



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 041**

51 Int. Cl.:
B01D 71/32 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03739399 .8**
96 Fecha de presentación : **12.02.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1474222**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2004**

54 Título: **Membranas de halar.**

30 Prioridad: **12.02.2002 AU PS0466**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.08.2011

73 Titular/es:
SIEMENS WATER TECHNOLOGIES Corp.
181 Thorn Hill Road
Warrendale, Pennsylvania 15086, US

72 Inventor/es: **Mullette, Daniel y**
Müller, Heinz-Joachim

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 364 041 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

Membranas de Halar.

CAMPO TÉCNICO

- 5 La invención se refiere a un método de preparación de una membrana de Halar (copolímero de etileno-clorofluoroetileno, o poli(etileno-clorotrifluoroetileno)) en forma de fibras huecas para su uso en ultrafiltración y microfiltración.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

- 10 No debe interpretarse la siguiente discusión como una admisión con respecto al conocimiento general común en Australia.

- 10 Se conocen bien las membranas poliméricas sintéticas en el campo de la ultrafiltración y la microfiltración para una variedad de aplicaciones incluyendo desalinización, separación de gases, filtración y diálisis. Las propiedades de las membranas varían dependiendo de la morfología de la membrana, es decir, propiedades tales como simetría, forma de poro, tamaño de poro y la naturaleza química del material polimérico usado para formar la membrana.

- 15 Pueden usarse diferentes membranas para procesos de separación específicos, incluyendo microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa. La microfiltración y la ultrafiltración son procesos dirigidos por presión y se distinguen por el tamaño de la partícula o molécula que puede pasar o retener la membrana. La microfiltración puede retirar partículas coloidales muy finas en el rango micrométrico y submicrométrico. Como regla general, la microfiltración puede filtrar partículas de tan sólo 0,05 μm , mientras que la ultrafiltración puede retener partículas de tan sólo 0,01 μm y menores. La ósmosis inversa funciona a una escala incluso menor.

- 20 Las membranas de inversión de fase microporosas son particularmente adecuadas para la aplicación de eliminación de virus y bacterias.

- 25 Es necesaria un gran área superficial cuando se requiere un gran flujo de filtrado. Una técnica usada comúnmente para minimizar el tamaño del aparato usado consiste en formar una membrana en la forma de una fibra porosa hueca. Se forman haces con un gran número de estas fibras huecas (hasta varios miles) juntas y se alojan en módulos. Las fibras actúan en paralelo para filtrar una disolución para purificación, generalmente agua, que fluye en contacto con la superficie exterior de todas las fibras en el módulo. Aplicando presión, se fuerza el agua al interior del canal central, o luz, de cada una de las fibras mientras que los microcontaminantes permanecen atrapados en el exterior de las fibras. El agua filtrada se recoge en el interior de las fibras y se extrae a través de los extremos.

- 30 La configuración de módulos de fibra es una sumamente deseable ya que permite que los módulos logren un área superficial por unidad de volumen muy grande.

Además de la disposición de fibras en un módulo, también es necesario que las propias fibras poliméricas tengan la microestructura apropiada para permitir que se produzca la microfiltración.

- 35 De forma deseable, la microestructura de las membranas para ultrafiltración y microfiltración es asimétrica, es decir, el gradiente de tamaño de poro a lo largo la membrana no es homogéneo, sino que más bien varía en relación con la distancia en sección transversal dentro de la membrana. Las membranas de fibra hueca son preferiblemente membranas asimétricas que tienen pequeños poros en haces apretados en una o ambas superficies exteriores y poros más grandes y más abiertos hacia el borde interior de la pared de la membrana.

- 40 Se ha descubierto que esta microestructura es ventajosa ya que proporciona un buen equilibrio entre resistencia mecánica y eficacia de filtración.

Así como la microestructura, las propiedades químicas de la membrana también son importantes. La naturaleza hidrófila o hidrófoba de una membrana es una de estas propiedades importantes.

- 45 Las superficies hidrófobas se definen como "que repelen el agua" y las superficies hidrófilas como que "atraen el agua". Muchos de los polímeros usados para colar membranas porosas son polímeros hidrófobos. Puede forzarse el agua a través de una membrana hidrófoba mediante el uso de suficiente presión, pero la presión necesaria es muy alta (15-300 psi, 1,03 MPa), y una membrana puede dañarse a tales presiones y generalmente no se humecta de manera uniforme.

- 50 Las membranas microporosas hidrófobas se caracterizan normalmente por su excelente resistencia química, biocompatibilidad, bajo hinchamiento y buen rendimiento de separación. Por tanto, cuando se usan en aplicaciones de filtración de agua, es necesario hidrofilar las membranas hidrófobas o "empaparlas" para permitir la permeación de agua. Algunos materiales hidrófilos no son adecuados para membranas para microfiltración y ultrafiltración que requieren resistencia mecánica y estabilidad térmica puesto que las moléculas de agua pueden desempeñar el papel de plastificantes.

Actualmente, poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), polietileno (PE), polipropileno (PP) y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) son los materiales para membranas hidrófobas más populares y disponibles. PVDF presenta varias características deseables para aplicaciones de membrana, incluyendo resistencia térmica, resistencia química razonable (para una gama de productos químicos corrosivos, incluyendo hipoclorito de sodio), y resistencia a la intemperie (UV).

Aunque PVDF ha demostrado ser hasta la fecha el material más deseable de una gama de materiales adecuados para membranas microporosas, continúa la búsqueda de materiales de membrana que proporcionen mejor estabilidad química y rendimiento mientras que retienen las propiedades físicas deseadas requeridas para permitir que se formen las membranas y funcionen de manera apropiada.

En particular, se requiere una membrana que tiene una resistencia superior (en comparación con PVDF) a especies químicas más agresivas, en particular, agentes oxidantes y a condiciones de alto pH, es decir resistencia a disoluciones cáusticas. En particular con membranas para la filtración de agua, es sumamente deseable la resistencia al cloro. Se usa cloro para destruir bacterias y está presente invariablemente en los suministros de agua urbanos. Incluso a bajas concentraciones, un alto caudal de agua clorada puede exponer las membranas a grandes cantidades de cloro durante la vida útil de una membrana y puede conducir a amarilleamiento o fragilidad que son signos de degradación de la membrana.

Las membranas sintéticas microporosas son particularmente adecuadas para su uso en fibras huecas y se producen mediante inversión de fase. En este proceso, se disuelve al menos un polímero en un disolvente apropiado y se logra una viscosidad adecuada de la disolución. Puede colarse la disolución de polímero como una película o fibra hueca, y luego sumergirse en un baño de precipitación tal como agua. Esto provoca la separación de la disolución de polímero homogénea en un polímero sólido y una fase de disolvente líquida. El polímero precipitado forma una estructura porosa que contiene una red de poros uniformes. Los parámetros de producción que afectan a la estructura y las propiedades de membrana incluyen la concentración de polímero, la temperatura y los medios de precipitación y la cantidad de disolvente y no disolvente en la disolución de polímero. Estos factores pueden variarse para producir membranas microporosas con un gran intervalo de tamaños de poro (desde menor que 0,1 hasta 20 μm), y tiene una variedad de propiedades químicas, térmicas y mecánicas.

Las membranas para ultrafiltración y microfiltración de fibra hueca se producen generalmente o bien mediante separación de fases inducida por difusión (el proceso DIPS) o bien mediante separación de fases inducida térmicamente (el proceso TIPS).

Determinar las condiciones apropiadas para llevar a cabo el proceso TIPS no es simplemente una cuestión de sustituir un polímero por otro. A este respecto, la colada de una membrana de fibra hueca polimérica mediante el proceso TIPS es muy diferente a la colada o la extrusión de un artículo a granel del mismo material. El procedimiento TIPS es sumamente sensible, requiriendo cada polímero la selección cuidadosa de un codisolvente, un no disolvente, un disolvente o no disolvente de formación de lúmenes, un disolvente o no disolvente de recubrimiento y un agente de enfriamiento brusco, así como los parámetros de producción apropiados, para producir artículos porosos con la microestructura inducida químicamente deseada además de la estructura de alto contenido en fibra extruida global.

Se describe con más detalle el proceso TIPS en el documento PCT AU94/00198 (WO 91/17204) AU 653528.

El procedimiento más rápido para formar un sistema microporoso es la precipitación térmica de una mezcla de dos componentes, en el que la disolución se forma disolviendo un polímero termoplástico en un disolvente que disolverá el polímero a una temperatura elevada pero que no lo hará a menores temperaturas. Un disolvente de este tipo se denomina a menudo un disolvente latente para el polímero. Se enfría la disolución y, a una temperatura específica que depende de la velocidad de enfriamiento, se produce la separación de fases y la fase rica en polímero se separa del disolvente.

Todos los métodos prácticos de precipitación térmica siguen este proceso general que se revisa por Smolders *et al* en *Kolloid Z.u.Z Polymer*, 43, 14-20 (1971). El artículo distingue entre descomposición espinodal y binodal de una disolución de polímero.

La condición de equilibrio para la separación de fases líquido-líquido está definida por la curva binodal para el sistema de polímero/disolvente. Para que se produzca la descomposición binodal, se enfría la disolución de un polímero en un disolvente a una velocidad extremadamente lenta hasta que se alcanza una temperatura por debajo de la cual se produce la separación de fases y la fase rica en polímero se separa del disolvente.

