
POLÍMEROS ZWITTERIONICOS CARGADOS Y RETICULABLES Y MEMBRANAS QUE LOS COMPRENDEN

REFERENCIA A SOLICITUDES RELACIONADAS

[0001] La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud de Patente Provisional US Nº 63/364.755, presentada el 16 de mayo de 2022, cuya divulgación se incorpora a la presente como referencia en toda su extensión.

CAMPO DE LA DIVULGACIÓN

[0002] La presente divulgación se relaciona en general con polímeros zwitteriónicos cargados y reticulables y membranas elaboradas a partir de los mismos para aplicaciones de ósmosis inversa.

ANTECEDENTES

[0003] La filtración por membranas es un método importante y prometededor de purificación, recuperación y reutilización de agua. Se pueden utilizar membranas con diversos tamaños de poro para un amplio rango de objetivos, desde la simple eliminación de microorganismos causantes de enfermedades hasta la desalinización por ósmosis inversa (RO, por las iniciales en inglés de *Reverse Osmosis*). Las membranas también sirven como un método de separación eficiente, simple y escalable en diversas industrias, como las industrias de alimentos, bebidas, productos lácteos y bio/farmacéutica.

[0004] Las membranas con selectividad mejorada, o capacidad para separar solutos con mayor precisión, ofrecen mejorar la viabilidad económica y la eficiencia energética de otros varios productos. Por ejemplo, las membranas con selectividad mejorada entre aniones sulfato y cloruro podrían alterar la

composición del agua de mar y las aguas residuales para utilizarlas como fluido de perforación en pozos petrolíferos en alta mar, operando a menores presiones aplicadas. Las membranas con tamaños de poro extremadamente pequeños pero bajo rechazo de sal pueden conducir a una calidad de efluente altamente mejorada para aquellas corrientes de aguas residuales desafiantes, particularmente aquellas con alto contenido orgánico, como las de la industria alimentaria.

[0005] Todos los productos de membranas mencionados anteriormente frecuentemente se ven gravemente afectados por el ensuciamiento, definida como la degradación del rendimiento de la membrana debido a la adsorción y acumulación de componentes de la alimentación en la superficie de la membrana. Son comunes las graves reducciones de la permeabilidad de la membrana y los cambios de selectividad de la membrana. La gestión del ensuciamiento es un componente significativo de los costos asociados a los sistemas de membranas, que requieren un mayor consumo de energía, limpiezas periódicas que significan tiempos de inactividad, mantenimiento y uso de productos químicos, y procesos más complejos.

RESUMEN

[0006] En la presente se proveen materiales poliméricos diseñados para crear membranas con una selectividad mejorada y resistencia al ensuciamiento, con capacidades potenciales que incluyen un tamaño de poro efectivo ajustable que se puede reducir a <1 nm, una resistencia excepcional al ensuciamiento, resistencia química y estabilidad térmica mejoradas, y selectividad iónica.

[0007] En diversas implementaciones, la presente divulgación se refiere

a polímeros zwitteriónicos y membranas elaboradas a partir de los mismos. La presente divulgación incluye, sin limitación, los siguientes ejemplos de implementaciones.

[0008] Forma de realización 1: Un copolímero, que comprende una pluralidad de primeras unidades repetitivas, donde las unidades repetitivas son zwitteriónicas; una pluralidad de segundas unidades repetitivas; donde por lo menos algunas de las segundas unidades repetitivas comprenden cada una independientemente: una unidad reticulable; y una pluralidad de terceras unidades repetitivas, donde por lo menos algunas de las terceras unidades repetitivas son ionizables y las segundas unidades repetitivas y las terceras unidades repetitivas son diferentes.

[0009] Forma de realización 2: El copolímero de la forma de realización anterior, donde cada una de las primeras unidades repetitivas comprende independientemente sulfobetaína, carboxibetaína, fosforilcolina, alquil sulfonato de imidazolio, alquil sulfonato de piridinio o un grupo carboxibetaína.

