



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 161**

51 Int. Cl.:

B01D 71/66 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01972911 .0**

96 Fecha de presentación : **23.05.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1289637**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.03.2003**

54 Título: **Matrices de polisulfonamida.**

30 Prioridad: **23.05.2000 US 206494 P**
23.05.2000 US 206276 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.01.2011

73 Titular/es: **GE Osmonics, Inc.**
5951 Clearwater Drive
Minnetonka, Minnesota 55343-8995, US

72 Inventor/es: **Hodgins, Leonard, T.;**
Peschl, Jessica, A.;
Kurth, Christopher, J. y
Kloos, Steven, D.

74 Agente: **Peral Cerdá, David**

ES 2 350 161 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

Matrices de polisulfonamida.

5 **Antecedentes de la invención**

Las membranas semipermeables desempeñan un papel importante en la tecnología de procesamiento industrial y otras aplicaciones comerciales y de consumo. Ejemplos de sus aplicaciones incluyen, entre otras, biosensores, membranas de transporte, membranas de administración de fármacos, dispositivos de purificación de agua, catalizadores soportados, incluyendo catalizadores enzimáticos soportados, y sistemas de separación selectiva para líquidos acuosos y orgánicos que portan componentes disueltos o suspendidos.

Generalmente, las membranas semipermeables funcionan como dispositivos de separación permitiendo que ciertos componentes de una disolución o dispersión líquida de disolvente y uno o más solutos pasen a través de la membrana mientras que retienen otros componentes en la disolución o dispersión. Los componentes que pasan o se transmiten a través de la membrana se denominan habitualmente permeado. Estos componentes pueden incluir el disolvente de la disolución o dispersión solo o en combinación con uno o más de los solutos de la disolución o dispersión. Los componentes retenidos por la membrana se denominan habitualmente retenido. Estos componentes pueden incluir cualquiera o ambos del disolvente de la disolución o dispersión y uno o más de los solutos de la disolución o dispersión. Cualquiera o ambos del permeado y el retenido pueden proporcionar el producto deseado.

La industria ha clasificado, por conveniencia, estas membranas semipermeables como membranas de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, u ósmosis inversa. Estas categorías no tienen definiciones rígidas. La mayoría de las definiciones disponibles en la industria disponen las membranas según las propiedades y la función. Por ejemplo, las membranas de microfiltración y ultrafiltración se definen con frecuencia por sus tamaños de poro. Normalmente, estas membranas contienen poros de tamaños reconocibles de desde 0,1 hasta 10 micras y de 1 nm a 0,1 micras respectivamente. Las membranas de nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO), en cambio, se considera lo más a menudo que no contienen poros reconocibles. Se cree, más bien, que las membranas de NF y de RO transmiten el permeado líquido a través de espacios vacíos en la disposición molecular del material que constituye la capa de barrera de la membrana. Las membranas de NF se usan normalmente, por ejemplo, para fraccionar iones monovalentes a partir de iones divalentes o para fraccionar compuestos orgánicos pequeños a partir de otros compuestos orgánicos pequeños (monosacáridos a partir de disacáridos, por ejemplo) o sales a partir de compuestos orgánicos. Las membranas de RO retienen generalmente todos los componentes distintos a los líquidos que pasan tal como agua, con ciertas excepciones tales como HF débilmente ionizante, que tiende a permear con agua a través de membranas de RO. En ciertas circunstancias, las membranas de RO pueden usarse también para separar y/o fraccionar moléculas orgánicas pequeñas.

Las membranas de RO se encuentran a menudo en aplicaciones industriales que requieren la concentración de mezclas de sales inorgánicas, o la concentración de mezclas de moléculas orgánicas pequeñas muy similares. Las membranas de RO se usan en primer lugar para la desalinización o bien de aguas municipales o de pozos o bien de agua marina. Estas membranas se usan también normalmente en operaciones de recuperación tales como minería, recuperación de la disolución gastada del procesamiento industrial y aplicaciones industriales en general. Las membranas de RO funcionan reteniendo el soluto de la disolución, tal como moléculas o sales disueltas, y permitiendo que el disolvente de la disolución, tal como agua, pase a través de la membrana. Los sistemas de RO comerciales retienen normalmente más del 99% de la mayor parte de los iones disueltos en un disolvente tal como agua.

En cambio, las membranas de NF se encuentran a menudo en aplicaciones industriales que requieren la separación de un compuesto pequeño de otro. Por ejemplo, las membranas de NF se usan en primer lugar para la separación de sales alcalinas de sales alcalinotérreas tal como la separación de mezclas de cloruros de sodio y de magnesio. Algunas membranas de NF funcionan reteniendo los iones con carga doble mientras que permiten que pasen los iones con carga sencilla (con sus respectivos aniones) con el disolvente.

Las membranas de RO y NF se caracterizan normalmente por dos parámetros: flujo de permeado y capacidad de retención. El parámetro de flujo indica el índice de flujo permeado por área unitaria de membrana. La capacidad de retención indica la capacidad de la membrana para retener un porcentaje de un cierto compuesto disuelto en el disolvente mientras que trasmite el resto de ese compuesto con el disolvente. La capacidad de retención se determina habitualmente según una condición de retención convencional.

Las membranas de RO y NF funcionan normalmente con un gradiente de presión apropiado con el fin de llevar a cabo las separaciones deseadas. Cuando funciona para separar, el proceso de filtración que usa una membrana RO o NF supera la presión osmótica que resulta de la concentración diferencial de sales en los lados opuestos de la membrana. En una situación no presurizada, la presión osmótica provocaría que el disolvente en el lado con la concentración de sal inferior pase al lado que tiene la concentración de sal superior. Por tanto, debe aplicarse presión a la disolución que está separándose con el fin de superar esta presión osmótica y provocar un flujo razonable de permeado de disolvente. Las membranas de RO muestran normalmente tasas de flujo, o flujos, satisfactorios a presiones razonables. Actualmente, los sistemas de RO comerciales típicos tienen flujos del orden de 15 a 50 lmh (litros por m² por hora) a aproximadamente de 7 a 30 atmósferas de presión, dependiendo de la aplicación. Los sistemas de RO domésticos funcionan normalmente a presiones inferiores (1-6 atmósferas dependiendo de la presión de la línea) y flujos inferiores

ES 2 350 161 T3

(de 5 a 35 l/mh). La desalinización de agua marina se realiza normalmente a presiones superiores (de 40 atm a 80 atm) y flujos en el intervalo de 10 l/mh a 30 l/mh. Las membranas de RO tienen también características ventajosas de retención de sal. Por ejemplo, para purificar agua marina, una membrana de RO tendrá normalmente un valor de retención de sal de al menos el 98,5 por ciento y preferiblemente el 99 por ciento o más, de manera que la capacidad de retención de iones total para el tratamiento de agua marina con RO comercial estará normalmente en exceso del 99,5%.

La mayoría de las membranas semipermeables que funcionan como membranas de RO y de NF son membranas de acetato de celulosa y policarboxamida (a continuación en el presente documento poliamida) así como de polisulfona sulfonada y otras membranas para NF solamente. Las membranas de poliamida se construyen con a menudo como membranas compuestas que tienen la película fina de poliamida formada como un recubrimiento o capa en la parte superior de una membrana microporosa de polisulfona de soporte. Normalmente, la membrana de RO o de NF se forma mediante polimerización interfacial o mediante deposición por inversión de fases. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 3.744.642 concedida a Scala describe un procedimiento de membrana interfacial para la preparación de una membrana de RO o de NF. Patentes estadounidenses adicionales que dan a conocer membranas de poliamida y polisulfonamida incluyen las patentes estadounidenses n.º 4.277.344; 4.761.234; 4.765.897; 4.950.404; 4.983.291; 5.658.460; 5.627.217; y 5.693.227.

Se describen varias características en éstas y otras patentes estadounidenses pertenecientes a membranas semipermeables como factores para el funcionamiento ventajoso de membranas de RO y de NF. Estas características incluyen alta durabilidad, resistencia a la compresión, resistencia a la degradación por pH o temperatura extremos, resistencia al ataque microbiano y estabilidad hacia constituyentes potencialmente corrosivos u oxidantes en el agua de alimentación tal como cloro. Aunque las membranas de poliamida tipificadas por la patente estadounidense n.º 4.277.344 se usan ampliamente, especialmente en operaciones de desalinización para purificar agua, estas membranas son susceptibles a ataque corrosivo, así como también a degradación por temperatura y pH bajos. Además, el taponamiento microbiano de la membrana puede provocar la pérdida de características de flujo y/o retención. No obstante, las membranas de poliamida actuales alcanzan sustancialmente los objetivos de espesor mínimo y estar libre sustancialmente de defectos o imperfecciones, permitiendo un uso comercial extendido.

Estos dos objetivos de espesor mínimo y estar libre de defectos, sin embargo, no son compatibles del todo. Conforme disminuye el espesor de la película o membrana polimérica, aumenta significativamente la probabilidad de agujeros defectuosos o espacios vacíos en la estructura de la película. Los agujeros defectuosos o espacios vacíos dan como resultado una pérdida significativa de retención de solutos.

Las membranas de polisulfonamida proporcionan varias ventajas posibles con respecto a las membranas de poliamida. Aunque se han notificado membranas de polisulfonamida, no tienen aplicación comercial apreciable. Generalmente, tienen escasas tasas de flujo y bajas capacidades de retención de solutos. Por ejemplo, B. J. Trushinski, J. M. Dickson, R. F. Childs y B. E. McCarry han descrito investigaciones de membranas de polisulfonamida y sus modificaciones en el curso de intentos para lograr un flujo superior y mejores capacidades de retención. Trushinski, Dickson, Childs y McCarry notifican estos intentos en el *Journal of Membrane Science* 143, 181 (1998); *Journal of Applied Polymer Science*, 48, 187 (1993); *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 1233 (1994); y *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 2381 (1997). Trushinski, Dickson, Childs y McCarry, sin embargo, no han podido lograr las propiedades funcionales de las membranas de poliamida utilizando polisulfonamidas. Se cree que esas propiedades funcionales permiten al menos en parte el logro de los umbrales de rendimiento típico que habilitan a una membrana para su uso práctico.

El documento US4784736 describe la preparación de una clase de membranas de película fina mediante polimerización interfacial. Estas membranas incorporan como parte de su estructura polimérica la funcionalidad de precursores monoméricos u oligoméricos. Las realizaciones específicas incluyen derivados de porfirina y ftalocianina que son fotoquímica o electroquímicamente activos, así como membranas químicamente asimétricas.

El documento EP369713 describe películas ultrafinas polimerizadas de manera interfacial que contienen grupos funcionales complejantes de oxígeno, tanto con como sin soportes. Se dan a conocer diversas aplicaciones, incluyendo membranas selectivas y sorbentes.

El documento *J Appl. Polym Sci*, 48(1993) del 20 de abril, n.º 2 NY, EE.UU. describe membranas compuestas de película fina modificadas fotoquímicamente de cloruro de 3-diazo-4-oxo-3,4-dihidro-1,6-naftalenodisulfonilo y cloruro de naftaleno-1,3,6-trisulfonilo con 1,6-hexanodiamina.

Por lo tanto existe una necesidad de membranas de polisulfonamida que presenten capacidades de flujo y retención como las de las membranas de poliamida. Además, existe una necesidad de desarrollar membranas semipermeables tales como membranas de RO y de NF que sean estables frente a condiciones ácidas fuertes y/o estables frente a condiciones oxidantes. Hay una necesidad adicional de desarrollar membranas semipermeables que sean útiles en aplicaciones industriales pesadas, corrosivas incluyendo minería de minerales, desalinización industrial, purificación de desechos industriales, reciclaje industrial y residencial y recuperación de solutos.

Sumario de la invención

Esas necesidades se satisfacen mediante la presente invención, la cual proporciona una matriz de polímero de sulfonamida, que, cuando está configurada como una membrana semipermeable, presenta flujo mejorado, propiedades de retención mejoradas y/o estabilidad mejorada. La invención proporciona también un procedimiento para preparar una matriz de polímero de sulfonamida de la invención.

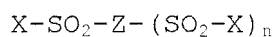
Más específicamente, la presente invención se refiere a una membrana compuesta que incluye una matriz de polímero de sulfonamida; y a un procedimiento para preparar una membrana compuesta de la invención.

La matriz de polímero de sulfonamida está compuesta por residuos de compuestos de sulfonilo que tienen al menos dos restos sulfonilo y residuos de compuesto de amina que tienen al menos dos restos amina, en la que los restos sulfonilo y amina forman al menos algún grupo sulfonamida (-SO₂-N(R)-). Preferiblemente, el residuo de compuesto de amina que tiene al menos dos restos amina no es polietilenimina que tiene un peso molecular mayor de o igual a 600 daltons. Más preferiblemente, el residuo de compuesto de amina que tiene al menos dos restos amina no es polietilenimina que tiene un peso molecular mayor de o igual a 500 daltons. Incluso más preferiblemente, el residuo de compuesto de amina que tiene al menos dos restos amina no es polietilenimina que tiene un peso molecular mayor de o igual a 400 daltons.

El polímero de sulfonamida contiene al menos algunos enlaces sulfonamida en la estructura principal de las moléculas de polímero (polímero-SO₂-N(R)-polímero). Pueden estar presentes también opcionalmente en la estructura otros enlaces funcionales y/o no funcionales (es decir, enlaces opcionales) tales como enlaces amida, éster, éter, amina, uretano, urea, sulfona, carbonato y sigma carbono-carbono derivados de olefinas. Enlaces de la estructura principal preferibles son enlaces de sulfonamida, que contienen también opcionalmente enlaces amida, amina, carbono-carbono, éter y/o sulfona. De manera especialmente preferible, una estructura principal de enlaces sulfonamida con uno o más de los enlaces opcionales es estable a condiciones de pH bajo. Además, la cantidad de enlaces opcionales es preferiblemente de no más de aproximadamente el 50 por ciento, el 30 por ciento o el 10 por ciento y más preferiblemente, de no más de aproximadamente el 5 por ciento del número de enlaces de sulfonamida presentes en la estructura principal de polímero de sulfonamida.

Preferiblemente, la matriz de sulfonamida puede estar al menos parcialmente reticulada. Preferiblemente, se logra la reticulación a través de la inclusión de al menos alguno de los residuos de compuesto de sulfonilo y/o los residuos de compuesto de amina como residuos que tienen tres o más grupos. Preferiblemente, los residuos de compuesto de sulfonilo incluyen alguna parte de compuesto con al menos tres grupos sulfonilo y/o grupos amina de modo que las cadenas de polímero se reticulan. Preferiblemente, el polímero de sulfonamida de la matriz es un polímero interfacial. En una realización preferida adicional de la matriz de sulfonamida, la matriz está libre de polímero derivado de un látex acuoso de polímero de sulfonamida. Adicionalmente, la matriz está preferiblemente libre de polímero de sulfonamida derivado de una polialquilamina (por ejemplo, polietilenamina). En otra realización preferida, la invención proporciona una matriz en la que el polímero en un lado de la matriz contiene al menos algunos grupos de ácido sulfónico y/o el polímero en el lado opuesto o en un lado de la matriz contiene al menos algunos grupos amina.

