:1.

En la realización (ii), el monómero objeto se aplica por separado a la superficie del soporte poroso (por ejemplo, a partir de una solución separada), ya sea antes, durante o después de la finalización sustancial de la polimerización interfacial. En una realización, la solución de recubrimiento es una solución no polar como se describió anteriormente y comprende una concentración del monómero objeto de un 0,5 a un 5% en peso/volumen, o más preferiblemente entre un 1 y un 3% en peso /vol.

Aunque no está limitada por un tipo particular de membrana de poliamida, la invención en cuestión es particularmente apta para la aplicación a las membranas de material compuesto como aquellas comúnmente utilizadas en aplicaciones de RO y NF, y más particularmente a membranas de poliamida de material compuesto de lámina plana utilizadas en aplicaciones de RO y NF. La capa de poliamida de película fina puede incluir, opcionalmente, polímeros higroscópicos en al menos una porción de su superficie. Dichos polímeros incluyen tensioactivos poliméricos, ácido poliacrílico, acetato de polivinilo, compuestos de óxido de polialquileño, compuestos de poli(oxazolona), poli(acrilamidas y productos de reacción relacionados como se describen generalmente en los documentos US 6280853; US 7815987; US 2009/0220690 y US 2008/0185332 de Mickols y Niu. En algunas realizaciones, dichos polímeros se pueden mezclar y/o reaccionar y pueden recubrirse o aplicarse a la membrana de poliamida a partir de una solución común o se pueden aplicar de manera secuencial.

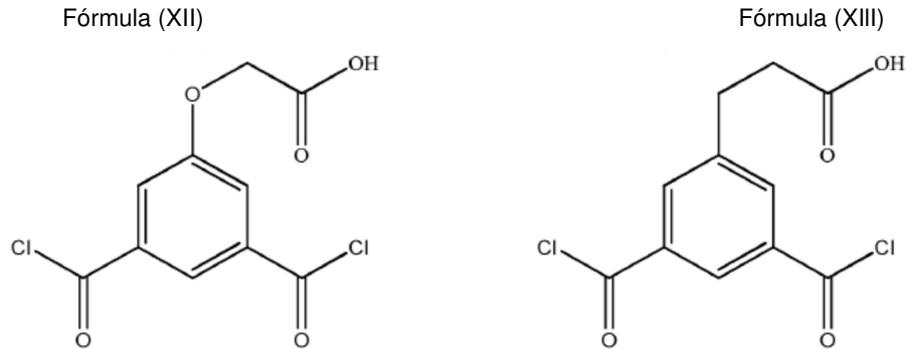
Se han descrito muchas realizaciones de la invención y, en algunos casos, algunas realizaciones, selecciones, intervalos, constituyentes u otras características se han caracterizado como «preferidas». Las caracterizaciones de características «preferidas» no deben interpretarse como características que se necesitan, son esenciales o críticas para la invención.

#### 50 Ejemplos:

Todas las membranas de muestra se produjeron usando una línea de fabricación de membrana a escala piloto. Los soportes de polisulfona se fundieron a partir de soluciones en DMF del 16,5% en peso y posteriormente se remojaron en soluciones acuosas de metil-fenilendiamina (mPD). Los soportes resultantes pasaron a través de una tabla de reacción a velocidad constante mientras se aplicó una capa uniforme y fina de una solución orgánica. La solución orgánica incluyó solvente isoparafínico (ISOPAR L), cloruro de acilo trimesoilo (TMC) y un monómero objeto identificado a continuación. Se extrajo la solución orgánica en exceso y las membranas de material compuesto resultantes se pasaron a través de tanques de enjuague y hornos de secado. Las membranas de muestra se probaron usando una solución acuosa que incluye 2000 ppm de NaCl a un pH de 8, temperatura ambiente y 1 mPa.

Las membranas de poliamida de material compuesto de muestra se produjeron usando un 3,5% en peso de solución de mPD y una solución orgánica que incluye TMC y un monómero objeto, por ejemplo, ácido 2-(3,5-bis(clorocarbonil)fenoxi)acético como está representado por la Fórmula (XII) o ácido 3-(3,5-bis(clorocarbonil)fenil)propanoico como está representado por la Fórmula (XIII). El contenido de cloruro de acilo total de las soluciones orgánicas usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a un 0,13% p/v. La concentración del monómero objeto varió de 0 a un 0,019% p/v mientras que el contenido de cloruro de acilo fue solo aportado por TMC. Los números de muestra 1 a 4 corresponden a membranas que incluyen el monómero objeto

representado por la Fórmula (XII) y los números 5 a 8 corresponden a membrana que incluye el monómero objeto representado por la Fórmula (XIII).