[0010] Forma de realización 3: El copolímero de la forma de realización 1 o 2, o cualquier combinación de las mismas, donde cada una de las unidades repetitivas zwitteriónicas se forma independientemente a partir de: acrilato de sulfobetaína, acrilamida de sulfobetaína, acrilato de carboxibetaína, metacrilato de carboxibetaína, 2-metacriloiloxietil fosforilcolina, acriloxi fosforilcolina, acrilamida de fosforilcolina, metacrilamida de fosforilcolina, acrilamida de carboxibetaína, vinilpiridina carboxibetaína, vinilimidazol carboxibetaína, 3-(2-vinilpiridinio-1-il)propano-1-sulfonato, 3-(4-vinilpiridinio-1-il)propano-1-sulfonato, metacrilato de sulfobetaína o combinaciones de los mismos.

[0011] Forma de realización 4: El copolímero de cualquiera de las

formas de realización 1 a 3, o cualquier combinación de las mismas, donde por lo menos una porción de las segundas unidades repetitivas comprende unidades repetitivas hidrofóbicas.

[0012] Forma de realización 5: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 4, o cualquier combinación de las mismas, donde por lo menos una porción de las segundas unidades repetitivas comprende unidades repetitivas hidrofílicas.

[0013] Forma de realización 6: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 5, o cualquier combinación de las mismas, donde las unidades repetitivas hidrofóbicas se forman independientemente a partir de: un estireno, un acrilato de alquilo, un metacrilato de alquilo, una alquilacrilamida, un acrilonitrilo, un acrilato de arilo, un metacrilato de arilo, una arilacrilamida, un acrilato de alilo, una alilacrilamida, una alilmetacrilamida, un metacrilato de vinilo, una vinilmetacrilamida, una vinilacrilamida, un alilvinilbenceno (derivado del estireno), un cinamato, benzofenona, isopropil tioxantona, o combinaciones de los mismos.

[0014] Forma de realización 7: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 6, o cualquier combinación de las mismas, donde una segunda porción de las segundas unidades repetitivas comprende un segundo tipo de unidades repetitivas hidrofóbicas.

[0015] Forma de realización 8: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 7, o cualquier combinación de las mismas, donde cada una de las unidades repetitivas hidrofóbicas del segundo tipo se forma independientemente a partir de: un acrilato de alquilo, un metacrilato de alquilo, una alquilacrilamida, un acrilonitrilo, un acrilato de arilo, un metacrilato de arilo,

una arilacrilamida, un metacrilato de trifluoroetilo, un metacrilato de metilo, un metacrilato de etilo, un metacrilato de n-propilo, un metacrilato de n-butilo, un acrilonitrilo, un estireno o combinaciones de los mismos.

[0016] Forma de realización 9: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 8, o cualquier combinación de las mismas, donde por lo menos algunas de las segundas unidades repetitivas no comprenden una unidad reticulable.

[0017] Forma de realización 10: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 9, o cualquier combinación de las mismas, donde cada una de las segundas unidades repetitivas que no comprenden una unidad reticulable se forma independientemente a partir de: un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un metacrilato de trifluoroetilo, un metacrilato de metilo, un metacrilato de etilo, un metacrilato de n-propilo, un metacrilato de n-butilo, acrilonitrilo, un estireno o combinaciones de los mismos.

[0018] Forma de realización 11: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 10, o cualquier combinación de las mismas, donde la unidad reticulable comprende un doble enlace carbono-carbono.

[0019] Forma de realización 12: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 11, o cualquier combinación de las mismas, donde la unidad reticulable comprende un alilo ($\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), un vinilo (-CH=CH_2 o -CH=CH-), un éter vinílico (-O-CH=CH_2), o un éster vinílico (-CO-O-CH=CH_2).

[0020] Forma de realización 13: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 12, o cualquier combinación de las mismas, donde la unidad reticulable se polimeriza (por ejemplo, se reticula) mediante exposición a uno o más de: un fotoiniciador de radicales libres, radiación electromagnética,

tal como, por ejemplo, luz UV o un haz de electrones, alta temperatura, una reacción redox o combinaciones de los mismos.