La matriz de polímero según la invención está formada preferiblemente al menos en parte por residuos de compuesto derivados de un compuesto de sulfonilo que tiene cualquier núcleo orgánico y al menos dos grupos sulfonilo activados. El compuesto de sulfonilo puede ser un polímero, un monómero, un oligómero, una molécula compleja u otro resto orgánico que tenga al menos dos grupos sulfonilo activados. Preferiblemente, este compuesto de sulfonilo tiene la fórmula I:

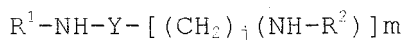


I

en la que Z puede ser cualquier núcleo orgánico que no reaccione con grupos sulfonilo activados o con grupos de amina primaria y X es cualquier grupo saliente apropiado para la creación de grupos sulfonilo activados. Un grupo sulfonilo activado es un grupo sulfonilo que reaccionará con un grupo amina primaria o secundaria para producir un grupo sulfonamida. Preferiblemente, Z es un núcleo orgánico de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, que puede contener opcionalmente átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno como sustituyentes o dentro de la propia estructura del núcleo. El núcleo orgánico puede ser preferiblemente alifático (es decir, alquilo o alquenilo o alquinilo lineal o ramificado), cicloalifático, arilo, arilalquilo, heteroalifático, heterocicloalifático, heteroarilo o heteroarilalquilo en el que el heteronúcleo contiene uno o más oxígenos, azufres o nitrógenos. El núcleo orgánico puede estar no sustituido o sustituido en el que los sustituyentes son de naturaleza polar, iónica o hidrófoba. Tales sustituyentes pueden incluir, pero no se limitan a, grupos halógeno, nitrilo, alquilo, alcoxilo, amida, éster, éter, amina, uretano, urea, carbonato y/o tioéter substituidos opcionalmente con grupos alifáticos de 1 a 6 carbonos. Tales sustituyentes pueden incluir también, pero no se limitan a, grupos halógeno, ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico y/o alifáticos de 1 a 12 carbonos, estando substituidos opcionalmente estos últimos grupos alifáticos por halógenos. El término "n" puede ser un número entero de 1 a 3. X puede ser halógeno, azida, un grupo sulfonoxilo mixto (que forma un anhídrido de sulfonilo activado) o similares.

ES 2 350 161 T3

La matriz de polímero de la invención puede estar formada también preferiblemente por residuos de compuesto de amina derivados de un compuesto de amina que tiene cualquier núcleo orgánico y al menos dos grupos amina primaria y/o secundaria. El compuesto de amina puede ser un polímero, un monómero, un oligómero, una molécula compleja o cualquier resto orgánico que tenga al menos dos grupos amina primaria y/o secundaria. Preferiblemente, el compuesto de amina tiene la fórmula II:



II

en la que R¹ y R² son independientemente hidrógeno o grupos alifáticos de 1 a 30 carbonos, Y es cualquier núcleo orgánico apropiado, preferiblemente de 1 a 30 carbonos y que contiene opcionalmente uno o más átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno. Preferiblemente, Y es un grupo alifático, arilo o arilalquilo de 1 a 30 carbonos o es un grupo heteroalifático, heteroarilo o heteroarilalquilo correspondiente que contiene uno o más átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno. La letra m es un número entero de 1 a 3 y j es cero o un número entero de 1 a aproximadamente 10.

Una matriz de polímero de sulfonamida especialmente preferida de la invención se forma a partir de una o más combinaciones de los siguientes residuos de compuesto: residuos de naftalenodisulfonilo de cualquier patrón de sustitución, residuos de naftalenotrisulfonilo de cualquier patrón de sustitución, residuos de bencenodisulfonilo de cualquier patrón de sustitución, residuos de bencenotrisulfonilo de cualquier patrón de sustitución, residuos de pirindisulfonilo de cualquier patrón de sustitución, diaminoalcanos alfa, omega de 1 a 10 carbonos, etilendiamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, tris(2-aminoetil)metano y tris-(2-aminoetil)amina, meta-xilenodiamina, 2-hidroxi-1,3-diaminopropano. Como un segundo desarrollo, la invención incluye una membrana de polisulfonamida. La invención incluye también una membrana compuesta que incluye una matriz de polímero de sulfonamida de la invención ubicada sobre al menos un lado de un material de soporte poroso o microporoso. El material de soporte poroso puede estar compuesto por cualquier material poroso adecuado incluyendo, pero sin limitarse a, papel, celulosa modificada, fibras de vidrio entretejidas, láminas porosas o tejidas de fibras poliméricas y otros materiales porosos de soporte hechos de polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrilo, éster de celulosa, poliolefina, poliéster, poliuretano, poliamida, policarbonato, poliéter y poliariéter cetonas incluyendo ejemplos tales como polipropileno, polibencenosulfona, poli(cloruro de vinilo) y fluoruro de polivinilideno. Se incluyen también cerámicas, incluyendo membranas cerámicas, vidrio y metales en configuraciones porosas. El material de soporte contiene normalmente poros que tienen tamaños que oscilan desde aproximadamente 0,001 micras hasta aproximadamente 1 micra. La membrana compuesta puede estar formada como láminas, tubos huecos, películas finas o dispositivos de filtración de membrana planos o en espiral. La dimensión del espesor del soporte oscila desde aproximadamente 1 micra hasta aproximadamente 500 micras (preferiblemente, de aproximadamente 1 micra a aproximadamente 250 micras), estando definido el límite superior por limitaciones prácticas.

La membrana de polisulfonamida de la invención tiene un valor A independiente y un valor de retención independiente que permite que funcione en un entorno práctico. Su valor A y valor de retención conducen a la membrana compuesta a los intervalos logrados por las membranas de poliamida. La membrana compuesta de polisulfonamida, como una membrana o bien de RO o bien de NF de la presente invención, tiene preferiblemente un valor A de permeabilidad de agua de al menos 2 ó 3 cuando el valor A es el único parámetro que está usándose para describir la membrana. Cuando se usa como una membrana de RO, la membrana compuesta de polisulfonamida de la presente invención tiene preferiblemente un valor de retención de NaCl de al menos 98 por ciento cuando el valor de retención es el único parámetro que está usándose para describir la membrana. En combinaciones de valor A y valor de retención, la membrana compuesta de polisulfonamida de la presente invención tiene un valor A de desde al menos aproximadamente 1 hasta al menos aproximadamente 20 y una retención de NaCl correspondiente de al menos aproximadamente el 99 por ciento hasta aproximadamente el 10 por ciento.

Cuando se usa como una membrana de NF para retener sulfato de magnesio y hacer que pase cloruro de sodio, los valores de retención con respecto a la separación de sales de sulfato de magnesio y cloruro de sodio suponen intervalos de desde al menos aproximadamente el 90 hasta al menos aproximadamente el 95 por ciento de retención de sulfato de magnesio con al menos del 50 a al menos aproximadamente el 75 por ciento de transmisión de cloruro de sodio. Para pruebas de separación de sulfato de magnesio y cloruro de magnesio, los valores de retención/transmisión son al menos de aproximadamente el 90 a al menos aproximadamente el 95 por ciento y al menos de aproximadamente el 30 a al menos aproximadamente el 60 por ciento respectivamente. Para pruebas de separación de sulfato de sodio y cloruro de magnesio, los valores de retención/transmisión oscilan desde al menos aproximadamente el 90 a al menos aproximadamente el 95 por ciento y de al menos aproximadamente el 30 por ciento a al menos aproximadamente el 60 por ciento respectivamente. Para pruebas de separación de sulfato de sodio, cloruro de sodio, los valores de retención/transmisión son al menos de aproximadamente el 90 a al menos aproximadamente el 95 por ciento y al menos de aproximadamente el 50 a al menos aproximadamente el 75 por ciento respectivamente.

Como un tercer desarrollo, la invención incluye una combinación de la membrana dispuesta en capas o recubierta sobre la superficie de cualquier sustrato incluyendo, pero sin limitarse a, una perla porosa, un material cromatográfico, superficies metálicas, un microdispositivo, un dispositivo médico, un catéter, un recubrimiento de CD, una oblea semiconductor, medios de impresión de imágenes digitales, una capa fotorresistente y similares.

ES 2 350 161 T3

Se describe también un procedimiento para preparar la matriz de polímero de sulfonamida. El procedimiento incluye la etapa de poner en contacto una primera fase que incluye un compuesto de amina que tiene al menos dos grupos amina que pueden formar enlaces sulfonamida, con una segunda fase que incluye un compuesto de sulfonilo que tiene al menos dos grupos sulfonilo que son que pueden formar enlaces sulfonamida.

La primera y segunda fases pueden ser miscibles o no miscibles entre sí. Si son miscibles, las dos fases pueden mezclarse al menos en algún grado, y preferiblemente en un grado significativo tras ponerse en contacto. Si no son miscibles, las dos fases pueden mezclarse al menos en algún grado o no pueden mezclarse en absoluto. Preferiblemente, estas fases son al menos substancialmente no miscibles entre sí y de manera especialmente preferible casi completamente no miscibles entre sí.

La primera y segunda fases pueden ser materiales de partida puros o pueden incluir uno o más disolventes.

El tiempo para la formación de la matriz resultante a partir del contacto de las fases es suficiente para generar la matriz como una barrera para la producción adicional de sulfonamida y es también normalmente corto. Tal como se explicó anteriormente, la rapidez con la que se forma la matriz influye en sus parámetros de espesor, densidad y defectos. Preferiblemente, el tiempo para la formación de la matriz varía hasta aproximadamente 800 segundos o hasta aproximadamente 480 segundos, o más preferiblemente hasta aproximadamente 240 segundos o aproximadamente 120 segundos. La velocidad de reacción entre el compuesto de sulfonilo y el compuesto de amina puede estimularse a través del uso de un catalizador, calor y/u otra técnica de aceleración de la reacción. Preferiblemente, la primera o segunda fase incluye un catalizador para la estimulación de la formación de enlaces sulfonamida. Preferiblemente, el catalizador es un nucleófilo de base de Lewis tal como un compuesto inorgánico u orgánico de nitrógeno, fósforo.

Se prefieren ciertas fórmulas poliméricas para la matriz de polímero de sulfonamida. Estas fórmulas implican el producto de reacción polimérico de un compuesto aromático o alifático que tiene al menos dos grupos sulfonilo activos y compuesto de amina que tiene al menos dos grupos primarios activos y también al menos un grupo amina secundaria o terciaria colocado entre los dos grupos amina primaria. La realización de membrana semipermeable de este desarrollo es especialmente útil en condiciones ácidas rigurosas ($\text{pH} \leq 3$).

Las membranas anteriores pueden usarse para la separación de una mezcla de fluidos en su permeado y retenido. La mezcla de fluidos puede contener una mezcla de sales inorgánicas, moléculas orgánicas pequeñas similares, sustancias de pH bajo y/o corrosivas u oxidantes. El permeado separado puede ser agua o líquido orgánico purificado. El retenido contendrá preferiblemente el soluto.

El funcionamiento de la membrana de polisulfonamida de la invención en condiciones rigurosas tales como, pero sin limitarse a, pH, temperatura extremos y/o condiciones oxidantes es una característica de la invención. La membrana de polisulfonamida de NF de la invención puede realizar la separación significativa de iones de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición como sales de disoluciones de alimentación que son ácidas y/o contienen materiales corrosivos. La membrana de polisulfonamida de NF de la invención puede retener ciertos iones metálicos como sales inorgánicas mientras que permite que pase el medio acuoso neutro, ácido o básico. Adicionalmente, las membranas de la invención pueden separar componentes y/o separar el disolvente de componentes sólidos disueltos de disoluciones de alimentación tales como las que pueden proceder de la industria de separación de minerales, la industria de pinturas y recubrimientos, la industria alimentaria y cosmética, la industria de metales y de fabricación y la industria de plásticos así como otras. Preferiblemente, las membranas de polisulfonamida de la invención continuarán realizando una separación significativa de una disolución de alimentación aún cuando la disolución de alimentación contenga ácidos fuertes tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico y similares.

La membrana de la invención puede incorporarse en un aparato o dispositivo para la separación de solutos de una disolución de alimentación.

La membrana puede usarse como un promotor adhesivo, un lubricante superficial, un recubrimiento químicamente resistente o un material fotorresistente.

Se prefiere una matriz de polímero de sulfonamida que comprende residuos de 1,3,5-bencenotrisulfonilo y residuos de alquildiamina en la que algunos de los residuos de 1,3,5-bencenotrisulfonilo y residuos de alquildiamina forman grupos sulfonamida en la estructura principal de polímero, tiene un nivel de estabilidad inesperado y ventajosamente alto hacia las condiciones oxidantes. Una matriz de polímero de sulfonamida preferida comprende residuos de 1,3,5-bencenotrisulfonilo y residuos de alquildiamina, en la que algunos de los residuos de 1,3,5-bencenotrisulfonilo y residuos de alquildiamina forman grupos sulfonamida en la estructura principal de polímero. La alquildiamina puede ser, preferiblemente, un compuesto de fórmula II: $\text{R}^1\text{-NH-Y-}[(\text{CH}_2)_j(\text{NH-R}^2)]_m$; en la que Y es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; cada R^1 y R^2 es hidrógeno; m es 1; y j es cero. Preferiblemente, Y es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$; y más preferiblemente, Y es alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{16}$. Lo más preferible, la alquildiamina es etanodiamina.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, se aplican las siguientes definiciones.

ES 2 350 161 T3

El término “matriz” significa una disposición regular, irregular y/o al azar de moléculas de polímero. Las moléculas pueden estar reticuladas o no. En una escala tal como la que se obtendría a partir de MEB, rayos X o FTNMR, la disposición molecular puede mostrar una configuración física en tres dimensiones como la de redes, mallas, retículas, armazones, andamiajes, redes tridimensionales o marañas tridimensionales de moléculas. Habitualmente, la matriz no es autoportante y se construye lo más a menudo como un recubrimiento o capa sobre un material de soporte. La matriz de polímero de sulfonamida tiene un espesor promedio de desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 600 nm, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 400 nm. En la práctica habitual, la matriz está configurada macroscópicamente como una lámina o película ultrafina. Más preferiblemente, la matriz tiene un espesor promedio de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 nm, o desde aproximadamente 15 nm hasta aproximadamente 100 nm, o desde aproximadamente 25 nm hasta aproximadamente 90 nm.

El término “membrana” significa una matriz semipermeable.

El término “membrana compuesta” significa un material compuesto de una matriz dispuesta en capas o recubierta sobre al menos un lado de un material de soporte poroso.

El término “material de soporte” significa cualquier sustrato sobre el que puede aplicarse la matriz. El sustrato puede ser poroso o no poroso. Se incluyen membranas semipermeables especialmente de la clase de micro- y ultrafiltración, metal, cerámica, material textil, plástico, madera, mampostería materiales de construcción, componentes electrónicos, componentes médicos, materiales de filtración así como otros.