Es más habitual que las fases no sean disolvente puro y polímero puro puesto que todavía existe cierta solubilidad del polímero en el disolvente y del disolvente en el polímero, hay una fase rica en polímero y una fase pobre en polímero. Para los fines de esta discusión, la fase rica en polímero se denominará la fase de polímero y la fase pobre en polímero se denominará la fase de disolvente.

Cuando la velocidad de enfriamiento es comparativamente rápida, la temperatura a la que se produce la separación de fases es generalmente menor que en el caso binodal y la separación de fases resultante se denomina descomposición espinodal.

5 Según el procedimiento dado a conocer en la memoria descriptiva estadounidense n.º 4.247.498, las concentraciones relativas de polímero y disolvente son tales que la separación de fases da como resultado gotas finas de disolvente que forman una fase continua de polímero. Estas gotas finas forman las celdas de la membrana. A medida que continúa el enfriamiento, el polímero se congela alrededor de las gotas de disolvente.

10 A medida que se reduce la temperatura, disminuyen estas solubilidades y aparecen cada vez más gotas de disolvente en la matriz de polímero. La sinéresis del disolvente con respecto al polímero da como resultado contracción y agrietamiento, formando de este modo interconexiones o poros entre las celdas. Un enfriamiento adicional solidifica el polímero. Finalmente, el disolvente se retira de la estructura.

15 Los métodos de precipitación térmica conocidos de formación de membranas porosas dependen de que la fase rica en polímero se separe del disolvente seguido por enfriamiento de modo que el polímero solidificado puede separarse entonces del disolvente. Si el disolvente es sólido o líquido cuando se retira del polímero depende de la temperatura a la que se lleva a cabo la operación y de la temperatura de fusión del disolvente.

20 Las verdaderas disoluciones requieren que haya un disolvente y un soluto. El disolvente constituye una fase continua y el soluto se distribuye uniformemente en el disolvente sin interacción soluto-soluto. Una situación de este tipo es casi desconocida con las disoluciones de polímero. Las largas cadenas de polímero tienden a formar interacciones o enlaces temporales con otras cadenas de polímero con las que entran en contacto. Por tanto, rara vez las disoluciones de polímero son verdaderas disoluciones sino que se encuentran a medio camino entre las verdaderas disoluciones y las mezclas.

25 En muchos casos, también es difícil establecer qué es el disolvente y qué es el soluto. En la técnica, es una práctica aceptada llamar disolución a una mezcla de polímero y disolvente si es ópticamente transparente sin inclusiones obvias de cualquier fase en la otra. Por ópticamente transparente, el experto entenderá que las disoluciones de polímero pueden tener cierta dispersión de las luces bien conocida debida a la existencia de grandes cadenas de polímero. La separación de fases se toma entonces como que es aquel punto, conocido como el punto de enturbiamiento, en el que existe una separación detectable ópticamente. También es una práctica aceptada referirse al polímero como el soluto y al material con el que se mezcla para formar la disolución homogénea como el disolvente.

30 En el presente caso, los inventores han tratado de encontrar un modo de preparar membranas de Halar sin el uso de disolventes sumamente tóxicos, y en particular, preparar membranas de Halar de fibra hueca asimétricas. Halar, o poli(etileno-clorotrifluoroetileno), es un copolímero alternante 1:1 de etileno y clorotrifluoroetileno, y que tiene la siguiente estructura:



35 Se conoce desde hace algún tiempo cómo producir membranas de Halar planas, y los procedimientos se dan a conocer en el documento US 4702836, por ejemplo. Los métodos anteriores no eran propicios para producir fibras huecas y además, utilizaban disolventes que son sumamente tóxicos con alto impacto ambiental, tales como 1,3,5-triclorobenceno, ftalato de dibutilo y ftalato de dioctilo.

40 Las propiedades de Halar lo hacen sumamente deseable en el campo de la ultrafiltración y la microfiltración. En particular, Halar tiene propiedades extremadamente buenas en relación con su resistencia tanto a cloro como a disoluciones cáusticas, pero también a ozono y otros agentes oxidantes fuertes. Aunque se han establecido estas aspiraciones durante cierto tiempo, se desconocía hasta ahora cómo satisfacer la necesidad percibida desde hace mucho tiempo de fabricar membranas de fibra hueca asimétricas a partir de un compuesto deseable de este tipo. Además, una desventaja en relación con los métodos de preparación existentes para membranas planas de Halar es que requieren el uso de disolventes sumamente tóxicos o disolventes que son de dudosa seguridad como mínimo. Por ejemplo, el estado de la técnica convencional es que los disolventes necesarios son disolventes aromáticos tales como ftalato de dibutilo (DBP), ftalato de dioctilo (DOP) y 1,3,5-triclorobenceno (TCB). Se requieren tales disolventes difíciles debido a la estabilidad química de Halar y su resistencia a los disolventes más comunes por debajo de 150°C.

50 Es un objeto de la presente invención superar o mejorar al menos una de las desventajas de la técnica anterior, o proporcionar una alternativa útil, particularmente en cuanto a los métodos de producción.

SUMARIO DE LA INVENCION.

La invención proporciona un método de fabricación de un material para ultrafiltración o microfiltración polimérico, poroso, de fibra hueca, asimétrico según se define en la reivindicación 1.

La membrana de Halar para ultrafiltración o microfiltración tiene una sección transversal asimétrica, una cara de poros grandes y una cara de poros pequeños.

Preferiblemente, la membrana de Halar polimérica porosa tiene tamaños de poro en el intervalo de 0,01 μm a 20 μm . Puede determinarse el tamaño de poro mediante el método denominado de punto de burbujeo.

- 5 Las membranas para ultrafiltración o microfiltración poliméricas porosas pueden ser o bien hidrófobas o bien hidrófilas, y pueden incluir otros materiales poliméricos compatibles con Halar. También pueden añadirse especies adicionales adaptadas para modificar el comportamiento químico de la membrana. En una alternativa sumamente preferida, la membrana polimérica porosa incluye además un agente de modificación para modificar el equilibrio hidrofiliicidad / hidrofobicidad de la membrana. Esto puede dar como resultado una membrana polimérica porosa que es hidrófila o alternativamente, una membrana polimérica porosa que es hidrófoba.

10 Preferiblemente, en el método de la invención se incorpora un agente lixiviable en el Halar.

En una realización preferida, el agente lixiviable es sílice.

- 15 Preferiblemente, la sílice está presente en una cantidad de desde el 10 hasta el 50% en peso del polímero final, y más preferiblemente de aproximadamente el 30%. La sílice puede ser sílice hidrófoba o sílice hidrófila. Son sumamente preferidas las sílices pirogénicas tales la hidrófila Aerosil 200 y la hidrófoba Aerosil R972

Preferiblemente, las membranas para ultrafiltración o microfiltración poliméricas porosas tienen una o más de las siguientes propiedades: alta permeabilidad (por ejemplo, mayor que 1000 LMH/h a 100 KPa), buena integridad macroscópica, espesor de pared uniforme y alta resistencia mecánica (por ejemplo, la extensión de la fuerza de rotura es mayor que 1,3 N).

- 20 Preferiblemente, el Halar está presente en la mezcla en una cantidad que oscila entre el 14-25%, y lo más preferiblemente de aproximadamente el 16-23%. Preferiblemente, el fluido de formación de luces es digol. En realizaciones sumamente preferidas, se lleva a cabo el procedimiento a temperaturas elevadas, preferiblemente mayores que 200°C, y más preferiblemente mayores que 220°C.

Preferiblemente, el fluido de recubrimiento se selecciona de uno o más de GTA, Citroflex-2 y digol.

- 25 Preferiblemente, se usa un agente de formación de poros lixiviable, más preferiblemente sílice. El método puede incluir además la etapa de lixiviar dicho agente de formación de poros lixiviable de dicha membrana. Preferiblemente, el agente de formación de poros es una sílice lixiviable, que se lixivía del dope mediante la disolución cáustica.

- 30 En determinadas realizaciones preferidas, el digol se usa como no disolvente y se usa independientemente agua como fluido de enfriamiento brusco.

Preferiblemente, el agente de formación de poros lixiviable es un sólido inorgánico con un tamaño de partícula promedio menor que 1 micra, y lo más preferiblemente es sílice lixiviable. En realizaciones sumamente preferidas, la sílice está presente en aproximadamente el 3-9%.

Preferiblemente, el agente lixivante es una disolución cáustica.

- 35 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La figura 1a y 1b son diagramas de procesos TIPS alternativos usados para preparar membranas HF.

Las figuras 2 y 3 son micrografías electrónicas de barrido de las membranas de la presente invención.

MEJOR MÉTODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCIÓN

El proceso TIPS se describe con más detalle en el documento PCT AU94/00198 (WO 91/17204).

- 40 Se disuelve el poli(etileno-clorotrifluoroetileno) en un disolvente adecuado y luego se hace pasar a través de un cabezal de coextrusión anular.

- 45 Hay dos maneras posibles de llevar a cabo los métodos de la presente invención en relación con fibras huecas. Una es mediante un cabezal de extrusión que tiene tres conductos concéntricos, tal como se muestra en la figura 1b en sección transversal, la otra es medida un cabezal de coextrusión cuádruple que tiene cuatro conductos concéntricos tal como se muestra en sección transversal en la figura 1a. El principio es ampliamente el mismo en ambos casos, excepto por la manera en que se pone en contacto el fluido de enfriamiento brusco con la fibra.