[0021] Forma de realización 14: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 13, o cualquier combinación de las mismas, donde cada una de las terceras unidades repetitivas ionizables se forma independientemente a partir de: una sal de potasio del metacrilato de 3-sulfopropilo, un metacrilato, un acrilato, una acrilamida, un derivado de estireno que comprende uno o más de: un carboxilato, un ácido carboxílico, un sulfonato, un ácido sulfónico, una amina, un aminoácido, un fosfato, un ácido fosfónico, un fosfonio, un boronato o un ácido borónico, o combinaciones de los mismos.

[0022] Forma de realización 15: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 14, o cualquier combinación de las mismas, donde el copolímero tiene un peso molecular de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 10.000.000 Dalton, preferiblemente entre aproximadamente 20.000 y aproximadamente 500.000 Dalton, y más preferiblemente entre aproximadamente 20.000 y aproximadamente 100.000 Dalton. Por lo general, el peso molecular específico del copolímero se seleccionará de manera de adaptarlo a una aplicación particular.

[0023] Forma de realización 16: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 15, o cualquier combinación de las mismas, donde las primeras unidades repetitivas constituyen aproximadamente entre el 5 y el 95 % en peso del copolímero, preferiblemente entre aproximadamente 10 y 90 %, más preferiblemente entre aproximadamente 20 y 80 % y aún más preferiblemente entre aproximadamente 25 y 75 %.

[0024] Forma de realización 17: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 16, o cualquier combinación de las mismas, donde las segundas unidades repetitivas constituyen aproximadamente entre el 5 y el 95 % en peso del copolímero, preferiblemente entre aproximadamente 10 y 90 %, más preferiblemente entre aproximadamente 20 y 80 %, y aún más preferiblemente entre aproximadamente 25 y 75 %.

[0025] Forma de realización 18: El copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 17, o cualquier combinación de las mismas, donde las terceras unidades repetitivas constituyen aproximadamente entre el 5 y el 95 % en peso del copolímero, preferiblemente entre aproximadamente 10 y 90 %, más preferiblemente entre aproximadamente 20 y 80 %, y aún más preferiblemente entre aproximadamente 25 y 75 %. Por lo general, las combinaciones específicas de monómeros y sus rangos de peso se variarán de manera de adaptarlas a una aplicación particular.

[0026] Forma de realización 19: Una red de copolímero reticulado que comprende el copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 18, o cualquier combinación de las mismas.

[0027] Forma de realización 20: Una membrana de película delgada de material compuesto que comprende un sustrato poroso y una capa selectiva que comprende la red de copolímero reticulado de la forma de realización 19.

[0028] Forma de realización 21: La membrana de la forma de realización anterior, donde el tamaño de poro efectivo promedio del sustrato poroso es mayor que el tamaño de poro efectivo promedio de la capa selectiva.

[0029] Forma de realización 22: La membrana de la forma de realización 20 o 21, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa

selectiva está dispuesta sobre la parte superior del sustrato poroso.

[0030] Forma de realización 23: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 22, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva tiene un tamaño de poro efectivo promedio de entre aproximadamente 0,1 nm y aproximadamente 2,0 nm.

[0031] Forma de realización 24: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 23, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva tiene un tamaño de poro efectivo promedio de entre aproximadamente 0,1 nm y aproximadamente 1,2 nm.

[0032] Forma de realización 25: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 24, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva tiene un tamaño de poro efectivo promedio de entre aproximadamente 0,5 nm y aproximadamente 1,0 nm.

[0033] Forma de realización 26: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 25, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva tiene un espesor de entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 10 μ m.

[0034] Forma de realización 27: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 26, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva tiene un espesor de entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 2 μ m.

[0035] Forma de realización 28: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 27, o cualquier combinación de las mismas, donde la membrana de película delgada de material compuesto rechaza solutos cargados y sales.

[0036] Forma de realización 29: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 28, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva exhibe un rechazo al sulfato (SO_4^{2-}) mayor al 99%.

[0037] Forma de realización 30: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 29, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva exhibe un factor de separación de sulfato (SO_4^{2-})/cloruro (Cl^-) mayor de 50.