El término “estable”, cuando se usa para caracterizar una membrana en ácido, significa que substancialmente toda la membrana permanece intacta detrás la exposición a una disolución de ácido sulfúrico al 20% aproximadamente durante 1 día a 90°C o 30 días a 40°C, preferiblemente de manera muy sustancial toda la membrana permanece intacta en estas condiciones y de manera especialmente preferible esencialmente toda la membrana permanece intacta en estas condiciones. En este contexto de tratamiento con ácido, las expresiones “substancialmente toda, de manera muy sustancial toda y esencialmente toda” significan respectivamente que la membrana mantiene al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 99% de sus enlaces sulfonamina azufre-nitrógeno tras haberse expuesto a estas condiciones. Además, mantener al menos substancialmente todos los enlaces sulfonamida azufre-nitrógeno de en ciertas situaciones de la membrana incluye una mejora de los valores de permeación y retención originales de la membrana de manera que los valores de permeación y retención tras la prueba pueden ser mejores que los valores originales.

El término “poliamida” significa un polímero que tiene una estructura principal de grupos carboxamida de repetición todos de la misma disposición (-CONH-) o de disposición inversa alterna (-CONH-R-NHCO-). El término no incluye polímeros que tienen grupos sulfonamida en la estructura principal (polímero-SO₂-N-polímero).

La expresión “ácido sulfúrico al 20%” significa una disolución de agua desionizada y ácido sulfúrico al 20% en peso.

La expresión “espesor promedio” es la dimensión de la sección transversal de la matriz promedio. Significa la distancia promedio en sección transversal de un lado de la matriz al lado opuesto de la matriz. Puesto que la matriz tiene superficies que son al menos en algún grado uniformes, el espesor promedio es la distancia promedio obtenida midiendo la distancia de sección transversal entre los lados de la matriz. Pueden usarse técnicas tales como análisis con haz de iones, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), y microscopía electrónica de barrido (MEB) para medir esta dimensión. Debido a que la dimensión de sección transversal habitualmente no es precisamente la misma en todos los puntos de la matriz, se usa normalmente un promedio como medición apropiada. La técnica preferida para medir esta dimensión es MEB.

El término “permeación” significa la transmisión de un material a través de una membrana.

La expresión “valor A” en el contexto de la presente invención representa la permeabilidad al agua de una membrana y se representa mediante los centímetros cúbicos de agua permeada con respecto a los centímetros cuadrados de área de membrana por los segundos a la presión medida en atmósferas. Un valor A de 1 es esencialmente 10⁻⁵ cm³ de permeado sobre el multiplicando de 1 centímetro cuadrado de área de membrana por 1 segundo de funcionamiento a una presión de impulsión neta de una atmósfera. En el contexto de la presente invención, los valores A facilitados en el presente documento tienen la siguiente designación unitaria: 10⁻⁵ cm³/(cm².seg.atm.) o 10⁻⁵ cm³/(seg.atm) a 25°C.

$$A = \text{volumen de permeado}/(\text{área de membrana} \cdot \text{tiempo} \cdot \text{presión de impulsión neta}).$$

La expresión “valor de recuperación” significa la razón de flujo de fluido permeado con respecto a flujo de fluido de alimentación, expresado como un porcentaje. Debe observarse que en la mayoría de las circunstancias el flujo está directamente relacionado con la presión transmembrana aplicada, es decir, una membrana puede proporcionar un flujo específico de permeado a una presión dada. Este flujo se da a menudo en unidades de lmh.

La expresión “presión de impulsión neta” es igual a la presión transmembrana promedio menos la diferencia de presión osmótica de permeado-alimentación.

ES 2 350 161 T3

La expresión “valor de transmisión” significa la concentración de soluto en el permeado dividida entre el promedio de la concentración de soluto en la alimentación y en el concentrado, expresada como un porcentaje [es decir, valor de transmisión = permeado/((alimentación + concentrado)/2), expresado como un porcentaje]. El concentrado es el fluido que fluye completamente más allá, pero no a través, de la membrana. La expresión “valor de retención” significa, en el contexto de la presente invención, el 100% menos el valor de transmisión. El término “pasaje” o “% de paso” es equivalente al valor de transmisión. A menos que se indique lo contrario, los valores de retención y de transmisión se logran haciendo pasar una disolución de 1800 a 2000 ppm del soluto especificado en agua DI a un pH de 6,5 a 7,5, a 24-26 grados C, a una presión transmembrana de 221-229 psi, a un valor de recuperación de menos del 2%, a un número de Reynolds de al menos 2000 a través de la membrana y recogiendo muestras de permeado para el análisis de la permeación entre la primera y la segunda hora de la prueba. La expresión “valor de recuperación” significa, en el contexto de la presente invención, la razón de flujo de fluido permeado con respecto a flujo de fluido de alimentación, expresada como un porcentaje.

El término “alifático” o “grupo alifático” se conoce en la técnica e incluye cadenas de carbono ramificadas o no ramificadas que están completamente saturadas o que comprenden una o más (por ejemplo, 1, 2, 3 ó 4) dobles o triples enlaces en la cadena. Normalmente, las cadenas comprenden desde 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Preferiblemente, las cadenas comprenden desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono y más preferiblemente desde 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono. Los ejemplos representativos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, pentilo, hexilo, propenilo, butenilo, pentenilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexadienilo y similares.

El término “cicloalifático” o “grupo cicloalifático” se conoce en la técnica e incluye hidrocarburos monocíclicos y policíclicos que están completamente saturados o que comprenden una o más (por ejemplo, 1, 2, 3 ó 4) dobles o triples enlaces en el(los) anillo(s). Tales grupos comprenden desde 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Preferiblemente, desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono y más preferiblemente desde 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono. Los ejemplos representativos incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, ciclohexenilo y similares.

El término “arilo” indica un radical fenilo o un radical carbocíclico bicíclico orto-condensado que tiene aproximadamente de nueve a diez átomos de anillo en los que al menos un anillo es aromático. Los ejemplos representativos incluyen fenilo, indenilo, naftilo y similares.

El término “heteroarilo” indica un grupo unido por medio de un carbono del anillo de un anillo aromático monocíclico que contiene cinco o seis átomos de anillo que consisten en carbono y de uno a cuatro heteroátomos seleccionados cada uno del grupo que consiste en oxígeno que no procede de peróxido, azufre y N(X) en el que X está ausente o es H, O, alquilo (C₁-C₄), fenilo o bencilo, así como un radical de un heterociclo bicíclico orto-condensado de aproximadamente ocho a diez átomos de anillo derivado del mismo, particularmente un derivado de benceno o uno derivado condensando un dirradical propileno, trimetileno o tetrametileno con el mismo. Los ejemplos representativos incluyen furilo, imidazolilo, triazolilo, triazinilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, pirazolilo, pirrolilo, pirazinilo, tetrazolilo, piridilo, (o su N-óxido), tiendo, pirimidinilo (o su N-óxido), indolilo, isoquinolilo (o su N-óxido), quinolilo (o su N-óxido) y similares.

El término “heteroalifático” o “grupo heteroalifático” se conoce en la técnica e incluye cadenas de carbono ramificadas o no ramificadas en el que la cadena está interrumpida con uno o más (por ejemplo 1, 2, 3 ó 4) átomos de oxígeno que no procede de peróxido, azufre o nitrógeno. Normalmente, las cadenas comprenden desde 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono y desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 heteroátomos. Preferiblemente, las cadenas comprenden desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono y desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 heteroátomos; y más preferiblemente, desde 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono y desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 5 heteroátomos. Los ejemplos representativos incluyen 2-metoxietilo, 3-metoxipropilo y similares.

El término “heterocicloalifático” o “grupo heterocicloalifático” se conoce en la técnica e incluye heterociclos monocíclicos y policíclicos que están completamente saturados o que comprenden uno o más (por ejemplo 1, 2, 3 ó 4) dobles enlaces en el anillo, y que comprenden uno o más (por ejemplo 1, 2, 3 ó 4) átomos de oxígeno que no procede de peróxido, azufre o nitrógeno en uno o más anillos. Normalmente, los anillos comprenden desde 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono y desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 heteroátomos. Preferiblemente, las cadenas comprenden desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono y desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 heteroátomos; y más preferiblemente, desde 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono y desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 5 heteroátomos. Los ejemplos representativos incluyen tetrahydrofuranilo, tetrahidrotiofenilo, pirrolidinilo, piperidinilo, morfolinilo y dihidropiranilo y tiomorfolinilo y similares.

Descripción detallada de la invención

La presente invención representa un avance significativo en el desarrollo de tecnología de membranas global y específicamente en el campo de membranas de polisulfonamida. Las membranas de polisulfonamida típicas, conocidas tienen bajas capacidades de retención de cloruro de sodio y flujo de agua. No pueden funcionar de manera comparable a la de las membranas comerciales de poliamida de RO y NF. Las membranas de la presente invención, sin embargo, presentan propiedades de durabilidad y funcionamiento y mejoradas.

ES 2 350 161 T3

La matriz de polímero de sulfonamida de la presente invención puede tener varias funciones diferentes dependiendo de su composición, su proceso de preparación y el material de soporte con el que se combina. Tales combinaciones pueden actuar como membranas semipermeables, lubricantes, materiales bioactivos, membranas de unión, depósitos de fármacos, materiales fotorresistentes, catéteres, materiales cromatográficos, obleas semiconductoras así como otros.

5 En la combinación como membrana semipermeable, la matriz puede proporcionar propiedades de nanofiltración y ósmosis inversa dependiendo del diseño de la matriz. Adicionalmente, las moléculas de polímero que constituyen la matriz pueden formarse en recubrimientos microporosos o ultraporosos que pueden funcionar como membranas de microfiltración o ultrafiltración. Tales recubrimientos pueden combinarse con materiales de soporte apropiados o pueden ser simplemente una piel sobre un núcleo de la misma configuración molecular (es decir, una membrana asimétrica).

10 La matriz de polímero de sulfonamida en combinación con un material de soporte según la invención funciona como membrana compuesta semipermeable. Debido a su carácter extremadamente fino, la matriz de polímero de la presente invención se forma lo más a menudo como un material compuesto sobre un material de soporte poroso o microporoso cuando se usa en una de sus formas preferidas para nanofiltración u ósmosis inversa. La membrana compuesta de la invención tiene un alto flujo y una alta capacidad para rechazar sales inorgánicas en comparación con materiales de sulfonamida conocidos. Adicionalmente, la membrana compuesta de la invención puede funcionar en condiciones rigurosas tales como ácido fuerte (por ejemplo $\text{pH} \leq$ aproximadamente 3, 2 ó 1) y condiciones altamente corrosivas.

20 La matriz de polímero de sulfonamida de la invención tiene un espesor promedio que oscila desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 600 nm, preferiblemente desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 400 nm. Más preferiblemente, la matriz de polímero tiene un espesor promedio de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 200 nm, especialmente más preferiblemente de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 150 nm, lo más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 100 nm, y especialmente lo más preferiblemente de aproximadamente 15-20 nm a aproximadamente 70-90 nm.

25 En otra realización preferida, la matriz de polímero de sulfonamida de la invención tiene un espesor promedio que oscila desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 100 nm, preferiblemente desde aproximadamente 15 nm hasta aproximadamente 100 nm; y, más preferiblemente, desde aproximadamente 25 nm hasta aproximadamente 90 nm.

30 La matriz de polímero de sulfonamida de la invención tiene preferiblemente una densidad que permite alta permeación y flujo permitiendo sin embargo una retención significativa cuando la matriz está configurada como una membrana semipermeable. La matriz de la invención puede tener una densidad de desde aproximadamente 0,25 g/cc hasta aproximadamente 4,0 g/cc, preferiblemente desde aproximadamente 0,3 g/cc hasta aproximadamente 3 g/cc, más preferiblemente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 2,0 g/cc, especialmente más preferiblemente de aproximadamente 0,7 g/cc a aproximadamente 1,7 g/cc, lo más preferiblemente una densidad de desde aproximadamente 0,8 hasta aproximadamente 1,6 g/cc. La razón de masa con respecto a área de la matriz de polímero con respecto al área de membrana final puede ser de desde aproximadamente 10 hasta 400 mg por metro cuadrado, preferiblemente desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 200 mg por metro cuadrado, más preferiblemente desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 150 mg por metro cuadrado o más preferiblemente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 150 mg por metro cuadrado, lo más preferiblemente desde aproximadamente 40 hasta aproximadamente 100 mg por metro cuadrado.

45 La matriz de polímero de sulfonamida de la invención tiene normalmente defectos de no más de aproximadamente el 10 por ciento de su volumen, preferiblemente no más del 5 por ciento, de manera especialmente preferible no más del 2 por ciento y lo más especialmente no más de aproximadamente 1 por ciento. En particular, una matriz preferida según la invención preferiblemente está libre substancialmente, más preferiblemente muy substancialmente libre y lo más preferiblemente libre de defectos esencialmente.

50 El polímero de sulfonamida es el producto de reacción de uno o más compuestos de sulfonilo que tienen al menos dos grupos sulfonilo activos y uno o más compuestos de amina que tienen al menos dos grupos amina activos. Los compuestos de sulfonilo y de amina pueden ser monómeros, polímeros, oligómeros, bloques de construcción, moléculas de condensación, unidades reactivas, moléculas complejas u otros restos orgánicos que tienen los grupos sulfonilo o grupos amina activos respectivamente. Estas descripciones tienen definiciones solapantes que pueden determinarse a partir de textos de química orgánica generales tales como "Organic Chemistry" 6^a o 7^a por R. Morrison y R. Boyd, Allyn & Bacon Pub.; o "Advanced Organic Chemistry", 4^a ed. por J. March, Wiley Interscience, así como también en "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", 11^a ed.; Sax y Lewis, Ban Nostran. Por ejemplo, los oligómeros pueden ser unidades de repetición unidas mediante grupos de condensación u otros grupos que se unirán entre sí incluyendo, pero sin limitarse a, éter, amina y otros grupos tratados anteriormente.

60 En particular, el compuesto de sulfonilo y el compuesto de amina pueden basarse en cualquier núcleo orgánico no sustituido o sustituido. El núcleo orgánico puede contener opcionalmente heteroátomos y preferiblemente contiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. Preferiblemente, la matriz de polímero de sulfonamida puede estar al menos parcialmente reticulada. Preferiblemente, la reticulación se logra a través del uso de al menos algún compuesto de sulfonilo y/o compuesto de amina con tres o más grupos sulfonilo o amina activos respectivamente. La reticulación puede proporcionarse también mediante moléculas pequeñas que reaccionarán con grupos amina o ácido sulfónico. Tales moléculas pequeñas incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos, poliepoxis, poliésteres activados y similares.

ES 2 350 161 T3

Aunque no se pretende que sea una limitación de la invención, se cree que cuando está configurada como una membrana semipermeable, la matriz de sulfonamida de la invención presenta propiedades superiores de flujo y retención como resultado de su carácter ultrafino, su densidad o masa por unidad de área y por estar libre sustancialmente de defectos. Se cree que la formación rápida de la matriz, así como también la aplicación de calor durante la formación de la matriz, contribuye al desarrollo de estas propiedades. Se cree también que un bajo grado de aspereza proporciona menor propensión al taponamiento de la membrana.