En ambos casos, el conducto 1 axial puede contener un fluido 11 de formación de luces. El primer conducto 2 concéntrico hacia fuera contiene una mezcla homogénea del sistema 12 de polímero y disolvente para formar la membrana, el siguiente conducto 3 concéntrico hacia fuera tiene un fluido 13 de recubrimiento. En el caso del

cabezal de extrusión triple, el agente de enfriamiento brusco es un baño o bien directamente adyacente al cabezal de extrusión o bien ligeramente separado por debajo del mismo con un espacio de aire intermedio. En el cabezal de extrusión cuádruple, el conducto 4 más exterior aplica un fluido 14 de enfriamiento brusco a la fibra.

5 En condiciones controladas térmicamente de manera cuidadosa, el fluido de formación de luces, la disolución de formación de membrana y el fluido de recubrimiento se ponen en contacto con un fluido de enfriamiento brusco a una temperatura predeterminada (y velocidad de flujo, si el agente de enfriamiento brusco se aplica por medio de un conducto concéntrico más exterior). La disolución de poli(etileno-clorotrifluoroetileno) entra en contacto con el fluido de formación de luces en el interior de la fibra hueca y con el fluido de recubrimiento y/o disolución del baño de enfriamiento brusco en el exterior de la fibra hueca.

10 Los fluidos de recubrimiento y de las luces contienen uno o más componentes del sistema de disolventes, solos o en combinación con otros disolventes, en proporciones seleccionadas (el primer componente puede estar ausente). La composición de los fluidos de recubrimiento y de las luces predetermina el tamaño de poro y la frecuencia de poros en las superficies de la membrana.

15 Cada fluido se transporta hasta el cabezal de extrusión por medio de bombas de dosificación individuales. Se calientan individualmente los tres componentes y se transportan a lo largo de tuberías aisladas térmicamente y con rastro de calor. El cabezal de extrusión tiene varias zonas de temperatura. El fluido de las luces, la disolución de formación de membrana (dope) y el fluido de recubrimiento se llevan sustancialmente a la misma temperatura en una zona de temperatura monitorizada estrechamente en la que se conforma el dope. Tal como se mencionó anteriormente, la naturaleza exacta del agente de enfriamiento brusco depende de si se usa el cabezal de extrusión cuádruple o triple. En el cuádruple, se introduce el fluido de enfriamiento brusco mediante un conducto concéntrico exterior. La fibra puede bajar por el tubo de enfriamiento brusco a una velocidad lineal significativamente diferente de la del fluido de enfriamiento brusco. La fibra puede hacerse pasar entonces a una cantidad adicional de fluido de enfriamiento brusco, si se desea.

25 En el sistema extrusor triple, la fibra sale de la boquilla, que puede estar opcionalmente en forma de un vástago para ayudar a determinar la estructura de la fibra. La fibra puede pasar a través de un espacio de aire opcional antes de pasar a un baño de enfriamiento brusco. La mayoría de las fibras dadas a conocer en el presente documento se prepararon mediante el cabezal de extrusión triple, tal como quedará claro por la inclusión de una distancia de espacio de aire en los parámetros de producción.

30 Cuando el fluido de enfriamiento brusco se pone en contacto con el dope, el dope experimenta una separación de fases líquido-líquido de no equilibrio para formar una matriz bicontinua de gran área interfacial de dos líquidos en la que la fase rica en polímero se solidifica antes de que pueda tener lugar la separación agregada en distintas fases de pequeña área interfacial.

35 Preferiblemente, se excluye cualquier cantidad de aire, gas o vapor (que no sea un gas o vapor que sirve como el fluido de las luces), durante la extrusión y se tensiona la fibra axialmente para estirla en un factor que oscila entre 1,5 y 5, alargando de ese modo los poros de superficie.

40 La membrana de fibra hueca sale del cabezal de extrusión completamente formada y no hay necesidad de ningún tratamiento de formación adicional excepto por la eliminación del sistema de disolventes de la membrana en una operación posterior a la extrusión que es común para un proceso de fabricación de membranas. En un método preferido, se usa un disolvente apropiado que no disuelve el polímero pero que es miscible con los disolventes del dope para eliminar el sistema de disolventes para el polímero de la membrana terminada.

El fluido de formación de luces puede seleccionarse de una amplia variedad de sustancias tal como se da a conocer en el presente documento. Puede usarse la misma sustancia como los líquidos de recubrimiento y enfriamiento brusco. Puede usarse agua o prácticamente cualquier otro líquido como el líquido de enfriamiento brusco. Se usa agua si se desea una estructura sumamente asimétrica.

45 En raras ocasiones pueden resultar membranas asimétricas del proceso TIPS. La tasa y velocidad de segregación se producen más rápido en la superficie exterior de la membrana y más lento alejándose de la interfaz. Esto da como resultado un gradiente de tamaño de poro con poros más pequeños en la superficie y poros más grandes adicionalmente hacia el interior. Los poros en la interfaz que en una fibra hueca son la capa exterior de la fibra y la pared de la luz pueden, en algunas circunstancias, ser tan pequeños que se produce una región de "piel".
50 Ésta es de aproximadamente una micra de espesor y es la región crítica para la filtración. Por tanto, el exterior de la fibra es de poros pequeños mientras que el centro de la región polimérica tiene un tamaño de poro grande.

Los ensayos con la membrana de poli(etileno-clorotrifluoroetileno) iniciales se llevaron a cabo mediante extrusión a partir de un aparato a pequeña escala en un agente de enfriamiento brusco acuoso, usando o bien triacetato de glicerol (GTA) o bien Citroflex 2 como disolvente. La estructura de las membranas observadas
55 mediante SEM pareció ser excelente, aunque había cierto grado de desprendimiento de la piel. La membrana preparada a partir de Citroflex pareció ser la más prometedora y tenía una piel relativamente abierta con varios orificios más grandes.

Se preparó una membrana de poli(etileno-clorotrifluoroetileno) mediante extrusión de la manera descrita anteriormente para el proceso TIPS. Las membranas de poli(etileno-clorotrifluoroetileno) se prepararon inicialmente sin el uso de un fluido de recubrimiento, usando GTA (tabla 1) o Citroflex2 (tabla 2) como disolvente.

5 **TABLA 1. MEMBRANA DE POLI(ETILENO-CLOROTRIFLUOROETILENO) NO RECUBIERTA - DISOLVENTE DE GTA**

Parámetro	Valor
Disolvente	100% de triacetato de glicerina (GTA)
Luz	100% de digol
Concentración de poli(etileno-clorotrifluoroetileno)	24%
Temperatura de cilindro	230°C
Inyectores de disolvente	230°C
Caudal	100 cc/min.
Velocidad de husillo	250 rpm
Temperatura de boquilla	212°C

10 El dope era completamente transparente y homogéneo, indicando una solubilidad completa del Halar en el GTA a 230°C. El dope solidificó en las condiciones ambientales tras aproximadamente 5 segundos. Se extruyó la fibra a través de una boquilla a una temperatura de 212°C en un agente de enfriamiento brusco acuoso. El espacio de aire era de aproximadamente 15 mm y el líquido de formación de luces era dietilenglicol (digol).

La selección de una temperatura de boquilla que es demasiado baja puede conducir al pulsado de la fibra y bloqueos en la boquilla. Halar funde a 240°C y se disuelve en GTA entre 210°C y 220°C con un punto de enturbiamiento a aproximadamente 215°C. El disolvente se varió a Citroflex 2 según la tabla 2

15 **TABLA 2 MEMBRANA DE POLI(ETILENO-CLOROTRIFLUOROETILENO) NO RECUBIERTA - DISOLVENTE DE CITROFLEX 2**

Parámetro	Valor
Disolvente	100% de Citroflex 2
Luz	100% de digol
Concentración de poli(etileno-clorotrifluoroetileno)	24%
Temperatura de cilindro	230°C
Inyectores de disolvente	230°C
Caudal	100 cc/min.
Velocidad de husillo	250 rpm
Temperatura de boquilla	212°C

20 El dope era completamente transparente y homogéneo como con la mezcla de GTA, indicando una solubilidad completa del polímero en Citroflex 2 a 230°C. El dope tenía una consistencia ligeramente mejor que la del dope de GTA y también solidificó en las condiciones ambientales tras aproximadamente 5 segundos.

20 Cuando se usó Citroflex 2 como disolvente, era necesario añadir calor extra a la boquilla para elevar la temperatura hasta niveles suficientes para impedir bloqueos. La fibra se extruyó eventualmente a través de una boquilla a una temperatura de aproximadamente 212°C en un agente de enfriamiento brusco acuoso. El espacio de aire era de aproximadamente 15 mm y el líquido de las luces era dietilenglicol (digol).

25 Las SEM mostraron que la estructura de la superficie y de la sección transversal tanto de membranas de fibra hueca de poli(etileno-clorotrifluoroetileno) preparadas usando GTA como de Citroflex 2 tiene una estructura y formación de poros adecuadas. Las fibras también eran sorprendentemente resistentes y dúctiles, con un alto grado de flexibilidad.