[0038] Forma de realización 31: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 30, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva exhibe un factor de separación de sulfato (SO_4^{2-})/cloruro (Cl^-) de aproximadamente 75.

[0039] Forma de realización 32: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 31, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva exhibe diferentes rechazos de aniones para sales con el mismo catión.

[0040] Forma de realización 33: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 32, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva exhibe diferentes rechazos de aniones para sales que se seleccionan entre NaF, NaCl, NaBr, NaI y NaClO_4 .

[0041] Forma de realización 34: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 33, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva exhibe un factor de separación de fluoruro (F^-)/cloruro (Cl^-) mayor de 5.

[0042] Forma de realización 35: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 34, o cualquier combinación de las mismas, donde

la capa selectiva exhibe un factor de separación de fluoruro (F^-)/cloruro (Cl^-) de aproximadamente 8.

[0043] Forma de realización 36: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 35, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva exhibe diferentes rechazos para monosacáridos y disacáridos.

[0044] Forma de realización 37: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 36, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva exhibe un factor de separación de glucosa/sacarosa mayor de 10.

[0045] Forma de realización 38: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 37, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva exhibe un factor de separación de xilosa/sacarosa mayor de 18.

[0046] Forma de realización 39: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 38, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva exhibe resistencia al ensuciamiento por una emulsión de aceite.

[0047] Forma de realización 40: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 39, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva es estable luego de ser expuesta al blanqueador de cloro [lavandina] (por ejemplo, a pH 4).

[0048] Forma de realización 41: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 40, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva exhibe selectividad basada en el tamaño entre moléculas orgánicas no cargadas.

[0049] Forma de realización 42: La membrana de cualquiera de las formas de realización 20 a 41, o cualquier combinación de las mismas, donde la capa selectiva exhibe rechazo de > 99% para moléculas neutras con diámetros hidratados mayores o iguales a aproximadamente 1 nm.

[0050] Forma de realización 43: Un método para producir una membrana de película delgada de material compuesto que comprende: proveer el copolímero de cualquiera de las formas de realización 1 a 18, o cualquier combinación de las mismas; depositar el copolímero sobre un sustrato poroso; y activar los grupos reticulables del copolímero para formar enlaces adicionales entre ellos.

[0051] Forma de realización 44: El método para producir la membrana de la forma de realización anterior, donde el paso de activación de los grupos reticulables del copolímero comprende uno o más de: exponer la membrana a un fotoiniciador de radicales libres, radiación electromagnética, un fotoiniciador de radicales libres y un ditiol, o combinaciones de los mismos.

[0052] Forma de realización 45: El método para producir la membrana de la forma de realización 43 o 44, o cualquier combinación de las mismas, donde el paso de exponer de la membrana a un fotoiniciador de radicales libres comprende exponer la membrana a un solvente que contiene el fotoiniciador de radicales libres y/o un fotoiniciador de radicales libres y un ditiol. La exposición de la membrana al solvente puede incluir, por ejemplo, sumergir, mojar, recubrir con, enjuagar con o humedecer de otra manera las partes que se desea tratar (por ejemplo, los grupos reticulables del copolímero) de la membrana.

[0053] Forma de realización 46: El método para producir la membrana

de la forma de realización 43 a 45, o cualquier combinación de las mismas, donde el paso de exponer de la membrana a la radiación electromagnética comprende exponer la membrana a la luz ultravioleta, un haz de electrones o irradiar de otra manera las partes que se desea tratar (por ejemplo, los grupos reticulables del copolímero) de la membrana.

[0054] Por lo general, se contemplan y consideran dentro del alcance de la invención otros pasos de tratamiento adicionales, como, por ejemplo, extinción de reacciones fotoquímicas [*quenching*], modificación de la superficie, limpieza, desactivación, etc., y se pueden llevar a cabo con diferentes solventes, rangos de radiación y tiempos de tratamiento.