Tal como se explica más adelante, un procedimiento para la preparación de la matriz de polímero de sulfonamida implica una polimerización interfacial de los compuestos. Se cree que una polimerización interfacial rápida de los compuestos contribuye a la formación de la matriz de polímero de sulfonamida que tiene los atributos deseables precedentes. Una teoría sobre el mecanismo de polimerización interfacial es que se cree que existe uno o más minivolumenes del medio de reacción o zonas de reacción adyacentes a la interfase de dos fases de los medios de reacción y se cree que es/son la(s) ubicación(es) en la(s) que tiene lugar la reacción de polimerización. A medida que avanza la reacción, se forma una matriz y se cree que se limita la difusión de compuesto adicional a la zona o zonas de reacción mediante la matriz de polímero recientemente formada. Se cree que si la reacción entre los dos compuestos en esta zona de reacción se produce a una velocidad rápida, la zona o zonas serán pequeñas y la matriz resultante será fina y densa. Se cree que si la reacción del compuesto es lenta, la formación de la matriz es lenta y una mayor parte de compuesto sin reaccionar puede difundir desde una fase hasta un volumen significativo de la fase opuesta con el resultado de una zona o zonas de reacción mayor(es). Se cree que una matriz de polímero más gruesa que tiene un mayor grado de espacios vacíos o defectos es el resultado de tales zonas de reacción más grandes. Además, se cree que si se forma un defecto en la matriz, por ejemplo, como resultado de la formación de espacios vacíos, o una perturbación de la matriz, se cree que el compuesto puede difundir a través del defecto y reaccionar para llenarlo. Si la reacción es lenta, el compuesto puede difundir fuera del defecto y hasta una parte significativa de la fase opuesta, conduciendo a una zona de reacción grande y una matriz correspondientemente más gruesa.

Se cree que una velocidad rápida de reacción del compuesto con relación a la velocidad de difusión del compuesto sin reaccionar produce zonas de reacción pequeñas. Además, se cree que una barrera polimérica que evita el contacto y la reacción del compuesto adicional se desarrolla rápidamente en la construcción de la zona pequeña. Se cree que el logro de tal barrera para la difusión del compuesto en un plazo de tiempo que oscila hasta aproximadamente 800 segundos (preferiblemente aproximadamente 480 segundos) es suficiente para producir la matriz ultrafina, altamente densa según la invención. Se cree que esta interacción tiempo-barrera proporciona el alto flujo y la alta capacidad de retención de la matriz de polímero resultante. Aunque esta teoría de producción de la matriz puede explicar el carácter de la matriz, otras teorías pueden llegar también a una explicación similar.

A pesar de estas teorías para la producción de la matriz, se ha encontrado que la estimulación de una rápida velocidad de reacción entre el compuesto de sulfonilo y el compuesto de amina en un procedimiento interfacial proporciona una matriz de polímero ultrafina, densa según la invención. Generalmente, la técnica interfacial se conoce en la técnica tal como para la preparación de materiales de nailon y para la preparación de membranas tal como se describe en las patentes estadounidenses n.º 4.277.344; 4.761.234; 4.765.897; 4.950.404; 4.983.291; 5.658.460; 5.627.217; y 5.693.227. Un procedimiento interfacial típico para la formación lenta de la membrana compuesta de polisulfonamida sigue los procedimientos descritos en las patentes estadounidenses n.º 3.744.642 y 5.693.227. Estos procedimientos están alterados según la presente invención para lograr la preparación de la matriz de sulfonamida de la invención.

Según el procedimiento de la invención, una primera fase que contiene un compuesto de sulfonilo que tiene al menos dos grupos sulfonilo activos se pone en contacto de manera reactiva con una segunda fase que contiene un compuesto de amina que tiene al menos dos grupos amina activos. El tiempo durante el que tiene lugar el contacto de los reactivos es el tiempo necesario para la formación de la matriz. Esta duración oscila hasta aproximadamente 900 segundos, preferiblemente hasta aproximadamente 600 segundos, más preferiblemente hasta aproximadamente 480 segundos, 240 segundos o 120 segundos, lo más preferiblemente hasta aproximadamente 60 segundos.

Un aspecto de la invención proporciona un procedimiento para preparar una matriz de polímero de sulfonamida que comprende: poner en contacto una primera fase que comprende un compuesto de amina que tiene un núcleo orgánico y al menos dos grupos de amina primaria y/o secundaria, con una segunda fase que comprende un grupo sulfonilo que tiene un núcleo orgánico y al menos dos grupos sulfonilos que pueden formar enlaces sulfonamida con un grupo amina para formar la matriz de polímero de sulfonamida, en el que el tiempo para la formación de la matriz es menor de 900 segundos. Se entiende que puede quedar una pequeña cantidad de grupos reactivos sulfonilo y amina residuales y reaccionar después de este período de tiempo, sin apartarse del alcance de la invención.

La primera y segunda fases pueden ser miscibles o no miscibles. Tal como se usa en el presente documento, miscible significa que puede formar una única fase y no miscibles significa que no puede formar una única fase.

La primera y segunda fases pueden ser materiales de partida puros o pueden incluir uno o más disolventes. Las fases pueden mezclarse al menos en algún grado o no mezclarse. Aunque pueden usarse compuesto de amina puro y compuesto de sulfonilo puro como primera y segunda fases si son líquidos, un procedimiento típico implica la dilución del compuesto de amina y el compuesto de sulfonilo con disolventes primero y segundo que preferiblemente no son miscibles.

ES 2 350 161 T3

Pueden proporcionar también preferiblemente al menos un grado, sin embargo menor, de solubilidad tanto al compuesto de sulfonilo como al compuesto de amina. Preferiblemente, un disolvente es inerte hacia el reactivo y el material de soporte. Preferiblemente, el disolvente para el compuesto de amina es agua o un alcohol o poliol alquílico, arílico o arilalquílico. Preferiblemente, cuando el disolvente para el compuesto de sulfonilo es un disolvente orgánico, el disolvente orgánico puede seleccionarse para que tenga una densidad menor que la del disolvente para la segunda fase. Aunque en algunas situaciones de procesamiento de la invención el disolvente orgánico puede tener una densidad mayor que la del disolvente para la segunda fase.

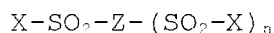
Preferiblemente, el disolvente para el compuesto de sulfonilo es un disolvente orgánico que es substancialmente no miscible en agua o el disolvente de alcohol usado para el compuesto de amina. El orden de disolvente orgánico/disolvente hidroxílico puede invertirse también de modo que el compuesto de sulfonilo se coloca en agua o alcohol. Este proceso de disolvente invertido es útil en ciertas circunstancias.

Si la velocidad de reacción entre dos compuestos no es suficiente para permitir la formación de la matriz según la duración de la reacción dada anteriormente, la reacción entre compuestos puede estimularse mediante cualquier técnica adecuada. Tales técnicas influirán normalmente de manera positiva en la velocidad de reacción entre los compuestos. Pueden usarse catalizadores. Puede usarse aumento de temperatura. Puede usarse un disolvente que estimule el carácter nucleofílico de la amina. Pueden usarse disolventes que estabilicen los productos intermedios de reacción polares o los estados de transición de la reacción. Pueden usarse grupos salientes altamente móviles en el resto sulfonilo del compuesto de sulfonilo. Pueden estimularse las concentraciones de reactivos en la zona de reacción de la interfase.

Los estimuladores de la velocidad típicos incluyen el uso de un catalizador tal como una base de Lewis, un agente nucleofílico que puede interactuar con un grupo sulfonilo activo. Compuestos orgánicos que contienen fósforo y nitrógeno pueden funcionar con esta capacidad. Los ejemplos incluyen aminas terciarias y aminas aromáticas tales como piridina y 4-(N,N-dimetilamino)piridina, 4-piperidinpiridina, imidazol y fosfinas tales como trifenilfosfina. Se proporcionan ejemplos adicionales en la patente estadounidense número 5.693.227.

El compuesto de sulfonilo útil según el procedimiento de la invención para formar la matriz de polímero de sulfonamida puede ser cualquier compuesto de sulfonilo tal como se describió anteriormente. El compuesto de sulfonilo puede ser un precursor de ácido sulfónico, que se convierte en el compuesto de sulfonilo mediante la formación de grupos sulfonilo activados con grupos salientes. El compuesto de sulfonilo puede contener al menos dos grupos sulfonilo activados y preferiblemente puede ser una mezcla de compuestos de grupo sulfonilo di- y tri-activado. El compuesto de sulfonilo puede incluir también al menos en parte una especie con grupos sulfonilo tetra-activados y superiores.

Preferiblemente, el compuesto de sulfonilo puede estar compuesto por cualquier núcleo orgánico y es preferiblemente un compuesto de fórmula I.



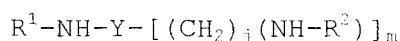
I

Los grupos Z y X de la fórmula I pueden ser cualesquiera tal como se describió anteriormente. Preferiblemente, el grupo Z puede ser un núcleo orgánico de 1 a 30 carbonos o cualquier heteronúcleo correspondiente incluyendo nitrógeno o azufre u oxígeno dentro del heteronúcleo. El núcleo Z preferido tiene un número múltiple de lugares funcionales de grupo sulfonilo que oscila desde uno hasta seis o más. Adicionalmente, el grupo Z puede estar substituido tal como se describió anteriormente. Preferiblemente, estos sustituyentes pueden ser grupos halógeno, éter, nitrilo, alquilo, alcoxilo, amina, amida, uretano, urea, carbonato, tioéter y/o éster. Grupos alquilo, alquenilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquenilo, alquilocicloalquenilo, arilo, arilalquilo, dialquil éter, cicloalquilo y arilo y los grupos correspondientes que contienen nitrógeno y azufre, y que tienen cada uno desde uno hasta 30 átomos de carbono tal como es apropiado para los grupos nombrados son útiles como núcleos Z preferidos. Preferiblemente, el núcleo Z es alquilo C₁-C₁₈; alquenilo C₂-C₁₈; cicloalquilo C₃-C₇; alquil(C₄-C₁₆)cicloalquilo; cicloalquenilo C₃-C₇; alquil(C₄-C₁₆)cicloalquenilo; arilo C₆-C₁₄; aril(C₆-C₁₀)-alquilo C₁-C₈ o aril(C₆-C₁₀)-alquil C₁-C₈-arilo (C₆-C₁₀), siendo la valencia del sulfonilo (n de la fórmula I) 1, 2 ó 3. Grupos Z más preferidos incluyen alquilo C₁ a C₁₈; arilo C₆ a C₁₄ y alquilo C₁ a C₈. Los grupos Z especialmente preferidos incluyen arilo C₆ a C₁₄, tal como fenilo, naftilo o antraceno.

Los grupos "X" salientes que proporcionan grupos sulfonilo activados incluyen grupos de halógenos, anhídridos de sulfonilo, ésteres de sulfonilo activados y otros grupos salientes conocidos. Los ejemplos incluyen tosيلات, brosilatos, nosilatos, mesilatos, percloratos, ésteres de alcansulfonato, fluorosulfonatos, triflatos y nanoflatos, trislatos y azidas. Las definiciones de estos grupos así como las técnicas para su formación se proporcionan en J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4ª ed., Wiley-Interscience, Nueva York 1992. Muchos de estos grupos salientes son por sí mismos sulfonatos de manera que se forma un anhídrido de sulfonato como grupo sulfonilo activo. Se prefieren particularmente los haluros tales como cloruro, fluoruro, bromuro y yoduro. Estos grupos salientes constituyen X de la fórmula I preferida anterior.

ES 2 350 161 T3

Los compuestos de amina preferidos útiles según el procedimiento de la invención para formar el polímero de sulfonamida incluyen los de fórmula II.



II

En la fórmula II, Y puede ser cualquier grupo tal como se trató anteriormente. Preferiblemente, Y puede ser un núcleo orgánico de 1 a 30 átomos de carbono e incluyendo opcionalmente átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno. Se incluyen grupos alquilo, alqueno, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, cicloalqueno, alquilcicloalqueno, arilo, arilalquilo de C₁ a C₃₀ átomos de carbono tal como sea apropiado para los grupos nombrados con átomos de nitrógeno, azufre o/y oxígeno opcionales. Los grupos R de la fórmula II pueden ser, preferiblemente e independientemente, hidrógeno, -N(R⁴)₂, alcoxilo C₁-C₈; alquilo C₁-C₁₈; alqueno C₂-C₁₈; cicloalquilo C₃-C₈; cicloalqueno C₃-C₈; alquil(C₄-C₂₀)cicloalquilo; alquil(C₄-C₂₀)cicloalqueno; arilo C₆-C₁₀ o aril(C₆-C₁₀)-alquilo C₁-C₈. Los grupos R⁴ son independientemente hidrógeno, alcoxilo C₁-C₈; alquilo C₁-C₁₈; alqueno C₂-C₁₈; cicloalquilo C₃-C₈; cicloalqueno C₃-C₈; alquil(C₄-C₂₀)cicloalquilo; alquil(C₄-C₂₀)cicloalqueno; arilo C₆-C₁₀ o aril(C₆-C₁₀)-alquilo C₁-C₈. Ejemplos de Y con átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre incluyen unidades de éter, unidades de amina secundaria o terciaria y unidades de tioéter. Los ejemplos incluyen oxidietileno, azadietileno y tiodietileno. Preferiblemente, Y puede ser alquilo C₁-C₁₈; alqueno C₂-C₁₈; cicloalquilo C₃-C₇; alquil(C₄-C₁₆)cicloalquilo; cicloalqueno C₃-C₇; alquil(C₄-C₁₆)cicloalqueno, arilo C₆-C₁₀, aril C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₈, aril(C₆-C₁₀)-alquil C₁-C₈-arilo (C₆-C₁₀) o C₁-C₁₈-NHR³. El grupo R³ puede ser hidrógeno, alcoxilo C₁-C₈, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalqueno C₃-C₈, alquil(C₄-C₂₀)cicloalquilo, alquil(C₄-C₂₀)cicloalqueno, arilo C₆-C₁₀ o aril(C₆-C₁₀)-alquilo C₁-C₈.

La temperatura de reacción puede facilitar también una velocidad de reacción superior. La realización de la reacción a temperatura superior a la ambiental estimulará la reacción entre los grupos sulfonilo activos y los grupos amina activos y facilitará también la transferencia de compuesto de su fase original a la zona de reacción interfacial. La temperatura de reacción está restringida por los puntos de ebullición de los disolventes que se emplean preferiblemente en la reacción aunque en ciertas circunstancias tales como bajo presión superior a la ambiental, la temperatura de reacción puede superar el punto de ebullición normal del disolvente. Preferiblemente, la temperatura de la reacción puede oscilar desde la ambiental hasta 250°C o más, más preferiblemente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 200°C. Puede aplicarse calor convenientemente calentando una o ambas fases de la reacción, y/o llevando a cabo toda o una porción de la formación de la matriz en un horno.