Se modificó adicionalmente el procedimiento mediante el uso de un recubrimiento sobre el exterior de la fibra. Se descubrió que el uso de composiciones de recubrimiento en la preparación de las membranas de Halar potenciaba la permeabilidad (2200 LMH) y mejoraba el punto de burbujeo (490 kPa) de las membranas resultantes. Los parámetros de procedimiento se muestran a continuación en la tabla 3.

5 **TABLA 3. MEMBRANA DE POLI(ETILENO-CLOROTRIFLUOROETILENO) RECUBIERTA - DIVERSOS DISOLVENTES**

Parámetro	Valor		
Disolvente	GTA		
Recubrimiento	GTA	Citroflex 2	Digol
Luz	100% de digol		
Concentración de polímero	21 %		
Temperatura de cilindro	230°C		
Inyectores de disolvente	230°C		
Caudal	100 cc/min		
Velocidad de husillo	250 rpm		
Temperatura de boquilla	200°C		

10 Como anteriormente, el dope era transparente y homogéneo, tenía buena consistencia y solidificó en las condiciones ambientales tras aproximadamente 5 segundos. Se extruyó la fibra a través de una boquilla a una temperatura de aproximadamente 200°C en un agente de enfriamiento brusco acuoso. El espacio de aire era de aproximadamente 15 mm y el líquido de las luces era dietilenglicol (digol).

15 Era necesario garantizar que se mantenían la temperatura de boquilla y un flujo de recubrimiento regular. Se minimizó o eliminó el flujo irregular mediante desgasificación del recubrimiento y los vasos con luces antes de su uso. Se instalaron conducciones calentadas para los fluidos de recubrimiento y de las luces para ayudar a mantener la temperatura de boquilla. También se usó aislamiento adicional, ya que se requiere que se mantenga una temperatura adecuada para producir una fibra hueca de poli(etileno-clorotrifluoroetileno) de calidad sistemática.

Se realizaron dos ensayos diferentes: recubrimiento con GTA y recubrimiento con Citroflex 2. Se produjo una muestra no recubierta para comparación.

20 **TABLA 4 RENDIMIENTO DE MEMBRANA DE FIBRA HUECA DE POLI(ETILENO CLOROTRIFLUOROETILENO) RECUBIERTA**

Parámetro	Sin recubrimiento	Recubrimiento con GTA	Recubrimiento con Citroflex 2
% de poli(etileno-clorotrifluoro-etileno)	21	21	21
Flujo de recubrimiento (cc/min)	0	10	10
Flujo de las luces (cc/min)	5	5	
Permeabilidad (LMH a 100 kPa)	-	2294	-
Punto de burbujeo (kPa)	-	490	-
Extensión de rotura (%)	-	92,9	-
Fuerza de rotura (N)	-	1,35	-
Fuerza/unidad de área (MPa)	-	4,6	-
DE/DI de la fibra (µm)	856/469	766/461	-

- 5 Tal como resultaba evidente a partir de las SEM de la muestra, la muestra sin recubrimiento tenía una piel impermeable, de ahí la ausencia de un resultado para la permeabilidad. La piel también tiene el efecto de aumentar la extensión de rotura (BE) y la fuerza de rotura (BF) artificialmente, por tanto estas pruebas no se realizaron tampoco.
- Los resultados de las muestras recubiertas con GTA mostraron que la permeabilidad era alta, como lo eran la extensión y la fuerza de rotura. En algunos casos, la fotografía de la sección transversal de la muestra recubierta con GTA mostró algunos pequeños “orificios”, probablemente producidos por burbujas en el dope.
- 10 El alto punto de burbujeo para la muestra con GTA indica que muchos poros más pequeños en lugar de un menor número de poros más grandes proporcionan el alto flujo. Puede observarse en las SEM que la membrana recubierta con Citrofex 2 tiene una buena estructura de poros.
- Para producir membranas con una piel superficial de densidad controlada y que tiene una naturaleza más hidrófila, se añadió sílice al dope con la intención de lixiviar posteriormente la sílice de la matriz de la membrana formada mediante el uso de una disolución cáustica.
- 15 Se sometió a prueba una sílice hidrófila, Aerosil R972 como aditivo a la mezcla de membrana de poli(etileno-clorotrifluoroetileno). El dope se coló para dar una membrana de fibra hueca, y las membranas de fibra hueca resultantes se enfriaron bruscamente en agua.
- Una vez que se hubieron colado las membranas, se lixivió una parte de las mismas en una disolución cáustica acuosa al 5% a temperatura ambiente durante 14 horas.
- 20 Tras haberse colado las membranas, y antes de la lixiviación, se examinaron las membranas usando microscopía electrónica de barrido. Generalmente, las estructuras eran extremadamente prometedoras, estando la superficie de las láminas completamente abierta y totalmente libre de cualquier piel.
- La adición de la sílice produjo una membrana hidrófila con una estructura sumamente porosa.
- 25 Posteriormente, la colocación de la muestra en soda cáustica para lixiviar la sílice proporcionó una drástica apertura en la estructura de membrana incluso adicional. El resultado de la lixiviación fue un cambio en la sección transversal de una estructura de tipo conglomerado a la formación de tipo esponja o calado más tradicional. La lixiviación con soda cáustica proporcionó una membrana de una buena estructura abierta.
- El dope óptimo para formar un polímero de poli(etileno-clorotrifluoroetileno) de tipo TIPS parece requerir la incorporación del 10-50% en peso de sílice con relación al polímero.
- 30 Se prepararon varias membranas de fibra hueca a partir del dope anterior. Las características de humectación eran tal como se deseaban y la estructura de membrana mostró una superficie extremadamente abierta. Aunque se usó el 3-6% de sílice en la presente invención, se apreciará que la cantidad puede variar significativamente sin apartarse del presente concepto inventivo.
- 35 La lixiviación de la sílice de las membranas tuvo un efecto aumentado sobre la permeabilidad y el tamaño de poro de las fibras huecas sin alterar las propiedades físicas deseables de la membrana.
- No se requiere necesariamente un largo tiempo de lixiviación y puede incorporarse en el procedimiento de producción como un tratamiento posterior del producto modular final. El proceso de lixiviación puede llevarse a cabo en cualquier momento, sin embargo hay una ventaja en posponer el proceso de lixiviación tanto como sea posible, puesto que puede superarse cualquier daño a la superficie de las fibras durante la manipulación mediante lixiviación que aumenta físicamente la porosidad de la membrana.
- 40 El análisis mediante SEM de las membranas mostró un alto grado de asimetría. La asimetría se define como un aumento gradual del tamaño de poro en la totalidad de la sección transversal de la membrana, de manera que los poros en una superficie de la fibra hueca son mayores que los demás. En este caso, se observaba el aumento de tamaño de poro desde la superficie exterior en la que los poros eran los más pequeños (y estaba presente una capa superficial bastante densa) hasta la superficie interior en la que los poros eran significativamente más grandes que los de la superficie exterior.
- 45 Así como la sílice, el proceso de lixiviación permite la introducción de otras funcionalidades en la membrana, tal como introducir ésteres hidrolizables para producir grupos para anclar especies funcionales a las membranas.
- 50 El proceso de lixiviación tiene la capacidad de mantener el carácter hidrófilo de una membrana tras la lixiviación. De nuevo, sin desear limitarse por la teoría, las partículas de sílice tienen un tamaño del orden de nanómetros de modo que, por consiguiente, la sílice se dispersa homogéneamente en la totalidad de la disolución de polímero. Cuando el polímero se precipita en el proceso de hilado, existe un grado de encapsulación de las

5 partículas de SiO₂ dentro de la matriz de polímero. Algunas de las partículas (o los conglomerados formados por varias partículas de sílice) se encapsulan totalmente por el polímero que precipita, algunas están libres de cualquier adhesión al polímero (es decir, se encuentran en los poros de la matriz de polímero) y algunas de las partículas se encapsulan parcialmente por el polímero de modo que una proporción de la partícula está expuesta al “poro” o a transferencia de fluido.

10 Cuando se ponen en contacto con agente cáustico, se cree que estas partículas se destruirán desde el lado accesible, dejando esa parte de la partícula tocando la matriz de polímero restante. El resto de la partícula de sílice se adhiere a la matriz de polímero mediante interacción hidrófoba y/o anclaje mecánico. El interior de la pared de la partícula es hidrófilo porque consiste en grupos OH unidos a sílice. Dado que la sílice se conecta a grupos hidrófobos en el otro lado, no puede disolverse adicionalmente.

15 Por tanto, cuando se tratan las membranas con disolución cáustica, la SiO₂ no encapsulada libre reacciona para formar silicatos de sodio solubles, mientras que las partículas semiexpuestas experimentan una reacción parcial para formar una superficie que atrae el agua (teniendo en cuenta que si se da la oportunidad, tales partículas se habrían disuelto totalmente). Se cree que los poros en la matriz de polímero formados durante la etapa de inversión de fase aún llenos de partículas de SiO₂ se limpian y vacían durante la lixiviación, proporcionando una membrana hidrófila muy abierta.