[0055] Estas y otras características, aspectos y ventajas de la divulgación serán evidentes a partir de la lectura de la siguiente descripción detallada junto con las figuras adjuntas, que se describen brevemente a continuación. La invención incluye cualquier combinación de dos, tres, cuatro o más de las formas de realización mencionadas anteriormente, así como combinaciones de dos, tres, cuatro o más características o elementos establecidos en la presente divulgación, independientemente de si dichas características o elementos se combinan expresamente en una descripción de forma de realización específica en la presente. Es la intención que la presente divulgación sea leída de manera integral, de manera que cualquier característica o elemento separable de la invención divulgada, en cualquiera de sus diversos aspectos y formas de realización, se debe considerar combinable a no ser que el contexto indique claramente otra cosa.

DESCRIPCION DETALLADA

[0056] Se describe una familia de materiales poliméricos que

comprenden por lo menos tres tipos de unidades repetitivas: un monómero reticulable, un monómero zwitteriónico y un monómero iónico o ionizable. La presente divulgación permite la preparación sencilla de membranas de ósmosis inversa con una química polimérica novedosa. Estas membranas tienen preferiblemente mejores resistencia al ensuciamiento, tolerancia al cloro y estabilidad (por ejemplo, frente a daños químicos o térmicos).

[0057] Monómero reticulable: una unidad reticulable típica es un doble enlace $C=C$, que se puede polimerizar al ser expuesto a un fotoiniciador de radicales libres, incluyendo uno activado por luz ultravioleta (UV) o un haz de electrones. También es posible hacer esto utilizando métodos térmicos (es decir, utilizando un iniciador que se activa a mayores temperaturas), o mediante una reacción redox. La unidad reticulable puede no ser un doble enlace $C=C$ y, en cambio, se podría polimerizar mediante la exposición a la luz UV en ausencia de iniciadores de radicales.

[0058] El monómero zwitteriónico: sirve para conferir permeabilidad al agua y resistencia al ensuciamiento a la capa selectiva de membrana.

[0059] Monómero iónico o ionizable: cuando el monómero es iónico, posee una carga neta dentro de un determinado rango de pH, preferible pero no necesariamente en un rango amplio de pH. Cuando el monómero es ionizable, inicialmente es neutro pero puede alcanzar una carga neta mediante alguna reacción de ionización (por ejemplo, desprotonación o protonación) en un determinado rango de pH. En la presente, los monómeros iónicos o ionizables se denominarán monómeros iónicos/ionizables.

[0060] El material también puede incluir una unidad repetitiva hidrofóbica adicional que no es reticulable. Esta unidad repetitiva hidrofóbica

adicional puede ser un derivado de acrilato, metacrilato, acrilamida, metacrilamida o estireno. Algunos ejemplos de unidades repetitivas hidrofóbicas adicionales incluyen metacrilato de trifluoroetilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, acrilonitrilo y estireno.

[0061] Por lo general, estos copolímeros se pueden sintetizar mediante métodos bien conocidos en la ciencia de los polímeros. Si el grupo reticulable incluye un doble enlace $C=C$, tal como un grupo vinilo o alilo, este copolímero se puede sintetizar utilizando métodos controlados de radicales libres que solo interactúan con los grupos polimerizables más reactivos, por ejemplo, polimerización por radicales mediante transferencia de átomos (ATRP) y sus versiones modificadas, como ATRP con activadores regenerados por transferencia de electrones (ARGET-ATRP), la polimerización mediada por nitróxido (NMP) o la polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible (RAFT). También es posible preparar estos polímeros utilizando la polimerización por radicales libres normal mientras se controlan cuidadosamente las condiciones de la polimerización (por ejemplo, con una solución altamente diluida, baja conversión).

[0062] En diversas formas de realización, los copolímeros son copolímeros estadísticos y pueden incorporar los diferentes tipos de unidades repetitivas en un orden aproximadamente aleatorio (al contrario de los bloques). Además, los copolímeros pueden tener una arquitectura principalmente lineal. En algunas formas de realización, los copolímeros son lineales. En algunas formas de realización, los copolímeros están ramificados.