Los disolventes seleccionados tienen también un efecto sobre la velocidad de reacción y el tamaño de la zona de reacción. Por ejemplo, un disolvente puede ser agua o un alcohol o poliol C₁ a C₃ mientras que el otro disolvente puede ser cualquier líquido orgánico. Alternativamente, un disolvente puede ser agua y el otro puede ser un alcohol C₂ a C₆ o una mezcla de alcohol y otro disolvente orgánico. Tales líquidos orgánicos incluyen hidrocarburos alifáticos C₅ a C₁₂, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, hidrocarburos aromáticos sustituidos tales como halobenceno, monoglima, diglima, poliéteres, mezclas de hidrocarburos, éter de petróleo así como también hidrocarburos fluorados y fluoroclorocarbonos tales como tetracloruro de carbono, cloroperfluoroetano, los freones y similares. Los ejemplos adicionales de estos líquidos orgánicos incluyen éteres C₂ a C₁₀, cetonas C₃ a C₁₀ y ésteres alifáticos C₃ a C₁₂. Preferiblemente, pueden emplearse también mezclas de tales líquidos orgánicos para mejorar las propiedades de los disolventes. Las dos clases de disolvente pueden ser miscibles siempre que la reacción se realice de un modo que produzca la matriz como una película ultrafina. Tales operaciones incluirían medir la primera fase seguido por la inmersión rápida y eliminación de la segunda fase.

Pueden emplearse también disolventes parcialmente miscibles en algunas circunstancias para estimular la velocidad de reacción del compuesto de sulfonilo y el compuesto de amina. La miscibilidad parcial puede aumentar algunas veces la velocidad de difusión de los compuestos de modo que si su reacción es rápida, puede estimularse la velocidad global de formación de matriz. El uso de disolventes tales como acetato de etilo o acetona y agua para producir ciertos tipos de matrices de polímero de sulfonamida puede ser beneficioso cuando se desea tener cadenas poliméricas con grupos ácido sulfónico terminales.

Además, el uso de disolventes orgánicos mixtos, que aumentan la polaridad total del sistema de disolventes orgánicos, puede ser beneficioso para velocidades de reacción más rápidas. Una fase orgánica más polar tenderá a estabilizar los estados de transición polares de los reactivos de sulfonamida y estabilizará también cualquier intermedio polar en la reacción. Esta estabilización puede conducir a tiempos de reacción más rápidos. Por ejemplo, puede usarse glima para solubilizar un compuesto de haluro de sulfonilo. Entonces, esta disolución puede colocarse en un Hisopar (por ejemplo Hisopar G). Pueden combinarse también aditivos tales como compuestos aromáticos, ésteres, éteres, cetonas y nitrilos con la fase orgánica para facilitar la disolución del compuesto de sulfonilo y/o para facilitar la reacción de polimerización.

Las concentraciones de compuestos en la gama de disolventes están normalmente en un intervalo que estimulará una reacción rápida, pero que evitará en la mayoría de las circunstancias la aglomeración del polímero en partículas de gel y similares aunque hay situaciones en las que la formación de partículas de gel del polímero de sulfonamida puede ser útil para la preparación de la membrana compuesta de la invención. Habitualmente, la concentración del compuesto

ES 2 350 161 T3

en las dos fases puede diferir en algún grado. Las concentraciones de compuesto para el compuesto de amina y de sulfonilo pueden oscilar desde aproximadamente el 0,01 por ciento hasta aproximadamente el 100 por ciento (es decir, puro) en peso en relación con el peso total de la mezcla, preferiblemente, de aproximadamente el 0,1 por ciento a aproximadamente el 50 por ciento, más preferiblemente de aproximadamente el 0,5 por ciento a aproximadamente el 20 por ciento, lo más preferiblemente de aproximadamente el 0,5 por ciento a aproximadamente el 10 por ciento en peso. Las concentraciones típicas de amina pueden ser de desde aproximadamente el 0,75 por ciento en peso a aproximadamente el 4 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 2 por ciento en peso.

Las concentraciones de compuesto de sulfonilo típicas pueden ser de desde aproximadamente el 0,01 por ciento hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso en relación con el peso total de la mezcla, preferiblemente, de aproximadamente el 0,03 por ciento a aproximadamente el 3 por ciento, más preferiblemente de aproximadamente el 0,05 por ciento a aproximadamente el 0,8 por ciento; lo más preferiblemente de aproximadamente el 0,05 por ciento a aproximadamente el 0,3 por ciento en peso.

Generalmente, puede usarse cualquier material inerte de soporte que tenga tamaños de poro de desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 50 micras de diámetro. El material de soporte pueden ser fibras de vidrio entretejidas, fibras de metal, fibras poliméricas, láminas porosas o tejidas de tales fibras, papel o materiales similares al papel y soportes microporosos hechos de polisulfona, polietersulfona, poli(acrilonitrilo), éster de celulosa, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno) y poli(aril éter cetonas) así como también cualquier combinación de los mismos. Pueden usarse también cerámicas, incluyendo membranas cerámicas, vidrio y metales en configuraciones porosas.

Para aplicaciones de membranas compuestas, el material de soporte tiene preferiblemente un valor A mayor de 10, más preferiblemente mayor de 40 e incluso más preferiblemente mayor de 100. Adicionalmente, el material de soporte tiene un punto de corte de peso molecular (medido mediante el método ASTM a un rechazo de dextrano del 90%) de menos de 500.000, más preferiblemente de menos de 100.000, más preferiblemente de menos de 30.000 y lo más preferiblemente de menos de 20.000. Puede preferirse también tratar el material de soporte poroso con corona, haz de electrones u otra técnica de descarga para facilitar las técnicas de recubrimiento.

Pueden incluirse materiales adyuvantes y aditivos adicionales dentro de la matriz de polímero de la invención siempre que no inhiban que los dos compuestos formen el polímero de sulfonamida. Estos aditivos pueden ser plastificantes, potenciadores de la ionicidad, agentes humectantes tales como tensoactivos, agentes de desorción, modificadores de la superficie, agentes suavizantes, aceptores de ácido, agentes de potenciación del flujo, agentes de secado, agentes antiespumantes y agentes desespumantes. Estos aditivos y materiales pueden ser inertes o funcionales hacia la estimulación de la semipenetración de disoluciones por membranas de RO y NF. En un procedimiento típico para la preparación de una membrana compuesta de la invención, se pone en contacto un rollo de material de soporte seleccionado con una disolución acuosa del compuesto de amina tal como etilendiamina a una concentración apropiada tal como de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 5, preferiblemente de aproximadamente el 1,5 a aproximadamente el 3, más preferiblemente de aproximadamente el 2 por ciento en peso en relación con el peso total de los reactantes y un catalizador tal como piridina, trimetilamina, dimetilaminopiridina o trifetilfosfina. Tras retirarse el material de soporte de la disolución acuosa, puede eliminarse el exceso de disolución de amina mediante una cuchilla de aire.

El material de soporte recubierto con amina acuosa y catalizador se hace pasar entonces a través de un baño de disolución que contiene el compuesto de sulfonilo tal como cloruro de 1,4-bencenodisulfonilo en un líquido orgánico tal como éter de petróleo, ligroína, diglima/hidrocarburo superior, un Isopar, disolvente de nafta o una mezcla de monoglima e Isopar G. La concentración de compuesto de sulfonilo en el líquido orgánico puede oscilar desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 1, preferiblemente desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 0,5, más preferiblemente el 0,15 por ciento en peso aproximadamente en relación con el peso total de los reactivos. El paso a través del baño se realiza a una velocidad tal que permite un recubrimiento completo de la fase orgánica sobre el recubrimiento de la fase acuosa en el material de soporte. A medida que sale el material de soporte recubierto de la fase orgánica, se recubrirá con la fase orgánica. Los compuestos en las dos fases reaccionan para formar la matriz polimérica.

La duración del contacto entre el recubrimiento de fase acuosa en el material de soporte y la sobrecapa de la fase orgánica de compuesto de sulfonilo se mantiene durante un tiempo suficiente para producir una película densa ultrafina de la matriz en el soporte. Dependiendo de la velocidad de la reacción, esta duración puede ser simplemente el tiempo para el paso a través del baño o puede ser el paso a través más el tiempo de transporte hasta que la fase orgánica se elimina posteriormente. Tras formarse la matriz, la membrana puede extinguirse después de eso y lavarse para eliminar el exceso de reactivo. La amina y/o fase orgánica pueden medirse cuantitativamente usando técnicas de recubridor que se conocen, tales como, recubrimiento con molde ranurado y recubrimiento por grabado. La membrana puede secarse mediante aplicación de calor moderado de modo que los líquidos orgánicos y a menudo el disolvente de agua se evaporan. Con el fin de prevenir la pérdida de la capacidad de permeación cuando se lleva a cabo el secado, pueden combinarse agentes de secado con la membrana. Estos agentes son similares a los descritos para su uso con poliamidas tal como en las patentes estadounidenses n.º 4.948.507; 4.983.291; y 5.658.460.

ES 2 350 161 T3

Se incluyen agentes tales como sales de amonio de ácidos, sales de amonio primario, secundario y terciario de ácidos, sales de amonio cuaternario de ácidos, glicoles, ácidos orgánicos, sacáridos y similares. Los ejemplos incluyen glicerina, ácido cítrico, glicoles, glucosa, sacarosa, canfosulfonato de trietilamonio, bencenosulfonato de trietilamonio, toluenosulfonato de trietilamonio, metanosulfonato de trietilamonio, canfosulfonato de amonio y bencenosulfonato de amonio. Esta aplicación puede lograrse mediante la adición de agentes de secado a una de las fases de disolvente antes de la formación de la membrana o mediante la adición del compuesto directamente a la membrana antes o después de que se forme la matriz.

La potenciación del flujo es otra técnica de tratamiento de membrana que es útil para aumentar el flujo de la membrana. Puede añadirse un potenciador del flujo según la invención a cualquiera de las fases antes de la formación de la membrana, puede añadirse al material de soporte conforme las fases se ponen en contacto entre ellas o puede añadirse posteriormente a la matriz. Los potenciadores del flujo son habitualmente aminas y alcoholes de bajo peso molecular (por ejemplo, ≤ 400), que se volatilizan en al menos algún grado durante la etapa de secado. Su uso de este modo tiende a potenciar la capacidad de flujo de la membrana sin disminuir el valor de retención. Los ejemplos incluyen dietilamina, etilendiamina, trietanolamina, dietanolamina, etanolamina, metanol, etanol, alcohol isopropílico, guaiacol y fenol, así como disolventes apróticos polares tales como DMF, DMSO, y metil isobutil cetona.

La membrana puede procesarse adicionalmente para eliminar productos químicos residuales, ajustar el rendimiento y/o aplicar un recubrimiento protector. Por ejemplo, el tratamiento posterior a la formación con agentes de cloración, agentes de metilación de aminas, agentes oxidantes y similares puede proporcionar mejoras del rendimiento. Después de tal tratamiento opcional, la membrana está lista para su uso. La membrana puede almacenarse también para uso posterior.

Propiedades

Las propiedades de permeabilidad y retención de la matriz de polímero de la invención proporcionan ventajas significativas. La permeabilidad de la membrana compuesta de la presente invención hecha con la matriz de polímero puede medirse mediante su valor A. Normalmente, las membranas compuestas de la invención tienen valores A de permeabilidad de agua mayores que los notificados para las membranas de RO de sulfonamida. Preferiblemente, o bien como una membrana de RO o bien como una de NF, la membrana de polisulfonamida de la presente invención tiene un valor A de permeabilidad de agua de al menos aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 12; más preferiblemente de aproximadamente 14; de manera especialmente preferible de aproximadamente 16 y lo más preferiblemente de aproximadamente 20 cuando el valor A es el único parámetro que está usándose para describir la membrana.

Preferiblemente, la membrana de polisulfonamida de la presente invención, como una membrana de RO, tiene un valor de retención de cloruro de sodio de al menos aproximadamente el 98,5 por ciento, más preferiblemente de al menos aproximadamente el 99 por ciento, de manera especialmente preferible de al menos aproximadamente el 99,5 por ciento cuando la retención es el único parámetro que está usándose para describir la membrana.

Preferiblemente, la membrana de polisulfonamida de la presente invención, preferiblemente como una membrana de RO, tiene una combinación de un valor A y una retención de cloruro de sodio que definen una curva representada gráficamente como un arco de un círculo siendo el eje horizontal el valor A y siendo el eje vertical el valor de retención. Los extremos finales de la curva están en $A = 1$, $ret = 99,5$ (extremo superior) y $A = 12$, $ret = 5$ (extremo inferior).

Preferiblemente, la membrana de polisulfonamida de la invención tiene un valor A de al menos 12 y un valor de retención de cloruro de sodio de al menos aproximadamente el 10 por ciento, preferiblemente un valor A de al menos aproximadamente 12 y un valor de retención de NaCl de al menos aproximadamente el 50 por ciento, más preferiblemente un valor A de al menos aproximadamente 11 y un valor de retención de NaCl de al menos aproximadamente el 70 por ciento, mejor al menos aproximadamente el 80 por ciento, lo mejor al menos aproximadamente el 90 por ciento; de manera especialmente preferible un valor A de al menos aproximadamente el 7 con una retención de NaCl de al menos aproximadamente el 80 por ciento, mejor al menos aproximadamente el 90 por ciento, lo mejor al menos aproximadamente el 95 por ciento, de manera más especialmente preferible un valor A de al menos aproximadamente el 5 con una retención de NaCl de aproximadamente el 85 por ciento, bueno al menos aproximadamente el 90 por ciento, mejor al menos aproximadamente el 95 por ciento, lo mejor al menos aproximadamente el 98 por ciento; lo más preferiblemente un valor A de al menos aproximadamente 3, con una retención de NaCl de al menos aproximadamente el 85 por ciento, bueno al menos aproximadamente el 90 por ciento, mejor al menos aproximadamente el 95 por ciento, especial al menos aproximadamente el 98 por ciento, lo mejor al menos aproximadamente el 99 por ciento; especialmente lo más preferiblemente, un valor A de al menos aproximadamente 1 con una retención de NaCl de al menos aproximadamente el 90 por ciento, bueno al menos aproximadamente el 95 por ciento, mejor al menos aproximadamente el 98 por ciento, lo mejor al menos aproximadamente el 99 por ciento.

Una membrana preferida de la invención tiene un valor A en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 y una retención de cloruro de sodio de al menos aproximadamente el 98 por ciento.

Otra membrana preferida de la invención tiene un valor A en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 y una retención de cloruro de sodio de al menos aproximadamente el 99 por ciento.