20 Se prepararon membranas de poli(etileno-clorotrifluoroetileno) que incorporaban el 3% de Aerosil R972 (sílice pirogénica) en la membrana mediante el proceso TIPS. Los parámetros de procedimiento se facilitan en la tabla 5. Entonces se puso la muestra de fibra de poli(etileno-clorotrifluoroetileno) en una disolución acuosa de agente cáustico al 5% en peso para lixiviar la sílice de la membrana. El mejor resultado en cuanto a permeabilidad era la membrana recubierta con (11294 LMH) pero tenía un bajo punto de burbujeo (110 kPa). El mejor resultado en cuanto a punto de burbujeo era la muestra recubierta con GTA (150 kPa).

TABLA 5 MEMBRANAS RECUBIERTAS CON SÍLICE

Parámetro	Valor			
Disolvente	GTA			
Recubrimiento	Ninguno	GTA	Digol,	Citroflex 2
Luz	100% de digol			
Concentración de polímero	21 %			
Aditivos	3% (de dope) Aerosil R972 suministrado como una suspensión en GTA			
Temperatura de cilindro	230°C			
Inyectores de disolvente	230°C			
Caudal	100 cc/min			
Velocidad de husillo	1250 rpm			
Temperatura de boquilla	200°C			

25 El dope era similar al producido en los ensayos anteriores. La diferencia más obvia era de opacidad (con la sílice incluida el dope era de un color blanco turbio).

Se extruyó la fibra a través de una boquilla a una temperatura de aproximadamente 200°C en un agente de enfriamiento brusco acuoso. El espacio de aire era de aproximadamente 15 mm y el líquido de las luces era dietilenglicol (digol).

30 Se tomaron varias muestras diferentes. Algunas no tenían recubrimiento, otras tenían recubrimientos con GTA, digol y Citroflex 2 aplicados a dos velocidades de producción diferentes (30 y 60 m/min). Los parámetros de producción se muestran en la tabla 6

TABLA 6 MEMBRANAS RECUBIERTAS CON SÍLICE

Parámetro	Sin recubrimiento	GTA	Digol	Citroflex 2
% de polímero	21	21	21	21
% de Aerosil R972	3	3	3	3
Flujo de recubrimiento (cc/min)	0	10	10	10
Flujo de las luces (cc/min)	5	5	5	5
Permeabilidad (LMH a 100 kPa)	0	1354	1564	3296
Punto de burbujeo (kPa)	0	238	>50	155
Extensión de rotura (%)	-	118	52,3	71,1
Fuerza de rotura (N)	-	1,81	1,30	0,86
Fuerza/unidad de área (MPa)	-	3,63	3,74	4,67
DE/DI de la fibra (μm)	624/356	968/550	783/414	614/385

5 Las SEM muestran que incluso con sílice en la membrana el uso de ningún agente de recubrimiento dio como resultado la formación de una superficie similar a una fibra hueca colada sin sílice. El aspecto de las superficies de las membranas de fibra hueca con GTA y Citroflex son similares, pero el recubrimiento con Citroflex proporciona una superficie más abierta. Esta apertura se refleja en la permeabilidad y el punto de burbujeo, las fibras recubiertas con Citroflex tienen un punto de burbujeo mucho menor y una permeabilidad mucho mayor que las muestras recubiertas con GTA. Las membranas recubiertas con GTA y Citroflex, con Aerosil tenían una permeabilidad próxima a la de las muestras de membrana de fibra hueca correspondientes preparadas con sílice añadida.

10 Las muestras recubiertas con digol tienen una superficie muy rugosa y no uniforme, tal como se muestra mediante el escaso punto de burbujeo.

Las muestras descritas en el presente documento se prepararon todas a una velocidad de producción de 30 m/min. Sin embargo, no se observó una diferencia significativa entre las velocidades de producción de 30, 60 y 100 m/min. en la colada de ninguna de las muestras.

15 Las muestras contienen sílice que puede lixiviarse de las fibras mediante el uso de soda cáustica (hidróxido de sodio). Por tanto, se determinó el efecto sobre la velocidad de flujo y el punto de burbujeo mediante lixiviación de una muestra no recubierta, una muestra recubierta con GTA y una muestra recubierta con Citroflex en disolución cáustica acuosa al 5% en peso a temperatura ambiente (23°C). Se omitió la muestra con digol de este proceso debido a sus malas propiedades. La tabla 7 a continuación proporciona los resultados de las fibras y siguen las SEM de las fibras lixiviadas.

20

TABLA 7 RESULTADOS PARA FIBRAS DE POLI(ETILENO-CLOROTRIFLUOROETILENO) CON SÍLICE LIXIVIADA

Parámetro	Sin recubrimiento	GTA	Citroflex 2
% de polímero	21	21	21
% Aerosil R972	3	3	3
Flujo de recubrimiento (cc/min)	0	10	10
Flujo de las luces (cc/min)	5	5	5
Permeabilidad (LMH a 100 kPa)	-	5867	11294
Punto de burbujeo (kPa)	-	150	107
Extensión de rotura (%)	-	115	81,0
Fuerza de rotura (N)	-	1,67	0,98
Fuerza/unidad de área (MPa)	-	3,36	5,43
DE/DI de la fibra (μm)	624/356	968/550	614/385

Las SEM tras la lixiviación de las fibras muestran algunas estructuras muy impresionantes. Todas las secciones transversales de las fibras son muy abiertas y en el caso de la muestra sin recubrimiento, cierta asimetría. La muestra no recubierta no generó poros de superficie incluso tras 5 días de lixiviación en el caso del 3% de sílice, aunque esto puede superarse incorporando un mayor contenido en sílice en la mezcla de dope. Las superficies de ninguna fibra se alteran drásticamente tras la lixiviación, pero hay un cambio significativo en la porosidad y el punto de burbujeo de las fibras.

Las muestras recubiertas con Citroflex tras la lixiviación aumentaron de flujo en casi el 350% (de 3296 a 11294 LMH) pero el punto de burbujeo de las fibras aunque ya bajo disminuyó en el 31% (desde 154 hasta 107 kPa). Esto concuerda con las SEM. Las muestras con GTA han concordado con estos resultados; la muestra con Aerosil (antes de la lixiviación) ha perdido una parte de su alto punto de burbujeo (desde 490 hasta 238 kPa) mientras que la permeabilidad permanece relativamente inalterada con la adición de Aerosil (como se habría esperado para la muestra con Citroflex).

La lixiviación posterior, sin embargo, proporcionó un drástico aumento del 320% en el flujo (desde 1354 hasta 5687 LMH) pero una disminución ligeramente mayor en el punto de burbujeo del 37% (desde 238 hasta 150 kPa).

La media de los resultados de la extensión de rotura (BE) y la fuerza de rotura (BF) para las muestras recubiertas con GTA y con Citroflex permanecieron inalteradas tras lixiviación durante 30-40 h en NaOH al 5% a temperatura ambiente. Esto muestra que el polímero y la membrana resultante resisten bien el ataque cáustico.

El uso del 3% de sílice no era suficiente para producir una membrana hidrófila. Sin embargo, abre no obstante la estructura de membrana y mejora los flujos.

Con mayor contenido en sílice, de hasta aproximadamente el 6%, el flujo y punto de burbujeo no cambian drásticamente de los resultados logrados con el 3% de Aerosil porque lo más probable es que la presencia de la sílice induzca los cambios en la estructura de membrana, no estas cantidades. La superficie de la fibra también se modifica para obtener una mejor retención.

Se conoce el uso de agentes de tratamiento posterior en la modificación de las propiedades de membranas para ultrafiltración. Se realizó un tratamiento posterior de este tipo, que implica empapar las fibras de Halar con una disolución acuosa de glicerol al 50% en peso durante 24 h. Los resultados mostrados a continuación en la tabla 8 comparan fibras de Halar idénticas por lo demás aparte del empapado con glicerol. Se observó que el empapado aumentaba drásticamente la permeabilidad de la membrana, de ser impermeable antes del tratamiento a tener una permeabilidad de $138 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ a 100 Kpa.

TABLA 8 EMPAPADO POSTERIOR CON GLICEROL

Parámetro	Halar Sin tratamiento posterior	Halar Glicerol acuoso al 50%, 24 h
Disolvente	100% de GTA	100% de GTA
Recubrimiento	100% de GTA	100% de GTA
% de polímero	21	21
Velocidad de Flujo de recubrimiento (cc/min)	2,5	2,5
Velocidad de flujo de las luces (cc/min)	5	5
Tracción (m/min)	80	80
Permeabilidad ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$) a 100 kPa	Sin flujo	138
Punto de burbujeo en agua (kPa)	>660	>660
Punto de burbujeo en HFE (kPa)	-	200-250
Extensión de rotura (%)	131	131
Fuerza de rotura (N)	1,14	1,14
Fuerza/unidad de área (Mpa)	6,82	6,82
DE/DI de la fibra	539/278	539/278

5 La capacidad de ampliarse a escala los métodos de síntesis de membranas a niveles de producción es importante. Los procedimientos utilizados para producir la gran cantidad de fibras no sólo deben poderse hacer funcionar a pequeña escala, sino que también deben ser lo suficientemente robustos para poder ampliarse a escala para su uso en un formato de producción más típico, en el que es necesario volver a optimizar los sistemas de disolventes, diseño de boquillas y otros parámetros de producción.

Se llevaron a cabo inicialmente ensayos en un sistema usado para la preparación comercial de membranas de PVDF mediante un proceso TIPS. Las principales diferencias fueron el uso de PEG200 como el fluido de enfriamiento brusco, en vez de agua.