[0063] En diversas formas de realización, los copolímeros pueden tener

un peso molecular mayor de 5.000 g/mol, preferiblemente mayor de 30.000 g/mol, aún más preferiblemente mayor de 100.000 g/mol.

[0064] En diversas formas de realización, los copolímeros contienen unidades repetitivas zwitteriónicas en una concentración entre 10-90 % en peso, más preferiblemente 20-80 % en peso, y aún más preferiblemente entre 25-75 % en peso.

[0065] En una forma de realización, todas las unidades repetitivas hidrofóbicas son reticulables. En otra forma de realización, se utilizan tres monómeros: un monómero reticulable, un monómero hidrofóbico no reticulable y un monómero zwitteriónico.

[0066] En un ejemplo, como monómero reticulable se utilizó metacrilato de alilo (AMA). Otros derivados de acrilato, metacrilato, acrilamida, metacrilamida y estireno que incluyen grupos alilo ($\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), vinilo (-CH=CH_2 o -CH=CH-), éter vinílico (-O-CH=CH_2) y éster vinílico (-CO-O-CH=CH_2) en sus grupos laterales también son susceptibles de sufrir un tratamiento similar. Estos grupos funcionales se pueden polimerizar mediante polimerización por radicales libres, pero son significativamente menos reactivos que los grupos acrilato, metacrilato, estireno, acrilamida y metacrilamida, particularmente en los métodos de polimerización por radicales libres controlados que se describen en la presente. Algunos posibles monómeros reticulables incluyen (pero de manera no taxativa, a): acrilato de alilo, alilacrilamida, alilmetacrilamida, metacrilato de vinilo, vinilmetacrilamida, vinilacrilamida, alilvinilbenceno (derivado del estireno), otros acrilatos/metacrilatos/acrilamidas/estirenos de alquenilo (por ejemplo, acrilato de undecenilo) y monómeros con otros grupos laterales que contienen dobles

enlaces (por ejemplo, metacrilato de etilenglicol dicitropentenil éter, acrilato de etilenglicol dicitropentenil éter). Los monómeros adicionales que pueden sufrir reticulación incluyen acrilato, metacrilato, acrilamida, metacrilamida y derivados del estireno que incluyen cinamato ($C_6H_5CH=CHCO_2$), benzofenona ($C_6H_5)_2CO$) e isopropil tioantona ($C_{16}H_{14}OS$). Estos tres grupos laterales se pueden reticular mediante tratamiento ultravioleta sin el uso de un iniciador de radicales, y los dos últimos de estos grupos laterales se pueden utilizar potencialmente en combinación con un sinérgico, tal como una amina terciaria.

[0067] En el mismo ejemplo, se utilizó metacrilato de sulfobetaina (SBMA, por sus iniciales en inglés) como monómero zwitteriónico. Sin embargo, existe un amplio rango de monómeros zwitteriónicos que serán viables. Los monómeros que incluyen grupos sulfobetaina, fosforilcolina y carboxibetaina unidos a acrilato, metacrilato, acrilamida, metacrilamida, vinilpiridina, vinilimidazol y muchos otros grupos polimerizables son opciones viables.

[0068] En el mismo ejemplo, se utilizó sal de potasio del metacrilato de 3-sulfopropilo (SPMA, por sus iniciales en inglés) como monómero iónico/ionizable. Otros ejemplos de monómeros iónicos/ionizables incluyen metacrilato, acrilato, acrilamida o derivados de estireno que contienen carboxilato, ácido carboxílico, sulfonato, ácido sulfónico, amina, amino, fosfato, ácido fosfónico, fosfonio, boronato, ácido borónico u otros grupos iónicos/ionizables. Los grupos iónicos/ionizables pueden contener múltiples grupos iónicos o ionizables de manera que la carga de la molécula sea mayor o igual a +2 para cationes o menor o igual a -2 para aniones.