ES 2 350 161 T3

Preferiblemente, la membrana de polisulfonamida de la presente invención, preferiblemente como una membrana de NF, proporciona valores de retención de sulfato de magnesio (cuando se somete a prueba en una alimentación de sulfato de magnesio de 2000 ppm en agua DI) y de transmisión de cloruro de sodio (cuando se somete a prueba en una alimentación de cloruro de sodio de 2000 ppm en agua DI) respectivamente de al menos aproximadamente el 90 por ciento y al menos aproximadamente el 50 por ciento, preferiblemente al menos aproximadamente el 95 por ciento y al menos aproximadamente el 50 por ciento, más preferiblemente al menos aproximadamente el 90 por ciento y al menos aproximadamente el 70 por ciento, lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 95 por ciento y al menos aproximadamente el 75 por ciento. Preferiblemente, el valor A para las membranas con estos valores de retención-transmisión tiene un valor A de al menos aproximadamente 4,5. Los valores de transmisión se miden de la misma manera y en las mismas condiciones que los valores de retención.

Preferiblemente, la membrana de polisulfonamida de la presente invención, preferiblemente como una membrana de NF, proporciona valores de retención de sulfato de sodio (cuando se somete a prueba en una alimentación de sulfato de sodio de 2000 ppm en agua DI) y de transmisión de cloruro de magnesio (cuando se somete a prueba en una alimentación de cloruro de magnesio de 2000 ppm en agua DI) respectivamente de al menos aproximadamente el 90 por ciento y al menos aproximadamente el 30 por ciento, preferiblemente al menos aproximadamente el 95 por ciento y al menos aproximadamente el 30 por ciento, más preferiblemente al menos aproximadamente el 90 por ciento y al menos aproximadamente el 60 por ciento, lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 95 por ciento y al menos aproximadamente el 60 por ciento. Preferiblemente, el valor A para las membranas con estos valores de retención-transmisión tiene un valor A de al menos aproximadamente 9.

Preferiblemente, la membrana de polisulfonamida de la presente invención, preferiblemente como una membrana de NF, proporciona valores de retención de sulfato de sodio (cuando se somete a prueba en una alimentación de sulfato de sodio de 2000 ppm en agua DI) y de transmisión de cloruro de sodio (cuando se somete a prueba en una alimentación de cloruro de sodio de 2000 ppm en agua DI) respectivamente de al menos aproximadamente el 90 por ciento y al menos aproximadamente el 50 por ciento, preferiblemente al menos aproximadamente el 95 por ciento y al menos aproximadamente el 50 por ciento, más preferiblemente al menos aproximadamente el 90 por ciento y al menos aproximadamente el 75 por ciento, lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 95 por ciento y al menos aproximadamente el 75 por ciento. Preferiblemente, el valor A para las membranas con estos valores de retención-transmisión tiene un valor A de al menos aproximadamente 4,5.

Preferiblemente, la membrana de polisulfonamida de la presente invención, preferiblemente como una membrana de NF, tiene valores de retención de sulfato de magnesio (cuando se somete a prueba en una alimentación de sulfato de magnesio de 2000 ppm en agua DI) y de transmisión de cloruro de magnesio (cuando se somete a prueba en una alimentación de cloruro de magnesio de 2000 ppm en agua DI) respectivamente de al menos aproximadamente el 90 por ciento y al menos aproximadamente el 30 por ciento, preferiblemente al menos aproximadamente el 95 por ciento y al menos aproximadamente el 30 por ciento, más preferiblemente al menos aproximadamente el 90 por ciento y al menos aproximadamente el 60 por ciento, lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 95 por ciento y al menos aproximadamente el 60 por ciento. Preferiblemente, el valor A para las membranas con estos valores de retención-transmisión tiene un valor A de al menos aproximadamente 9.

Las membranas compuestas de la invención pueden soportar también la exposición a ácido fuerte tal como ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico y/o fosfórico. Puede someterse a prueba la estabilidad mediante la exposición de la membrana a una disolución de ácido sulfúrico al 20% durante 30 días a 40°C o 24 horas a 94°C seguido por someter a prueba la membrana para determinar si la estructura principal de sulfonamida de la polisulfonamida se ha degradado. La integridad del polímero puede examinarse mediante técnicas espectroscópicas. Puede determinarse la presencia de grupos ácido sulfónico y/o grupos amina o amina protonada. Además, puede examinarse el valor A y el valor de retención de cloruro de sodio de la membrana expuesta.

En algunas situaciones, que implican principalmente polímeros de sulfonamida derivados de compuestos de amina que tienen grupos amina secundaria así como grupos amina primaria, la exposición al ácido condiciona la membrana de modo que el valor A y el valor de retención de cloruro de sodio pueden mejorarse con respecto a sus valores originales. Generalmente, se ha encontrado que las membranas compuestas de la presente invención son substancialmente estables o presentan preferiblemente propiedades mejoradas en estas condiciones. Preferiblemente, muy substancialmente toda la membrana permanece intacta en estas condiciones y de manera especialmente preferible, esencialmente toda la membrana permanece intacta en estas condiciones. Preferiblemente, las membranas de la invención que presentan estabilidad substancial a condiciones ácidas fuertes contienen sustituyentes formadores de cationes o bien dentro de sus estructuras principales de polímero de la matriz o bien como sustituyentes colgantes en la estructura principal de polímero de la matriz. Estas membranas presentan una capacidad significativa para separar iones metálicos en medios acuosos fuertemente ácidos.

Las propiedades de las membranas semipermeables de la invención, preferiblemente cuando se usan como membranas de NF, incluyen su capacidad para concentrar iones metálicos contenidos en un medio fuertemente ácido. Por ejemplo, las membranas semipermeables de la invención pueden producir una retención de al menos el 50% de iones de cobre y transmitir ácido sulfúrico cuando se usan con una disolución en ácido sulfúrico al 20% de sulfato de cobre al 10% aproximadamente y un flujo igual a o mayor de 1 gfd y una presión de disolución de alimentación de aproximadamente 600 psi de presión transmembrana a temperatura ambiente (es decir, aproximadamente 25°C). Pueden tratarse

ES 2 350 161 T3

también de este modo disoluciones ácidas de hierro y otros metales de transición. Preferiblemente, estas membranas contienen grupos formadores de cationes tal como se trató anteriormente.

5 Cuando funciona como membranas semipermeables, la invención presenta una vida de servicio significativa. Por ejemplo, las membranas semipermeables de la invención pueden funcionar en uso continuo durante al menos un mes, preferiblemente 6 meses, más preferiblemente 1 año, de manera especialmente preferible de 1 a 5 años, lo más preferiblemente más de 5 años.

10 Tal como se mencionó anteriormente, las propiedades de ultrafinura y libertad de imperfecciones o defectos son los objetivos, que contribuirán a un alto flujo y una alta capacidad de retención de las membranas de la invención. Según la presente invención, la ultrafinura de la matriz de polímero se mide como un espesor promedio. Para las matrices de polímero de sulfonamida de la presente invención, ese espesor promedio oscila desde aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 600 nm. Preferiblemente, este espesor promedio oscila desde aproximadamente 5 nm hasta 15 10 nm hasta aproximadamente 200 nm y especialmente desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 100 nm, de manera lo más especialmente preferible desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 70-90 nm. El espesor promedio se mide preferiblemente mediante micrografías electrónicas de barrido (MEB). Se facilitan ejemplos del protocolo para obtener tales mediciones en la siguiente sección experimental. Generalmente, para una membrana de RO, se cree que pequeños espacios vacíos, del orden de tamaño molecular o atómico tal como de desde aproxima- 20 madamente 2 ángstrom hasta aproximadamente 50 ángstrom en dimensión de sección transversal, proporcionan las trayectorias intermoleculares para la permeación del soluto. Se cree que estas pequeñas trayectorias intermoleculares están curvadas, ramificadas y/o son de un curso tortuoso. Se cree que tienen un carácter físico y químico tal que evitan el paso de soluto. El carácter físico de las trayectorias intermoleculares implica la dimensión física sola de modo que la permeación se produce basándose en el peso molecular y la forma tridimensional. El carácter químico de las trayectorias intermoleculares implica los grupos lipófilos, hidrófilos, iónicos y polares dentro de la trayectoria intermolecular. 25

30 Generalmente, para una membrana de NF, se cree que los pequeños espacios vacíos que se piensa que forman las trayectorias de permeación son ligeramente más grandes que los de una membrana de RO. Se cree que las trayectorias de una membrana de NF son de dimensión de sección transversal tal como de desde aproximadamente 5 ángstrom hasta aproximadamente 70 ángstrom. Se cree que estas trayectorias intermoleculares son de un carácter físico y químico tal que permiten una mayor permeación de un soluto con relación a otro. Además, se cree que permiten la retención de moléculas orgánicas similares basándose en diferencias físicas (por ejemplo, tamaño molecular) y químicas (por ejemplo, polaridad). 35

Los defectos de la matriz constituyen espacios o poros o canales vacíos grandes dentro de una matriz para una membrana de RO o NF. Se cree que estos defectos en la matriz de polímero afectan los promedios globales del tamaño de trayectoria intermolecular y carácter químico. Como resultado, los defectos pueden aumentar la probabilidad de que la capacidad de retención de la membrana no funcione a valores preferidos. 40

El término “defectos” con respecto a membranas de NF significa poros, espacios o regiones de volumen libre continuos mayores de aproximadamente 5 nm a 10 nm en su dimensión de sección transversal más pequeña y más preferiblemente mayores de aproximadamente 2 nm en una dimensión tal que sustancialmente abarca la matriz en sección transversal. 45

El término “defectos” con respecto a membranas de RO significa poros, espacios o regiones de volumen libre continuos mayores de aproximadamente 3 nm a 8 nm en su dimensión de sección transversal más pequeña y más preferiblemente mayores de aproximadamente 1,5 nm en una dimensión tal que sustancialmente abarca la matriz en sección transversal. 50

“Sustancialmente libre” en el contexto de defectos en las matrices o bien de RO o bien de NF significa que no más de aproximadamente el 2% del volumen de la matriz incluye tales defectos. Muy sustancialmente libre de defectos significa que no más de aproximadamente el 1% del volumen de la matriz incluye tales defectos. Esencialmente libre significa que no más de aproximadamente el 0,1% del volumen de la matriz incluye tales defectos. La presencia de 55 defectos en membranas de NF y RO puede determinarse mediante la técnica de tinción con colorante descrita en detalle más adelante.

En consecuencia, la presencia de espacio vacío dentro de la membrana es tanto una ventaja como una desventaja. Es una ventaja porque los espacios vacíos en dimensiones de ángstrom proporcionan las trayectorias intersticiales para el paso de permeado a través de la matriz, pero pueden obstaculizar la permeación de sales disueltas o moléculas orgánicas pequeñas. Es una desventaja cuando estos espacios vacíos se hacen tan grandes que permiten el paso significativo de un soluto que no se pretende que permee. Los espacios vacíos no ventajosos, que se cree que presentan defectos grandes, pueden extenderse, pero no necesariamente, a través de la matriz completamente. Estos espacios vacíos más grandes pueden presentar trayectorias intermoleculares curvadas, ramificadas o erráticas, aunque también pueden presentar pasajes de canales relativamente grandes a través de o casi a través de la matriz. Los defectos pueden permitir el 65 paso de componentes de la disolución de alimentación tales como soluto que de otra manera serían rechazados por la matriz. Los defectos pueden permitir también la coagulación de soluto de manera que la matriz se hace impermeable. En particular, un defecto puede abarcar al menos el 90% de la sección transversal de la matriz entre un borde y el

borde opuesto, preferiblemente no más del 60% de esta distancia de sección transversal, lo más preferible no más de aproximadamente el 25% de esta distancia de sección transversal. Cuando los defectos penetran completamente en la matriz, aún cuando la trayectoria pueda ser tortuosa, hay una línea directa para el paso del soluto a través de la matriz.

5 Aunque hay un tanto por ciento de volumen de la matriz de la invención que puede estar ocupado por defectos, ese porcentaje de volumen es suficientemente bajo como para permitir una alta retención de sales de sodio para RO o es suficientemente bajo como para permitir una alta retención de sales de cationes divalentes para membranas de NF. En la mayoría de las circunstancias, el tanto por ciento de volumen de defectos de la matriz de la invención es al menos de no más de aproximadamente el 10% del volumen total de la matriz. Más preferiblemente, el porcentaje de volumen de defectos es al menos menor de aproximadamente el 5% del volumen de la matriz. De manera especialmente preferible, el porcentaje de volumen de defectos de la matriz de polímero de la presente invención es al menos menor de aproximadamente el 2% del volumen de la matriz. Lo más preferiblemente, el porcentaje de volumen de defectos de la matriz de polímero de la presente invención es al menos menor de aproximadamente el 1% del volumen de la matriz. En condiciones preferidas de procedimiento y rendimiento, la matriz de la invención está substancialmente libre de manera preferible de defectos, más preferiblemente, muy substancialmente libre de defectos, lo más preferiblemente libre de defectos esencialmente.

El tamaño de defecto y el porcentaje de volumen de defectos en relación con el volumen de la matriz pueden medirse mediante varias técnicas. Se incluyen la técnica de tinción con colorante descrita más adelante y micrografías electrónicas de barrido, así como otras técnicas para examinar estructuras macromoleculares.

Se ha encontrado que las membranas compuestas hechas con las matrices de polímero de la presente invención presentan una mejora significativa en valor A y retención de sal en tanto por ciento con respecto a membranas de sulfonamida conocidas. Se cree que estas ventajas son en parte el resultado del carácter ultrafino, la densidad, la masa por unidad de área y la libertad de defectos de las matrices de polímero de la presente invención. Se cree también que la aplicación de calor durante la formación de la matriz da como resultado una o más de estas ventajas (por ejemplo, valor A mejorado). Estas propiedades físicas se traducen en la función diferente y ventajosa para las matrices de la presente invención.

30 Aparatos y usos

Las matrices de polímero de sulfonamida de la presente invención pueden formarse para dar las membranas compuestas de la presente invención e incorporarse en aparatos de filtración, separación, concentración así como también dispositivos médicos, dispositivos para tratamiento de la sangre y similares. Estos dispositivos son útiles también para la purificación de agua, para la desalinización, para el tratamiento de desechos industriales, para la recuperación de minerales tal como de la industria minera y para la recuperación de sólidos de aplicación del procesamiento industrial. Otros usos incluyen capas o recubrimientos sobre la superficie de cualquier sustrato incluyendo, pero sin limitarse a, una perla porosa, un material cromatográfico, superficies metálicas, un microdispositivo, un dispositivo médico, un catéter y similares. Estos recubrimientos pueden actuar como lubricantes, antibióticos, depósitos y/o filtros para agentes que se hacen pasar sobre el sustrato recubierto. Los recubrimientos pueden llevar también agentes biológicos (por ejemplo, anticuerpos, plasma antisanguíneo, coagulantes, nucleótidos, productos farmacéuticos y similares. La matriz puede usarse también para encapsular y también para permitir la liberación controlada de agentes farmacéuticos, agentes de diagnóstico, cosméticos y similares.