Los parámetros de producción son tal como se muestran en la siguiente tabla 9.

10 **TABLA 9 PARÁMETROS DE PRODUCCIÓN**

Parámetro	Valor
Disolvente	Citroflex 2
Recubrimiento	Citroflex 2
Luz	100% de digol
Concentración de polímero	21 %
Temperatura de cilindro	230°C
Inyectores de disolvente	230°C
Caudal	100 cc/min.
Velocidad de husillo	250 rpm
Temperatura de boquilla	230°C

15 Como con los ensayos anteriores, el producto de extrusora era por completo ópticamente transparente y homogéneo. La fibra se hiló a través de configuraciones de boquillas de TIPS convencionales a una temperatura de 230°C, con un vástago largo (150 mm) en el que Citroflex 2 recubría la fibra. Finalmente la fibra aparecía en un tubo de vidrio con PEG200 como medios de enfriamiento brusco. No había espacio de aire y el líquido de las luces era dietilenglicol (digol).

El ensayo produjo fibras que tenían las propiedades mostradas en la tabla 10.

TABLA 10 – FIBRAS RECUBIERTAS CON CITROFLEX 2

Parámetro	Recubrimiento con Citroflex 2
% de polímero	21
Flujo de recubrimiento (cc/min)	10
Flujo de las luces (cc/min)	5
Permeabilidad (LMH a 100 kPa)	2596
Punto de burbujeo (kPa)	400
Extensión de rotura (%)	145,8
Fuerza de rotura (N)	1,3
Fuerza/unidad de área (MPa)	8,38
DE/DI de la fibra (µm)	626/439

Las SEM muestran una fibra con una morfología que presenta una sección transversal uniforme con un ligero grado de asimetría. También es evidente una estructura de poros muy gruesos en la superficie, con zonas con piel entremedias. Estas zonas con piel representan probablemente parte de la alta extensión de rotura (BE).

5 Este ensayo demuestra que pueden usarse diferentes líquidos de enfriamiento brusco para producir una membrana con una estructura aceptable. Esto está facilitado por el hecho de que el dope de Halar está muy próximo al punto de enturbiamiento, permitiendo el uso de la mayoría de no disolventes adecuados para el procedimiento como fluido de enfriamiento brusco proporcionando estructuras ligeramente diferentes. Sin embargo tal como se explica a continuación, dada la buena estructura con agua (el no disolvente más económico posible), no parece necesario usar otro tipo de enfriamiento brusco.

10 Se llevó a cabo un segundo ensayo con un dope similar usando una extrusora de cabezal triple tal como se muestra en la figura 1b. Se prefiere particularmente que la boquilla tenga una configuración de vástago. En la figura 1b, 13 es el fluido de recubrimiento, 12 es la disolución de polímero (dope) y 11 es el fluido de las luces. El vástago puede ser de cualquier longitud, pero particularmente es de entre 0,5 y 150 mm de modo que el recubrimiento cubriese la superficie de la fibra hilada uniformemente. El espacio de aire, la distancia entre la punta de la boquilla y el agente de enfriamiento brusco, puede ser cualquier longitud pero de la manera más ventajosa es de entre 0 y 10 mm. Los parámetros de producción se muestran en la tabla adjunta.

TABLA 11 PARÁMETROS DE PRODUCCIÓN

Parámetro	Valor
Disolvente	GTA, Citroflex 2
Recubrimiento	GTA, Citroflex 2
Luz	100% de digol
Concentración de polímero	21%
Temperatura de cilindro	230°C
Inyectores de disolvente	230°C
Caudal	100 cc/min.
Velocidad de husillo	250 rpm
Temperatura de boquilla	230°C

20 Se seleccionó una placa con preferencia a un vástago largo, siendo el objetivo reducir el tiempo de contacto entre el fluido de recubrimiento y la fibra hilada. Esto se cambió desde 150 mm hasta ~5 mm de placa más un espacio de aire muy pequeño (~5 mm) de modo que el tiempo de contacto con el recubrimiento es tan pequeño como sea posible. Después de esto, la fibra se introdujo directamente en un agente de enfriamiento brusco acuoso. Tanto la temperatura del fluido de recubrimiento como el tiempo de contacto total tienen un efecto significativo sobre la estructura de la superficie de la fibra.

25 Las SEM mostraron que las fibras presentan una diferencia en la estructura de la superficie en comparación con el ensayo de producción inicial. La temperatura de la boquilla y el recubrimiento se controlaron de manera bastante más precisa en los presentes ensayos. La temperatura de recubrimiento en el segundo ensayo era de 230°C ± 5°C, aproximadamente 100°C mayor que la temperatura de recubrimiento para los ensayos anteriores. Esta diferencia tiene un efecto drástico sobre la estructura de la superficie de la membrana.

30 Se tomaron varias muestras diferentes con recubrimiento con GTA y con Citroflex 2 a dos velocidades de producción diferentes (30 y 60 m/min.). Sólo se tomaron muestras con GTA como disolvente con un recubrimiento con GTA y asimismo para Citroflex 2. Los resultados se muestran en la tabla 12 y en las figuras, que muestran ejemplos representativos de las membranas.

35 La figura 2 es una SEM que muestra una membrana de Halar preparada a una velocidad de producción de 60 m/min. y recubierta con Citroflex a una velocidad de 7,5 cc/min.

La figura 3 es una SEM que muestra una membrana de Halar preparada a una velocidad de producción de 80 m/min. y recubierta con GTA a una velocidad de 2,5 cc/min.

TABLA 12 PROPIEDADES DE PRODUCCIÓN DE MEMBRANAS RECUBIERTAS

Parámetro	Citroflex 2					GTA				
% de polímero	21					21				
Flujo de recubrimiento (cc/min)	5	7,5	10	5	7,5	1	2	5	2,5	2,5
Flujo de las luces (cc/min)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Tracción (m/min)	60	60	60	80	80	60	60	60	80	100
Permeabilidad (LM ² H ⁻¹ a 100 kPa)	2633	3515	3161	2366	3090	38	19	64	-	57
Punto de burbujeo (kPa)	250	350	400	350	350	>660	>660	>660	>660	>660
Extensión de rotura (%)	66	53	29	42	57	185	184	168	131	132
Fuerza de rotura (N)	0,96	0,84	0,71	0,74	0,69	1,36	1,26	1,45	1,14	1,26
Fuerza/unidad de área (MPa)	6,78	3,63	4,35	2,49	2,07	4,87	7,50	5,20	6,82	7,56
DE/DI de la fibra (μm)	652/ 37 8	621/ 336	570/ 380	660/ 376	561/ 326	710/ 356	760/ 393	697/ 393	539/ 278	535/ 271

5 A diferencia de los resultados obtenidos en el ensayo inicial, las superficies en este caso debido a GTA y Citroflex ya no son similares y el recubrimiento con Citroflex proporciona una superficie menos abierta, al contrario que con ensayos previos. Lo más probable es que esto se deba al aumento de la temperatura de recubrimiento, puesto que a mayores temperaturas tanto el Citroflex 2 como el GTA se vuelven más agresivos como disolvente. Lo más probable es que el Citroflex comience a redisolverse parte de la superficie de la fibra antes de que se fuerce la precipitación final, solidificando así la estructura.

10 La estructura de membrana interna también parece verse afectada, los poros internamente con Citroflex 2 como disolvente parecen bastante más gruesos que los de la estructura con un disolvente de GTA, cuyos poros parecen muy pequeños y empaquetados de manera apretada. Esto se refleja en la permeabilidad y el punto de burbujeo, las fibras con Citroflex 2 como disolvente tienen un punto de burbujeo en agua mucho menor (250-400 kPa) pero una permeabilidad mucho mayor (2500-3500 LMH) que las muestras recubiertas con GTA. Dada una superficie regular en las fibras de Citroflex, podría aumentarse el punto de burbujeo y potenciarse la permeabilidad.

15 Las muestras con GTA son permeables sin embargo, a cualquier velocidad de flujo de recubrimiento. Las muestras con GTA tenían todos los puntos de burbujeo en agua bastante mayores que los que podría medir el porosímetro, pero se estimó que estaban en la región de 800-900 kPa. Estas muestras parecían más claramente asimétricas que las muestras con el Citroflex 2 como disolvente/recubrimiento.

20 Se sometieron a prueba las muestras para determinar su capacidad para la ultrafiltración. Las pruebas iniciales mostraron un punto de burbujeo en HFE de entre 200 y 300 kPa. Esto se correlaciona con una membrana con poros que se aproximan, si no se encuentran ya dentro, al intervalo de UF. Por consiguiente, se sometió a prueba una muestra para determinar la retención de proteínas con inmunoglobulina (IGG, PM = 120 kD). La muestra sometida a prueba era la primera de las muestras recubiertas con GTA con 1 cc/min. de recubrimiento. La muestra retuvo >95% de IGG, próximo a una membrana de UF conocida que tiene una retención del 98%.

25 Estas muestras de fibra no se trataron con glicerol, como es la práctica convencional para membranas de tipo UF. El glicerol impide que se hundan los poros muy pequeños con el secado de la membrana. Se empaparon con glicerol algunas muestras similares a las de UF sometidas a prueba antes del secado para impedir cualquier hundimiento de poro posible. Esto potenció la permeabilidad de la membrana hasta 138 LMH desde 0, y explica las escasas permeabilidades en las pruebas de UF.