[0069] Si se utiliza, el monómero hidrofóbico no reticulable se puede

seleccionar entre un amplio rango. Los homopolímeros formados a partir de monómeros preferidos son insolubles en agua en las condiciones operativas. Los acrilatos, metacrilatos, acrilamidas y metacrilamidas sustituidos con fluoroalquilo y alquilo, y fluoroarilo y arilo, el estireno y sus derivados, el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo son todas opciones viables para este monómero hidrofóbico. En algunas formas de realización, el homopolímero de este monómero hidrofóbico tiene una temperatura de transición vítrea mayor de 0 °C, pero esto no es necesario. Los inventores han utilizado metacrilato de trifluoroetilo (TFEMA) para este fin.

[0070] Para formar la membrana, se usan estos copolímeros para recubrir un soporte poroso mediante métodos bien conocidos en la industria de las membranas (por ejemplo, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por pulverización). Luego de la deposición, se espera que los grupos zwitteriónicos e iónicos/ionizables formen agrupamientos debido a las interacciones de Coulomb.

[0071] Después de formar esta membrana, los grupos reticulables en las cadenas de copolímero se activan para formar enlaces adicionales entre ellos. En una forma de realización, esto se hace exponiendo primero a la membrana a un solvente que contiene un fotoiniciador de radicales libres, y exponiendo luego la membrana a luz ultravioleta y/o un haz de electrones. Esto activa los enlaces dobles del copolímero, creando enlaces entre las cadenas de polímero. En otra forma de realización, esto se hace exponiendo primero la membrana a un solvente que contiene un fotoiniciador de radicales libres y un ditiol, y exponiendo luego la membrana a luz ultravioleta y/o un haz de electrones. Esto activa los enlaces dobles del copolímero, creando enlaces

entre las cadenas de polímero. El ditiol sirve para acelerar la velocidad de reacción de reticulación.

[0072] Otros posibles enfoques de reticulación pueden incluir: No utilizar solvente durante la reticulación (por ejemplo, se puede agregar el fotoiniciador a la solución que se usa para recubrir el soporte con el copolímero) y luego exponer la membrana recubierta a radiación electromagnética (por ejemplo, luz UV); utilizar un iniciador de radicales libres térmico en lugar del fotoiniciador y realizar la reticulación mediante exposición a altas temperaturas; utilizar UV de alta intensidad sin fotoiniciador; reticulación térmica sin un iniciador; y/o utilizar un iniciador redox en lugar del fotoiniciador.

[0073] Luego de la reticulación, la capa selectiva de membrana tiene una estabilidad química y física mejorada. Se esperaría que el rendimiento de la capa se mantuviera estable durante una ventana operativa más amplia, lo que permite su uso a mayores temperaturas y/o con alimentaciones más complejas que contienen mayores concentraciones de sal, algunos solventes, etc.

[0074] El proceso de reticulación también se puede utilizar para ajustar y mejorar la selectividad de la membrana. Específicamente, si durante la reticulación la membrana se expone a un solvente que hincha preferentemente los dominios hidrofóbicos en oposición a los dominios zwitteriónicos, el tamaño de poro efectivo de la membrana se puede reducir a <1 nm, hasta un valor tan bajo como 0,74 nm y posiblemente aún más bajo, medido utilizando rechazos de moléculas de azúcar.

[0075] Se pueden encontrar detalles adicionales sobre la elaboración de las membranas descritas en la presente en las publicaciones PCT N° WO2021/232018 y WO2020/231797, y en los siguientes artículos: Lounder, S.

J., Asatekin, A. *Zwitterionic Ion-Selective Membranes with Tunable Subnanometer Pores and Excellent Fouling Resistance*. Chem. Mater. 2021, 33, 12, 4408–4416 y Lounder, S. J., Asatekin, A. *Interaction-Based Ion Selectivity Exhibited by Self-Assembled, Cross-Linked Zwitterionic Copolymer Membranes*. Proc Natl Acad Sci USA (En pruebas, 2021); cuyas descripciones completas se incorporan a la presente como referencia.

EJEMPLOS

[0076] Los siguientes ejemplos se exponen para que se pueda comprender más completamente la invención descrita en la presente. Los ejemplos que se describen en la presente solicitud se ofrecen para ilustrar los compuestos, composiciones, materiales, dispositivos y métodos provistos en la presente y de ninguna manera se deben interpretar como limitantes a su alcance.