45 Las membranas compuestas de la presente invención pueden usarse en cualquier configuración o disposición para lograr la separación del soluto del disolvente. Estas configuraciones incluyen división, filtración absoluta, cromatografía, intercambio y paso a través de la concentración así como también otras configuraciones conocidas en la técnica. Aunque pueden usarse configuraciones de cromatografía y filtración en línea con las membranas compuestas de la presente invención, se prefiere la filtración de flujo cruzado. Las configuraciones en línea necesitan el paso de todo el disolvente a través de la membrana compuesta y la retención de soluto en el lado de filtración de las membranas compuestas. La acumulación de soluto en la superficie de la membrana puede causar apelmazamiento. En estas configuraciones, el aparato de filtración debe retrolavarse periódicamente con el fin de eliminar sólidos apelmazados o desecharse el filtro. Las configuraciones de flujo cruzado implican el paso parcial a través del líquido de alimentación de manera que el soluto rechazado se elimina por lavado de manera continua de la superficie de la membrana de filtración y pasa con el retenido.

Las membranas de polisulfonamida de la presente invención pueden usarse como láminas individuales, unidades de láminas múltiples y pueden formarse en configuraciones enrolladas en espiral o como membranas tubulares y como fibras finas huecas. En una configuración típica de un aparato de filtración que contiene una membrana de polisulfonamida de la invención, un material inerte está intercalado entre dos láminas de la membrana y la unidad de intercalación está unida a un núcleo hueco. Las láminas de intercalación están selladas en los bordes de manera que la red está sellada dentro de la intercalación. Se enrolla entonces la intercalación alrededor del núcleo hueco con un material separador para proporcionar un aparato de la dimensión deseada. El líquido que va a filtrarse se suministra bajo presión a un extremo del cilindro y el retenido pasa hacia fuera en el extremo opuesto del cilindro. El permeado pasa a través de las membranas y sigue la trayectoria de la red hasta el núcleo hueco en el que sale por separado del cilindro como permeado purificado.

Procedimientos, Ejemplos y Pruebas

Los siguientes procedimientos, ejemplos y pruebas ilustrativos ilustran adicionalmente la invención pero no pretenden proporcionar ninguna limitación de la misma. A menos que se establezca lo contrario, todos los porcentajes son porcentajes en peso.

Procedimientos

10 Masa por unidad de área

Se retiró de su material de soporte una sección de membrana fabricada según la invención que tenía las dimensiones de aproximadamente 0,95 m por 0,60 m y se cortó en trozos cuadrados de aproximadamente 1,25 cm. Se colocaron entonces los trozos de membrana en un casquillo de celulosa y se cargaron en un dispositivo soxhlet equipado con un tubo de condensación. Se sometió a reflujo dimetilformamida (DMF) durante un período de dos días, disolviendo de ese modo la membrana de soporte de polietersulfona (PES) y se retiró del casquillo aunque no afectó al material de polisulfonamida. Se drenó entonces la DMF en exceso del casquillo, y se añadió alcohol metílico (MeOH). Si precipita algún sólido tal como el material de soporte por la adición del MeOH, se eliminó el MeOH y se permitió que la extracción de la DMF continuara durante un día adicional. Cuando no se observó precipitación por adición del MeOH, se extrajo el casquillo con MeOH durante 4 horas utilizando el mismo dispositivo soxhlet. El casquillo se retiró entonces y se secó en un horno de convección a 100°C durante un mínimo de 15 minutos o hasta que no se notó olor a MeOH. La película fina extraída (la matriz de la invención) se retiró del casquillo y se pesó usando una balanza analítica. El peso dividido entre el área original proporcionó la masa por unidad de área.

25 Densidad

Se coloca una pequeña cantidad (~5 mg) de la matriz de la presente invención aislada utilizando la extracción con soxhlet tal como se describió anteriormente en un cilindro graduado de 25 ml de peso conocido con 10 ml de Isopar G a temperatura ambiente. Debido a la densidad del material en relación con la densidad del Isopar G, la película permaneció en el fondo del cilindro. Se añadió entonces bromoformo gota a gota hasta que el material flotó en la superficie. En este punto, se determinó la densidad de la disolución a través de su volumen y masa; este valor se denominó densidad A. Se añadió entonces Isopar G a la disolución de Isopar/bromoformo gota a gota hasta que el material se hundió hasta el fondo del cilindro. Se determinó de nuevo la densidad de esta disolución líquida a través de su volumen y masa; este valor se denominó densidad B. Se usa el promedio de densidad A y B como la densidad del material. La diferencias de densidades de A y B debe ser inferior al 10% de la densidad promedio.

40 Determinación de la aspereza (Rms)

La membrana de la que van a obtenerse imágenes se analiza en un estado seco mediante microscopía de fuerza atómica. Se obtienen imágenes de una región de 25 a 100 μm^2 de la superficie en modo de contacto. El área de la que se obtienen imágenes debe ser característica de la estructura superficial promedio y estar ausente de aspectos superficiales atípicos. La aspereza de la superficie Rms se define como:

$$RMS = \left[\frac{1}{S} \int_0^a \int_0^b (f(x,y) - z)^2 dx dy \right]^{\frac{1}{2}}$$

en la que a y b son las longitudes de cada lado de la imagen, S es el área de la imagen, f(x,y) es la altura en un punto dado (x,y), y z es el valor promedio de la altura dentro de la imagen. Se incluye una rutina normalizada para calcular la aspereza Rms en la mayoría de los instrumentos de AFM comerciales.

Espesor de MEB

Se enjuagó la membrana (probeta) en agua DI durante 30 minutos, seguido por un enjuague en etanol de 30 minutos. Se dejó secar al aire la probeta durante 24 horas. Se cortó entonces la probeta bajo nitrógeno líquido con una navaja, se montó entonces en la platina de muestras con el borde cortado hacia arriba. Se recubrieron las muestras por pulverización iónica con un recubrimiento de Pt de 50 ángstrom y se obtuvieron imágenes. Se hicieron mediciones de espesor en ubicaciones en las que las grietas en la película fina permitían que se viera el borde. Se obtuvieron promedios de tres de tales áreas para proporcionar el espesor de MEB.

ES 2 350 161 T3

Defectos por unidad de área

Se selecciona un colorante soluble que teñirá la membrana de soporte, pero no la película fina. Para la mayor parte de las membranas de polisulfonamida en soportes de PES o polisulfona (PS), es eficaz una disolución de Colorante Rojo Ácido n.º 4 (5%) en MeOH (25%) y agua DI (70%). Se prepara la disolución y se aplica al lado activo de la membrana. Debido al carácter adsorbente del colorante, teñirá la membrana de soporte accesible por los defectos, pero no la película fina de polisulfonamida. Por tanto, pueden observarse visualmente como puntos rojos regiones en la película con defectos suficientemente grandes como para permitir el paso del colorante. Puede determinarse entonces el número de defectos por unidad de área mediante recuento o análisis de imágenes de los puntos rojos.

Puesto que los defectos están localizados a menudo en grupos como resultado de una mala técnica de fabricación, es importante seleccionar un área que no incluya tales grupos. Esta técnica de selección proporcionará una evaluación del número de defectos inherentes de la membrana.

Procedimientos de permeación y retención (valores A y de retención)

Pueden determinarse las características de permeación y retención de las membranas de la invención usando las condiciones de prueba proporcionadas anteriormente en el presente documento. Pueden encontrarse también condiciones útiles para referencia en la designación de ASTM D4194-95 y D4516-85 titulada "Métodos de prueba convencionales para características de funcionamiento de dispositivos de ósmosis inversa" y "Práctica convencional para normalizar datos de rendimiento de ósmosis inversa" respectivamente.

Ejemplos

Ejemplo 1

Efecto del tiempo de reacción sobre el rendimiento de la membrana

Se enjuagó una muestra de membrana HW31 UF (Osmonics, Inc, Minnetonka, Minnesota, EE.UU.) en agua DI durante 30 minutos. Se eliminó el agua superficial con una cuchilla de aire. Se vertió una disolución de amina acuosa [etilendiamina (EDA) al 1,0%, canfosulfonato de trietilamonio (TEACSA) al 6,6% y dimetilaminopiridina (DMAP) al 0,1%; total de 100 g] sobre el lado activo del soporte y se dejó en contacto durante 1 minuto. Se eliminó el exceso por drenaje y se usó una cuchilla de aire para medir la amina restante. Se aplicó entonces una disolución orgánica (cloruro de naftalenotrisulfonilo (NTSC) al 0,16%, monoglisma al 4,34%, en 100 ml de Isopar G) al lado activo y se dejó en contacto durante un tiempo dado. Se eliminó entonces el exceso por drenaje y se colocó el material resultante en un horno a 100°C durante 6 minutos.

Se cortaron tres probetas de cada membrana y se colocaron en celdas de prueba de membranas. Se sometieron a prueba las muestras a 225 psig durante 4 horas y entonces se determinaron el valor A y el paso de cloruro de sodio (sometidos a prueba en una alimentación de cloruro de sodio de 2000 ppm en agua DI). Se usó la mejor probeta individual de cada conjunto como rendimiento representativo para esa membrana. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tiempo (minutos)	Valor A	Paso de cloruro de sodio
0,5	9,50	8,64
1,0	7,00	3,02

ES 2 350 161 T3

2,0	4,90	7,90
5,0	2,70	7,70
30,0	1,30	9,00
60,0	1,70	13,70

Ejemplo 2

Efecto del secado en horno sobre el rendimiento de la membrana

Se prepararon membranas tal como se describió en el ejemplo 1, excepto porque tras eliminar por drenaje la disolución orgánica en exceso, o bien se evaporó el material resultante con aire en movimiento (secado al aire) o bien se colocó en un horno (100°C) durante 6 minutos (secado en horno).

Se cortaron tres probetas de cada membrana y se colocaron en celdas de prueba de membranas. Se ejecutaron las probetas a 225 psig durante 4 horas y entonces se determinaron el valor A y el paso de cloruro de sodio (sometidos a prueba en una alimentación de cloruro de sodio de 2000 ppm en agua DI). Se usó la mejor probeta individual de cada conjunto como rendimiento representativo para esa membrana. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tiempo	Valor A (Secado al aire)	Valor A (Secado en horno)	Paso de NaCl (Secado al aire)	Paso de NaCl (Secado en horno)
0,5	62,4	9,5	87,2	8,64
1,0	26,3	7,0	53,2	6,02
2,0	27,6	4,9	45,5	7,90
5,0	11,4	2,7	34,2	7,70
30,0	6,2	1,3	57,4	9,00
60,0	3,5	1,7	34,8	13,7

ES 2 350 161 T3

Ejemplo 3

Efecto del espesor de la membrana sobre el rendimiento

5 Se prepararon membranas tal como se describió en el 1. Se cortaron tres probetas de cada membrana y se colocaron en celdas de prueba de membranas. Se ejecutaron las probetas a 225 psig durante 4 horas y entonces se determinaron el valor A y el paso de cloruro de sodio (sometidos a prueba en una alimentación de cloruro de sodio de 2000 ppm en agua DI). Se usó la mejor probeta individual de cada conjunto como rendimiento representativo para esa membrana. Los resultados se muestran en la siguiente tabla. El espesor de MEB se midió usando el procedimiento general descrito
10 anteriormente.

Tiempo	Valor A	Paso de NaCl	Espesor promedio (nm)
0,5	9,5	8,64	42,6
1,0	7,0	6,02	45,0
2,0	4,9	7,90	54,3
5,0	2,7	7,70	93,0
30,0	1,3	9,00	93,5
60,0	1,7	13,70	108

40 Ejemplo 4

Efecto de las condiciones sobre la aspereza

45 Se enjuagó una muestra de membrana HW31 UF en agua DI durante 30 minutos. Se eliminó el agua superficial con una cuchilla de aire. Se vertió la disolución de amina deseada (100 ml en agua DI) sobre el lado activo del soporte y se dejó en contacto durante 1 minuto. Se eliminó por drenaje el exceso y se usó una cuchilla de aire para medir la amina restante. Se aplicó la disolución orgánica (NTSC al 0,16%, monoglisma al 4,34%, en nafta VM&P) al lado activo y se dejó en contacto durante 1 minuto. Se eliminó entonces por drenaje el exceso y se evaporó la disolución restante con aire en movimiento. Se secaron las muestras mediante evaporación ambiental de dos días.
50

Disolución de amina 1	Disolución de amina 2	Disolución de amina 3
EDA al 1%	EDA al 1%	EDA al 1%
	DMAP al 0,1%	DMAP al 0,1%
		TEACSA al 6,6%

65

ES 2 350 161 T3

Resultados de aspereza

	Disolución de amina	Aspereza Rms (nm)
5	1	52,37
10	2	26,6
	3	3,25

Ejemplo 5

Membrana fabricada sin calor

20 Se vertió una disolución acuosa de etilendiamina (1,0% en peso) y N,N-dimetilaminopiridina (0,1% en peso) sobre la superficie superior de una membrana de soporte de PES (Osmonics HW31). Se dejó esta disolución en contacto con el soporte durante 30 segundos, tiempo tras el cual se drenó el fluido en exceso y midió con una cuchilla de aire. Se vertió entonces una disolución orgánica que comprendía cloruro de 1,3,6-naftalenotrisulfonilo (0,16% en peso) y monoglisma (4,3% en peso) en Isopar G sobre la parte superior de la disolución acuosa medida. Esta disolución orgánica y la disolución acuosa se dejaron en contacto entre sí durante 30 segundos antes de que se drenara y evaporara la disolución orgánica en exceso con una cuchilla de aire. Tras esto, se dejó reposar la membrana durante 30 minutos para evaporar cualquier disolución orgánica restante.

30 Se sometió a prueba la membrana en una variedad de alimentaciones de sal (2000 ppm) para determinar el rendimiento. La siguiente tabla muestra los datos de rendimiento para la membrana fabricada en el ejemplo 5 sobre disoluciones de alimentación de $MgSO_4$, Na_2SO_4 y MgC_{12} .

	Rendimiento de la membrana del ejemplo 5	
Alimentación de sal de 2000 ppm	Valor A	% de paso de sal
$MgSO_4$	9,0	4,7
Na_2SO_4	13,5	2,4
MgC_{12}	13,1	62,8

Ejemplo 6

Membrana preparada en un recubridor

60 Se hizo pasar de manera continua un rollo de membrana de soporte humedecida con agua (Osmonics HW31) a través de una disolución acuosa que contenía trietilentetramina de calidad técnica al 60% (TETA al 1,0% en peso), canfosulfonato de trietilamonio (6,6% en peso) y N, N-dimetilaminopiridina (0,1% en peso) y se midió con una cuchilla de aire. Se puso entonces el lado activo del producto intermedio de la red (lado con recubrimiento de disolución acuosa) en contacto con una disolución orgánica de cloruro de 1,3,6-naftalenotrisulfonilo (0,16% en peso) y monoglisma (4,3% en peso) en Isopar G. Se hizo pasar entonces la membrana a través de un horno de convección a 120°C durante un periodo de tiempo de 2-6 minutos.

65 Se sometió a prueba la membrana en una variedad de alimentaciones de sal (2000 ppm) para determinar el rendimiento. La siguiente tabla muestra los datos de rendimiento para la membrana fabricada en el ejemplo 6 en disoluciones de alimentación de $MgSO_4$, Na_2SO_4 y MgC_{12} .