- 5 Las membranas de poliamida de material compuesto se probaron como se describió anteriormente y se proporciona un resumen de los resultados a continuación en la Tabla 1. Como se demostró, las membranas que se produjeron usando los monómeros objeto demostraron mayor flujo en comparación con los controles.

Tabla 1:

N.º de muestra	Concen. de monómero objeto (%p/v)	Flujo promedio (GFD)	Pasaje de NaCl medio (%)	Desv. Est. (flujo medio)	Desv. Est. (pasaje de NaCl medio)
1	0	21,2	0,47%	0,17	0,01%
2	0,005	21,9	0,58%	0,17	0,03%
3	0,01	27,6	0,51%	0,22	0,03%
4	0,019	30,1	0,49%	0,24	0,04%
5	0	24,6	0,78%	0,32	0,05%
6	0,005	28,2	0,72%	0,51	0,05%
7	0,01	28,7	0,69%	0,37	0,12%
8	0,019	27,6	0,80%	1,48	0,06%

## REIVINDICACIONES

5 **1.** Un método para producir una membrana de poliamida de material compuesto que comprende un soporte poroso y una capa de poliamida de película fina, donde el método comprende la etapa de aplicar una solución polar que comprende un monómero de amina polifuncional y una solución no polar que comprende un monómero de haluro de acilo polifuncional en una superficie del soporte poroso y polimerizar, de manera interfacial, los monómeros para formar una capa de poliamida de película fina,

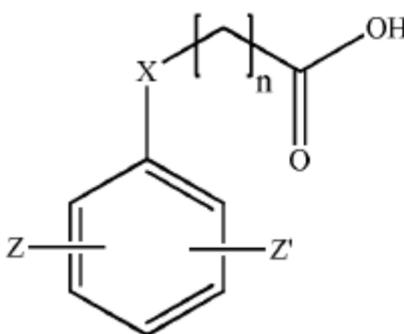
donde el método se caracteriza por incluir al menos una de las siguientes etapas:

10 i) llevar a cabo la polimerización interfacial en presencia de un monómero objeto, donde el monómero objeto se agrega a la solución no polar antes de la etapa de aplicación del recubrimiento de la solución no polar en el soporte poroso y la solución no polar comprende entre un 0,001 y un 0,1% en peso/volumen del monómero objeto; y/o

ii) aplicar el monómero objeto en la capa de poliamida de película fina, donde el monómero objeto se aplica separadamente en la superficie del soporte poroso antes, durante o después de la conclusión de la polimerización interfacial y la solución de recubrimiento es una solución no polar y comprende una concentración del monómero objeto entre un 0,5 y un 5% en peso/volumen,

15 donde el monómero objeto, que se distingue de los monómeros de amina y de acilo polifuncionales, está representado por la Fórmula (III):

Fórmula (III):

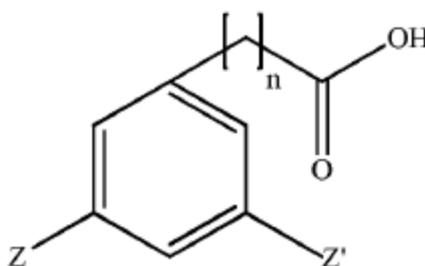


20 donde X se selecciona de: oxígeno, amino, amida, carbonilo, sulfonilo, o no está presente; n es un número entero entre 1 y 6; Z se selecciona de haluro de acilo y anhídrido; y Z' se selecciona de haluro de acilo, anhídrido, hidrógeno y ácido carboxílico.

**2.** El método de la reivindicación 1, donde X es oxígeno.

**3.** El método de la reivindicación 1, donde el monómero objeto está representado por la Fórmula (V):

Fórmula (V):



25 donde n es un número entero entre 1 y 6; Z se selecciona de haluro de acilo y anhídrido; Z' se selecciona de haluro de acilo, anhídrido, hidrógeno y ácido carboxílico.

**4.** El método de la reivindicación 1, donde Z y Z' son los dos grupos de haluro de acilo.