Síntesis de polímeros:

[0077] Se sintetizaron copolímeros de: metacrilato de alilo (AMA), metacrilato de sulfobetaina (SBMA) y sal de potasio del metacrilato de 3-sulfopropilo (SPMA) mediante activadores regenerados mediante polimerización por radicales mediante transferencia de átomos con activadores regenerados por transferencia de electrones (ARGET-ATRP, por las iniciales en inglés de *Activators ReGenerated by Electron Transfer Atom Transfer Radical Polymerization*). En la Tabla 1 se resumen las diferentes composiciones de las soluciones de reacción que se utilizaron para la síntesis exitosa mediante ARGET-ATRP:

Tabla 1. Resumen de la síntesis de polímeros

Copolímero	Composición en la solución de reacción (% en peso)		
	AMA	SBMA	SPMA
P1	60	21	19
P2	60	16	24
P3	60	11	29

Elaboración de membranas

[0078] Las membranas de TFC [por las iniciales en inglés de *Thin Film Composite*, es decir película delgada de material compuesto] se prepararon utilizando los tres copolímeros de la tabla anterior (P1, P2 y P3). Para preparar una membrana de TFC, primero se disolvió un determinado copolímero en trifluoroetanol (TFE) al 5,0 % p/v (es decir, 5 g de polímero/95 ml de TFE). Luego, se hizo pasar la solución a través de un filtro de jeringa y se usó para recubrir una membrana de soporte (UE50, Trisep) utilizando una varilla con un alambre enrollado (Gardo, alambre de tamaño N° 16). Luego se transfirió la membrana recubierta a un horno de convección a 80 °C para evaporar el solvente.

Reticulación de membranas

[0079] De la lámina de membrana de TFC preparada se cortaron discos de membrana y se equilibraron con una solución activa ante los rayos UV compuesta de alcohol isopropílico (IPA) e ingredientes activos ante los rayos UV. Luego, para iniciar la reacción de reticulación se iluminó el disco de membrana con luz UV (365 nm) durante entre 2 y 20 minutos. Esto causó la fotopolimerización de los grupos AMA y dio como resultado una extensa

reticulación de la membrana para obtener reducciones en el tamaño de los poros.

[0080] Los ingredientes activos ante los rayos UV para una determinada reacción de reticulación fueron: (1) un fotoiniciador o (2) un fotoiniciador con un acelerador de reticulación de ditiol. Los ingredientes activos ante los rayos UV que se exploraron fueron: 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (HOMP); 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DPMA); y 1,6-hexanoditiol (HDT). A continuación, en la Tabla 2, se resumen las composiciones de la solución activa ante los rayos UV.

Tabla 2. Resumen de la solución activa ante los rayos UV

Descripción de la reticulación	Solvente	Fotoiniciador		Acelerador de Ditiol	
Fotopolimerización utilizando únicamente fotoiniciador	IPA	Ingrediente	Concentración (% p/v)	Ingrediente	Concentración (% p/v)
Fotopolimerización mediante fotoiniciador con acelerador de ditiol		HOMP	3	ninguno	n/d
		DMPA	2	ninguno	n/d
		HOMP	3	HDT	3
Fotopolimerización mediante fotoiniciador con acelerador de ditiol		HOMP	1,5	HDT	1,5
		DMPA	1,5	HDT	1,5

La anterior memoria descriptiva se considera suficiente para permitir que un experto en la materia pueda llevar a la práctica la invención. El alcance de la presente invención no debe ser limitado por los ejemplos provistos, ya que los ejemplos se han ofrecido solo con la intención de servir como ilustración de un aspecto de la invención y habrá otras formas de realización funcionalmente equivalentes que se encuentran dentro del alcance de la misma. Además de

las mostradas y descritas en la presente, habrá diversas modificaciones de la invención que resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de la descripción anterior y que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Las ventajas y los objetos de la invención no han sido necesariamente abarcados por cada forma de realización de la invención.