TABLA 13 RESULTADOS DE UF

Disolvente de GTA/Recubrimiento 1 cc/mm de recubrimiento		
Muestra	Tiempo	LMH
Etanol	02:49:04	6,17
agua limpia	3:11:19.0	15,90
1	1:20:00.0	10,34
2	2:51:05.0	11,74
3	3:51:05.0	12,36

Tanto la velocidad de producción de las muestras de Citroflex 2 y GTA a 80 m/min. como las muestras a 100 m/min. (GTA) muestran muy poca diferencia con respecto a las muestras correspondientes de 60 m/min. en la estructura de la superficie de flujo, y no es evidente ninguna diferencia en %BE, BF ni en la permeabilidad.

- 5 El uso de GTA como recubrimiento para las fibras de Halar proporciona una notable cantidad de control tanto sobre la estructura como sobre la porosidad de la superficie de la fibra. Una menor velocidad de flujo de recubrimiento todavía parece mantener la fibra permeable y potencia la asimetría, mientras que una mayor velocidad de flujo de recubrimiento proporciona una superficie bastante más abierta. Es interesante que la permeabilidad de las muestras de 1 cc/min. no es muy diferente de las muestras de 5 cc/min, aunque la superficie de la fibra parece bastante menos porosa. Esto sugiere que el tamaño de poro interno es muy pequeño. Por tanto, si la porosidad de superficie se controla con precisión entonces o bien puede disminuirse la concentración de polímero o bien usarse Citroflex 2 como disolvente para aumentar la permeabilidad, todo a la vez que se mantienen un excelente punto de burbujeo/característica de retención de la fibra.

RESULTADOS DE RETENCIÓN DE VIRUS

- 15 Se preparó una muestra de membranas de fibra hueca de Halar según los métodos dados a conocer en el presente documento. La muestra se preparó a partir de un dope que contenía Halar 901LC a una concentración del 21%, con un flujo de recubrimiento de 0,3 ml/min. El recubrimiento, el disolvente y la luz eran todos GTA. El agente de enfriamiento brusco era en agua a 15°C.

Retención de dextrano:

- 20 Se prepararon de tres a cuatro fibras de aproximadamente 10 cm de largo en un bucle y se sellaron los extremos cortados con un pegamento epoxídico. Se filtró dextrano de peso molecular de 148 kd a través de esta fibra encapsulada. Se midió la concentración de alimentación y filtrado usando HPLC y se calculó el porcentaje de dextrano retenido por la fibra. Se retuvo aproximadamente el 25% del dextrano.

Retención de virus:

- 25 De modo similar, se prepararon de tres a cuatro fibras de aproximadamente 10 cm de largo en un bucle y se sellaron los extremos cortados con un pegamento epoxídico. Se filtró una disolución de virus de tipo MS2, a una concentración de alimentación de aproximadamente 30000 unidades por ml, a través de esta fibra encapsulada. Se calculó la retención logarítmica de virus y se determinó que era de 4,30. Normalmente, una membrana que tiene una reducción logarítmica viral de valor mayor que 4 se considera que es una membrana para ultrafiltración.

- 30 Prueba de permeabilidad:

- También se determinó la permeabilidad de las fibras del mismo lote que el usado para las pruebas de retención de dextrano y virus. Se sometieron a prueba de tres a cuatro fibras de 10 cm en forma de bucle y encapsuladas para determinar la permeabilidad en un "porosímetro". El porosímetro permite que se filtre agua a una presión de 100 kPa desde el exterior de las fibras hasta el interior y hacia fuera a través de los extremos de las fibras. Se registra el tiempo requerido para que pasen 10 ml de agua y se usa para calcular la permeabilidad en litros/metro².hora, que en el presente caso se determinó que era de 300 litros/metro².hora.

- 35 Se reprodujeron las pruebas de dextrano, virus y permeabilidad en un segundo lote de membranas de fibra hueca de Halar preparadas en idénticas condiciones y se obtuvieron resultados idénticos, lo que sugiere que no hubo problemas de reproducibilidad en el uso de Halar para fabricar las membranas para ultrafiltración y microfiltración.
- 40

Halar forma por sí mismo una membrana particularmente buena con un excelente punto de burbujeo y permeabilidad de agua limpia combinados. La adición de recubrimientos y sílice añade otra dimensión a las propiedades de la membrana.

- 5 Aunque se ha descrito la invención con referencia a realizaciones particulares, los expertos en la técnica entenderán que el concepto inventivo dado a conocer en el presente documento no se limita sólo a esas realizaciones específicas dadas a conocer.

Tabla 13 – Resumen de ensayos de Halar – Resumen de la producción de membranas

Muestra	% de polímero	Disolvente	Flujo de dope (cc/min)	Luz	Flujo de las luces (cc/min)	Longitud de vástago	Recubrimiento	Flujo de recubrimiento (cc/min)	Tracción (m/min)	Fluido de enfriamiento brusco	DE (um)	DI (um)	Peso (um)	Razón peso: DE	Permeabilidad (LMH)	%BE	BF (N)	BP (kPa)	Tensión (Mpa)
1	21	GTA	22	Digol	5	ninguno	ninguno	ninguno	35	Agua	856	469	193,5	0,23	-	-			
2	21	GTA	22	Digol	5	Corto	GTA	10	35	Agua	766	461	152,5	0,20	2294	92,9	1,35	486	4,6
3	21	GTA	22	Digol	5	Corto	GTA	10	60	Agua	775	481	147	0,19	2193	95,1	1,27	492	4,38
4	21	GTA	35	Digol	5	Largo	Citroflex 2	10	35	Agua	914	445	234,5	0,26					
5	21	GTA	22	Digol	5	Largo	Citroflex 2	10	35	Agua	802	486	158	0,20					

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de una membrana para ultrafiltración o microfiltración polimérica porosa de fibra hueca asimétrica que comprende las etapas de:
 - 5 (a) calentar una mezcla que comprende Halar y un sistema de disolventes que comprende inicialmente un primer componente que es un disolvente latente para Halar, incluyendo dicho primer componente éster etílico del ácido cítrico o triacetato de glicerol
y opcionalmente un segundo componente que es un no disolvente para Halar en el que, a temperatura elevada, Halar se disuelve en el sistema de disolventes para proporcionar una disolución ópticamente transparente,
 - 10 (b) formar la mezcla es en una forma de fibra hueca;
 - (c) poner en contacto una superficie externa de dicha mezcla con un fluido de recubrimiento;
 - (d) poner en contacto una superficie de luz interna de dicha mezcla con un fluido de formación de luces;
 - 15 (e) enfriar rápidamente dicha mezcla de modo que una separación de fases líquido-líquido de no equilibrio tiene lugar para formar una fase continua rica en polímero y una fase continua pobre en polímero entremezclándose las dos fases en forma de matriz bicontinua de gran área interfacial,
 - (f) continuar enfriando hasta que solidifique la fase rica en polímero; y
 - (g) retirar la fase continua en polímero del material polimérico sólido, de manera que la membrana resultante está en forma de una fibra hueca:
en el que las etapas (b), (c) y (d) se llevan a cabo mediante coextrusión.
- 20 2. Método según la reivindicación 1, en el que dicho fluido de recubrimiento se selecciona de uno o más de triacetato de glicerol, éster etílico del ácido cítrico y digol.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Halar está presente en la combinación en una cantidad que oscila entre el 14-25%.
- 25 4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Halar está presente en la combinación en una cantidad que oscila entre el 16-23%.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido de formación de luces es digol.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla se calienta en la etapa a), hasta una temperatura mayor que 200°C, preferiblemente mayor que 220°C.
- 30 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha mezcla de Halar incorpora además un agente de formación de poros lixiviable; en el que dicho agente de formación de poros lixiviable se retira de dicha membrana con un agente lixivante tras la colada de dicha membrana.
8. Método según la reivindicación 7, en el que el agente de formación de poros lixiviable es un sólido inorgánico con un tamaño de partícula promedio menor que 1 micra.
- 35 9. Método según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que el agente lixiviable está presente en una cantidad de desde el 10 hasta el 50% en peso del polímero final.
10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el agente lixiviable está presente en una cantidad del 30% en peso del polímero final.
- 40 11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que el agente lixiviable está presente en aproximadamente el 3-9%.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que el agente de formación de poros lixiviable es sílice.
13. Método según la reivindicación 12, en el que la sílice es sílice hidrófila.
- 45 14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en el que el agente lixivante es una disolución cáustica.
15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa digol como no disolvente y se usa independientemente agua como fluido de enfriamiento brusco.