ES 2 350 161 T3

5	Rendimiento de la membrana del ejemplo 6	
10	Valor A	% de paso de sal
15	4,5	78,8
20	5,3	2,1
	5,6	5,0

25 Ejemplo 7

Membrana fabricada con calor

30 Se vertió una disolución acuosa de etilendiamina (1,0% en peso) y N,N-dimetilaminopiridina (0,1% en peso) y canfosulfonato de trietilamonio sobre la superficie superior de una membrana de soporte de PES (Osmonics HW31). Esta disolución se dejó en contacto con el soporte durante 1 minuto, tiempo tras el cual se drenó el fluido en exceso y se midió con una cuchilla de aire. Se vertió entonces una disolución orgánica que comprendía cloruro de 1,3,5-bencenotrisulfonilo (0,16% en peso) y monoglima (4,3% en peso) en Isopar G sobre la parte superior de la disolución acuosa medida. Esta disolución orgánica y la disolución acuosa se dejaron en contacto entre sí durante 1 minuto antes de que se drenara y evaporara la disolución orgánica en exceso con una cuchilla de aire. Tras esto, se secó la membrana en un horno a 100°C durante 6 minutos.

Se sometió a prueba entonces la membrana en una disolución de alimentación de NaCl (2000 ppm).

40

Ejemplo 8

Membrana fabricada con calor

45 Se preparó y sometió a prueba una membrana según el ejemplo 7 con los siguientes cambios. La disolución orgánica fue cloruro de 1,3,6-naftalenotrisulfonilo (0,16% en peso) y monoglima (4,3% en peso) en Isopar G. La siguiente tabla muestra los datos de rendimiento para las membranas fabricadas en el ejemplo 7 y el ejemplo 8:

50

55	Rendimiento de la membrana	
	Valor A	% de paso de sal
60	3,2	1,0
	7,7	1,5

65

ES 2 350 161 T3

Ejemplo 9

Membrana fabricada en un recubridor

5 Se preparó una membrana según el ejemplo 6 con las siguientes excepciones. La fase acuosa consistió en etilendiamina (1,0% en peso), canfosulfonato de trietilamonio (6,6% en peso), N,N-dimetilaminopiridina (0,1% en peso), alcohol isopropílico (20% en peso) y carbonato de sodio (0,2% en peso).

10 Se sometió a prueba la membrana en una alimentación de sal de NaCl (2000 ppm) para determinar el rendimiento.

Ejemplo 10

Membrana fabricada en un recubridor

15 Se preparó y sometió a prueba una membrana según el ejemplo 9 con las siguientes excepciones. La fase acuosa consistió en etilendiamina (1,0% en peso), canfosulfonato de trietilamonio (6,6% en peso) y N,N-dimetilaminopiridina (0,1% en peso). La disolución estaba compuesta por cloruro de 1,3,5-bencenotrisulfonilo (0,14% en peso) y monoglina (4,3% en peso) en Isopar G.

20 La siguiente tabla muestra los datos de rendimiento para la membrana fabricada en los ejemplos 9 y 10.

	Rendimiento de la membrana	
	Valor A	% de paso de sal
Ejemplo 9	11,1	8,7
Ejemplo 10	14,7	31,1

Ejemplo 11

Membrana fabricada con agente de secado

40 Se vertió una disolución acuosa de etilendiamina (1,0% en peso), N,N-dimetilaminopiridina (0,1% en peso) y canfosulfonato de trietilamina (6,6% en peso) sobre la superficie superior de una membrana de soporte de PES (Osmonics HW31). Esta disolución se dejó en contacto con el soporte durante 1 minuto, tiempo tras el cual se drenó el fluido en exceso y se midió con una cuchilla de aire. Se vertió entonces una disolución orgánica que comprendía cloruro de 1,3,6-naftalenotrisulfonilo (0,16% en peso) y monoglina (4,3% en peso) en Isopar G sobre la parte superior de la disolución acuosa medida. Esta disolución orgánica y la disolución acuosa se dejaron en contacto entre sí durante 1 minuto antes de que se drenara y evaporara la disolución orgánica en exceso con una cuchilla de aire. Tras esto, se secó la membrana en un horno durante 6 minutos a 100°C.

50 Se sometió a prueba la membrana en una alimentación de NaCl (2000 ppm) para determinar el rendimiento.

Ejemplo 12

Membrana con agente de secado y tratamiento posterior con amina para aumentar el flujo de membrana

55 Se preparó una membrana según el ejemplo 11 con los siguientes cambios. Tras la evaporación con cuchilla de aire de los compuestos orgánicos, se vertió una disolución de dietanolamina (10% en peso) en metanol sobre la superficie de la membrana. Se dejó en contacto ésta con la membrana durante 30 segundos, tiempo tras el cual se drenó el fluido en exceso. Entonces se secó la membrana y se sometió a prueba tal como se explica resumidamente en el ejemplo 11.

60 La siguiente tabla muestra los resultados de rendimiento de la membrana fabricada en los ejemplos 11 y 12:

65

ES 2 350 161 T3

		Rendimiento de la membrana	
		Valor A	% de paso de sal
5	Ejemplo 11 (Control)	4,9	5,3
10	Ejemplo 12 (tratamiento posterior con amina)	17,4	49,6

Ejemplo 13

20 *Membrana con agente de secado*

Se preparó y sometió a prueba una membrana según el ejemplo 11 con los siguientes cambios. La membrana de soporte usada fue una membrana de ultra-filtración de PS (colada en DMF/w binaria al 20% de 2 milipulgadas de espesor sobre un soporte de poliéster, a 30 fpm en agua DI a 18,5°C) con un valor A de 100 y MWCO de 11 K (retención de dextrano del 90%). La fase de amina fue una disolución acuosa de etilendiamina (3,0%), N,N-dimetilaminopiridina (0,1% en peso) y canfosulfonato de trietilamina (6,6% en peso). La disolución orgánica se dejó en contacto con la disolución acuosa durante dos minutos. Tras verter la fase orgánica, se colocó la membrana en un horno y se secó durante 6 minutos a 100°C.

30 Ejemplo 14

Membrana con agente de secado y alcohol

35 Se preparó y sometió a prueba una membrana según el ejemplo 13 con los siguientes cambios. La fase de amina fue una disolución acuosa de etilendiamina (3,0%), N,N-dimetilaminopiridina (0,1% en peso), canfosulfonato de trietilamina (6,6% en peso) y alcohol isopropílico (10% en peso).

40 Ejemplo 15

Membrana con agente de secado y alcohol

45 Se preparó y sometió a prueba una membrana según el ejemplo 13 con los siguientes cambios. La fase de amina fue una disolución acuosa de etilendiamina (3,0%), N,N-dimetilaminopiridina (0,1% en peso), canfosulfonato de trietilamina (6,6% en peso) y alcohol isopropílico (20% en peso).

La siguiente tabla muestra los resultados de rendimiento para las membranas fabricadas en los ejemplos 13, 14 y 15:

		Rendimiento de la membrana	
		Valor A	% de paso de sal
55	Ejemplo 13 (Control)	4,7	9,8
60	Ejemplo 14 (IPA al 10%)	7,4	11,7
65	Ejemplo 15 (IPA al 20%)	9,0	11,9

ES 2 350 161 T3

La invención se ha descrito con referencia a diversas técnicas y realizaciones y preferidas y específicas. Sin embargo, debe entenderse que pueden realizarse muchas variaciones y modificaciones mientras que se permanece dentro del alcance de la invención.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 350 161 T3

REIVINDICACIONES

1. Membrana compuesta que comprende una matriz de polímero de sulfonamida y un material de soporte poroso, en la que dicha matriz de polímero tiene un espesor promedio de desde 5 nm hasta 100 nm y está compuesta de residuos de compuesto de sulfonilo que tienen al menos dos restos sulfonilo y residuos de compuesto de amina que tienen al menos dos restos amina y dicha membrana tiene un valor A mayor de o igual a 2, y un valor de retención de cloruro de sodio mayor de aproximadamente el 85%.

2. Membrana según la reivindicación 1, en la que el residuo de compuesto de amina no es polietilenimina que tiene un peso molecular mayor de o igual a 600 daltons.

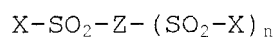
3. Membrana según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicha matriz de polímero tiene un espesor de desde aproximadamente 15 nm hasta aproximadamente 100 nm.

4. Membrana según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicha matriz de polímero tiene una razón de masa/área de desde aproximadamente 20 mg/m² hasta aproximadamente 200 mg/m².

5. Membrana según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicha matriz de polímero tiene una razón de masa/área de desde aproximadamente 50 mg/m² hasta aproximadamente 150 mg/m².

6. Membrana según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicha matriz de polímero tiene no más del 5 por ciento del volumen de matriz como defectos.

7. Membrana según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicha matriz de polímero comprende residuos de compuesto de sulfonilo derivados de un compuesto de sulfonilo de fórmula I:



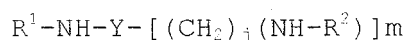
I

en la que cada X es un grupo saliente, Z es un núcleo orgánico que comprende de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono y n es un número entero desde 1 hasta 5.

8. Membrana según la reivindicación 7, en la que el núcleo orgánico contiene uno o más heteroátomos.

9. Membrana según la reivindicación 7, en la que Z es alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₇, alquil(C₄-C₁₆)cicloalquilo, cicloalqueno C₃-C₇, alquil(C₄-C₁₆)cicloalqueno, arilo C₆-C₁₄, aril(C₆-C₁₀)-alquilo C₁-C₈ o aril(C₆-C₁₀)-alquil C₁-C₈-arilo (C₆-C₁₀).

10. Membrana según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicha matriz de polímero comprende residuos de compuesto de amina derivados de un compuesto de fórmula II:



II

en la que Y es un núcleo orgánico; cada R¹ y R² es independientemente hidrógeno, un grupo alifático o un grupo aromático; m es 1, 2 ó 3; y j es cero o un número entero desde 1 hasta aproximadamente 10.

11. Membrana según la reivindicación 10, en la que Y es alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₇, alquil(C₄-C₁₆)cicloalquilo, cicloalqueno C₃-C₇, alquil(C₄-C₁₆)cicloalqueno, arilo C₆-C₁₀, aril(C₆-C₁₀)-alquilo C₁-C₈, aril(C₆-C₁₀)-alquil C₁-C₈-arilo (C₆-C₁₀), C₁-C₁₈-NHR³-alquilo C₁-C₁₈ o C₁-C₁₈-NHR³; y R³ es hidrógeno, alcoxilo C₁-C₈, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalqueno C₃-C₈, alquil(C₄-C₂₀)cicloalquilo, alquil(C₄-C₂₀)cicloalqueno, arilo C₆-C₁₀ o aril(C₆-C₁₀)-alquilo C₁-C₈.

12. Membrana según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicha matriz de polímero comprende residuos de compuesto de sulfonilo derivados de un compuesto de sulfonilo que tiene al menos dos grupos sulfonilo activados y un núcleo orgánico, y que comprende residuos de compuestos de amina derivados de un compuesto de amina que tiene al menos dos grupos amina primaria y/o secundaria y un núcleo orgánico.

13. Membrana según la reivindicación 12, en la que los residuos de compuesto de sulfonilo se seleccionan del grupo que consiste en residuo de bencenodisulfonilo, residuo de bencenotrisulfonilo, residuo de naftalenodisulfonilo,

ES 2 350 161 T3

residuo de naftalenotrisulfonilo, residuo de antracenildisulfonilo, residuo de antraceniltrisulfonilo, residuo de piridin-disulfonilo y cualquier combinación de los mismos.

5 14. Membrana según la reivindicación 12, en la que los residuos de compuesto de amina se seleccionan del grupo que consiste en residuo de etilendiamina, residuo de dietilentriamina, residuo de tris-(2-aminoetil)metano, tris-(2-aminoetil)amina, propanodiamina, butanodiamina, pentanodiamina, hexanodiamina, trietilentetramina, residuo de (aminoalquil)₁₋₄arilo, meta-xilenodiamina y 2-hidroxi-1,3-diaminopropano, y cualquier combinación de los mismos.

10 15. Membrana según la reivindicación 1, en la que el material de soporte poroso tiene un punto de corte de peso molecular tal como se mide mediante el método ASTM al 90% de rechazo de dextrano de menos de 30.000 Daltons.

16. Membrana según la reivindicación 1, que tiene un valor A de al menos 7 y una retención de NaCl de al menos el 98,5%.

15 17. Membrana según la reivindicación 1, que tiene una aspereza rms menor de 10.

18. Procedimiento para preparar una membrana compuesta según la reivindicación 1 que comprende: formar una matriz de polímero de sulfonamina sobre un material de soporte poniendo en contacto una primera fase que comprende un compuesto de amina que tiene un núcleo orgánico y al menos dos grupos amina primaria y/o secundaria, con una
20 segunda fase que comprende un compuesto de sulfonilo que tiene un núcleo orgánico y al menos dos grupos sulfonilo que pueden formar enlaces de sulfonamida con un grupo amina para formar la matriz de polímero de sulfonamida, en el que el tiempo para la formación de la matriz es de hasta aproximadamente 240 segundos.

25 19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la segunda fase comprende además un disolvente.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que el disolvente es un disolvente orgánico mixto.

30 21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que el disolvente orgánico mixto comprende un compuesto aromático, o un éster, o un éter, o una cetona, o un nitrilo.

22. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el tiempo para la formación de la matriz oscila hasta aproximadamente 120 segundos.

35 23. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la temperatura de cada fase es de desde aproximadamente la ambiental hasta aproximadamente 250°C.

24. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la primera fase comprende además un catalizador.

40 25. Procedimiento según la reivindicación 24, en el que el catalizador comprende un nucleófilo de base de Lewis que tiene átomos de nitrógeno o fósforo.

26. Procedimiento según la reivindicación 18, que comprende además secar la matriz.

45 27. Procedimiento según la reivindicación 26, que comprende además añadir un agente de secado a la matriz o bien durante su formación o bien directamente tras su formación en el que el agente de secado se selecciona del grupo que consiste en glicerina, ácido cítrico, glicoles, glucosa, sacarosa, canfosulfonato de trietilamonio, bencenosulfonato de trietilamonio, toluenosulfonato de trietilamonio, metanosulfonato de trietilamonio, canfosulfonato de amonio y bencenosulfonato de amonio.

50 28. Procedimiento según la reivindicación 18, que comprende además añadir un agente potenciador del flujo a cualquiera de las fases antes de la formación de la matriz o a la matriz después de su formación, en el que el agente potenciador del flujo es un mono o poliol C₁ a C₆, una diamina C₄ a C₁₂ o una amina de alcohol C₂ a C₁₀.

55 29. Procedimiento según la reivindicación 28, en el que el agente potenciador del flujo es dietilamina, etilendiamina, dietanolamina, etanolamina, metanol, etanol o alcohol isopropílico.

30. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 29, que comprende además someter la matriz a tratamiento tras la formación con un agente de cloración, una amina, un agente de metilación o un agente oxidante.

60

65