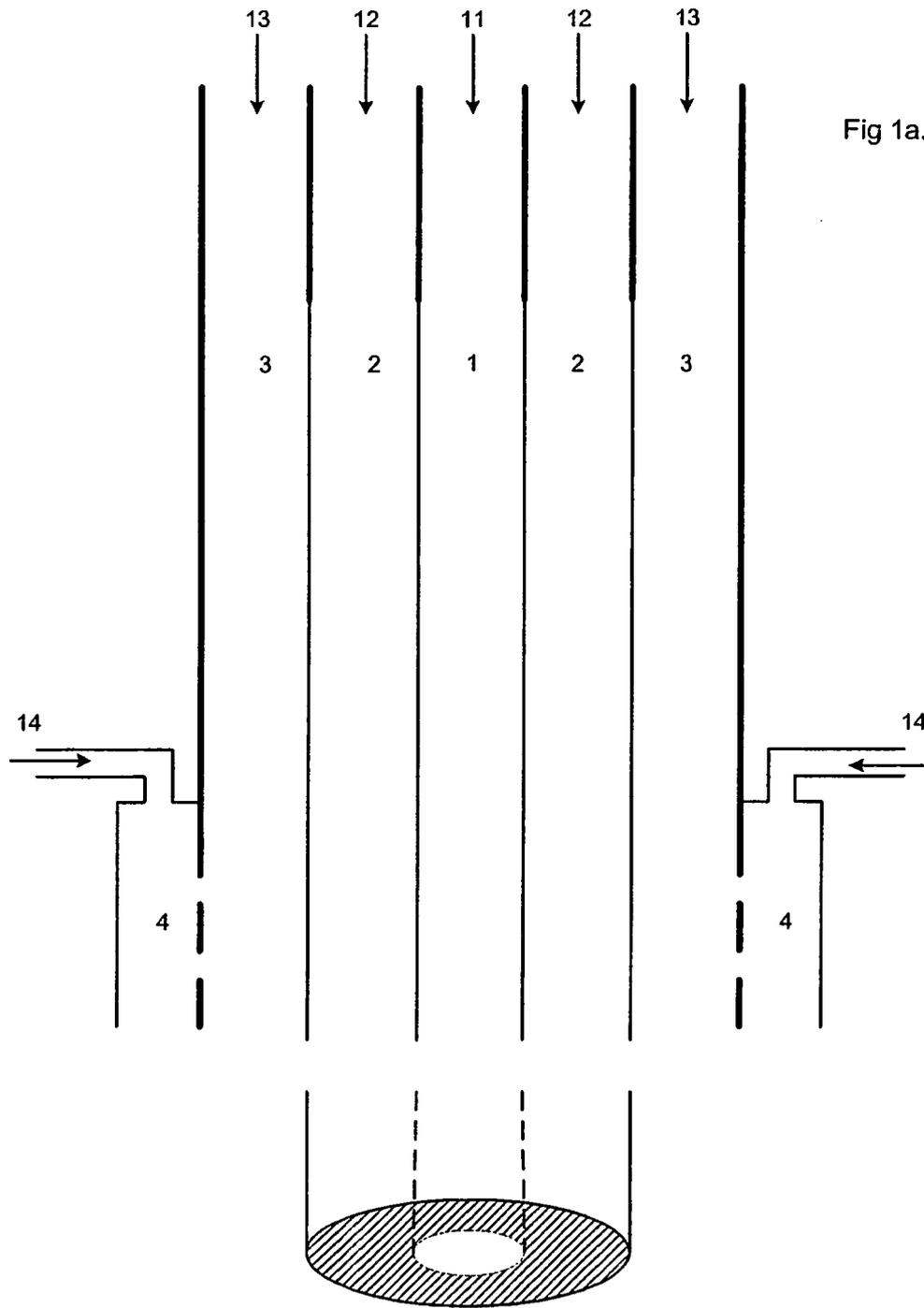


Fig 1a.

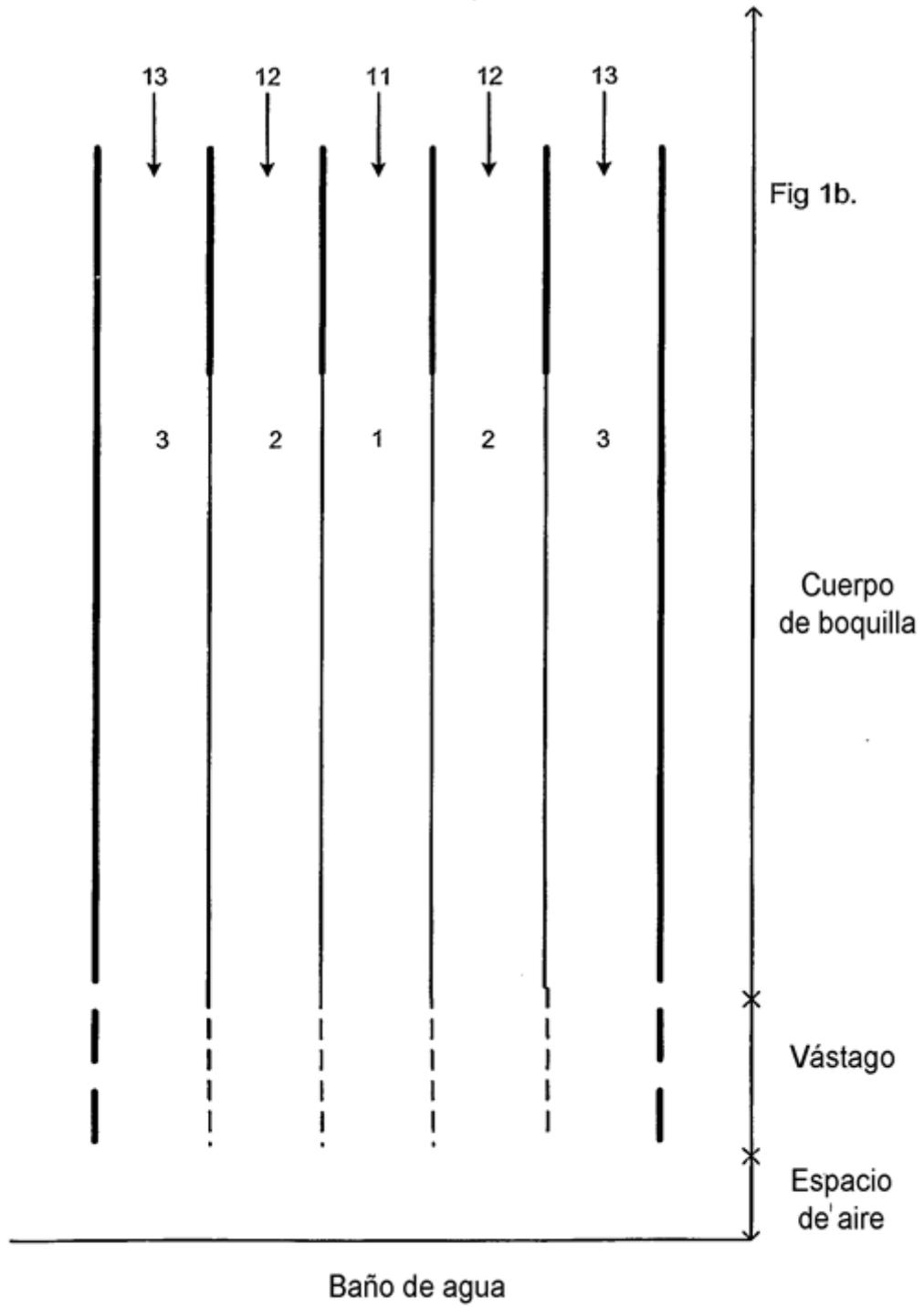


Fig. 2

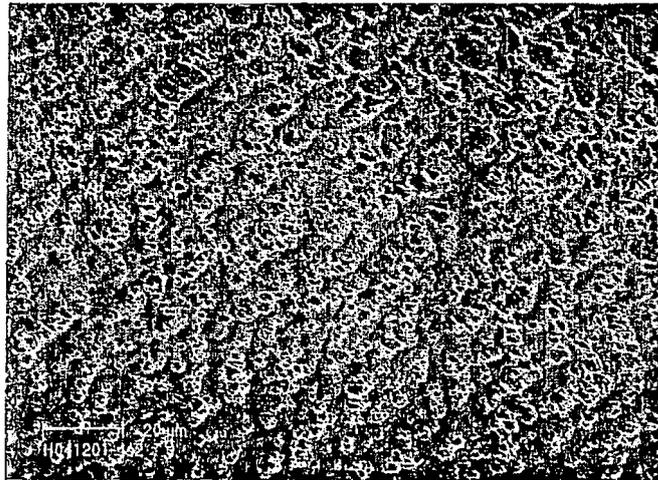
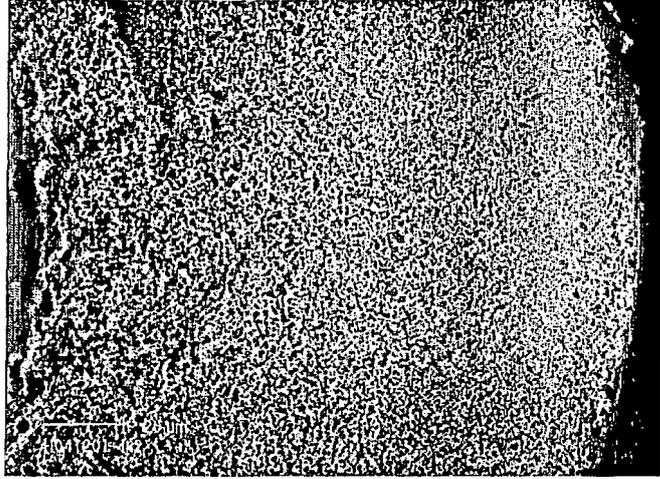


Fig. 3

