



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 126**

51 Int. Cl.:

**B01D 69/10** (2006.01)

**B01D 69/08** (2006.01)

**B01D 69/14** (2006.01)

**B01D 71/34** (2006.01)

**C08K 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00930952 .7**

96 Fecha de presentación : **01.06.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **2054142**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2009**

54

Título: **Membrana de fibras huecas y soporte tubular trenzado para la misma.**

30

Prioridad: **17.06.1999 US 335073**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.09.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.09.2011**

73

Titular/es: **ZENON TECHNOLOGY PARTNERSHIP  
The Corporation Trust Company Corporation  
Trust Centre  
1209 Orange Street  
Wilmington, Delaware 19801, US**

72

Inventor/es: **Goodboy, Kenneth, Paul;  
Mahendran, Mailvaganam y  
Fabbricino, Luigi**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 365 126 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

Membrana de fibras huecas y soporte tubular trenzado para la misma

**Campo de la Invención**

5 La presente invención se refiere a un soporte tubular trenzado para una película de polímero que funciona como una membrana semipermeable asimétrica en aplicaciones de microfiltración (MF) y ultrafiltración. El tubo trenzado es de apenas de mm de diámetro exterior y se basa en la película de polímero para empapar el producto de membrana de fibras con gran flujo sostenible junto con una resistencia a la abrasión suficiente de manera que una madeja de fibras (también denominado "módulo") se puede utilizar en una aplicación de filtración comercial durante varios meses sin la formación de orificios.

10 **Antecedentes de la invención**

15 La patente de los Estados Unidos Nº 5.472.607 concedida a Mailvaganam Mahendran y col. divulga una membrana semipermeable de fibras huecas en la cual un soporte macroporoso tubular es revestido superficialmente en su superficie exterior por una película fina de polímero, más preferiblemente de difluoruro de polivinilideno. La trenza tubular es flácida pero otros detalles de la estructura de la trenza no se especifican. Por ejemplo, el efecto de las características del material que forma la trenza no se conoce; tampoco es el efecto de una sección transversal que no era perfectamente circular, es decir, que tiene una forma de cilindro" sustancialmente inferior a 1,0. El término "forma de cilindro" (a veces denominada "redondez") se refiere a la medida de perfección con la que la sección transversal circular del soporte tubular coincide con la geometría de un verdadero círculo dibujado para corresponder con el diámetro medio de la trenza, siendo una coincidencia perfecta 1,0. Por lo tanto no se conocía en ese momento la medida de cristicidad con la que las características físicas de una trenza preferida se referían al rendimiento de una membrana de fibras huecas usando la trenza.

20 En una trenza comercialmente disponible, hecha con equipo de tronzado convencional de hilo comercialmente disponible, había numerosas "roturas" en la fibra; también acumulaciones de filamentos rotos, denominados pelusa, trenzada en la pared cilíndrica de la trenza dio como resultado puntos débiles en la película de polímero revestida sobre la superficie; y filamentos rotos, denominados "patillas", que sobresalen de la superficie de la trenza tubular, que dieron como resultado dominios de polímero demasiado espesos que se concentraron alrededor de los bigotes; y cuando el dominio no era demasiado espeso, los bigotes tiene tendencia a producir orificios.

30 Además, si la urdimbre abierta de la trenza proporcionó bien una porosidad de trenza demasiado elevada o demasiado porosa al medirse con la resistencia al flujo de aire, la membrana de fibras formada no se podía usar en una instalación comercial. Demasiado abierta una urdimbre daba como resultado que la trenza estuviese empotrada, es decir, encerrada por y fijada firmemente en el polímero que también se infiltra en el orificio de la trenza; de este modo, demasiado abierta una urdimbre da como resultado una permeabilidad muy reducida. Demasiado prieta una urdimbre da como resultado que el polímero no se ancle suficientemente bien en la superficie; esto incrementa la probabilidad de que, en servicio, la película de polímero se pele desde la trenza. En operación el flujo fue excelente, las partes de la película de polímero se encontraron que algunas veces se habían pelado cuando las fibras se habían retrolavado con agua limpia u otro medio fluido, bien agua o permeato a presión; o partes de la película se "arrancaron" de la superficie de las fibras cuando sus orificios fueron impulsados con aire a presión. Incluso con la mejor trenza producida en condiciones controladas, la contracción durante el uso en un medio acuoso varaba de manera impredecible. Este dio como resultado fibras tensas que se ensuciaban prematuramente porque eran incapaces de desplazarse lo suficiente para permanecer limpias o se rozan entre sí. Si están demasiado tensas, las fibras se rompen antes de ensuciarse, o se desgarran de la resina de encapsulado en la cabecera. Particularmente, porque es esencial para un mejor rendimiento, y para despojarse de los contaminantes de las superficies de las membranas de fibras huecas, que una madeja de fibras opere con fibras "flojas", la estructura de la trenza necesita para sobrevivir giros repetitivos, y no se sabía qué característica(s) física(s) de la trenza era propicia para tal supervivencia. Una forma de cilindro inferior a 0,8 daba como resultado una película de polímero con las variaciones inaceptables de espesor que dan como resultado falta de uniformidad de flujo y zonas que se ensuciaban demasiado fácilmente.

45 El objetivo para conseguir una gran fuerza llevaba a elegir un hilo de alta resistencia, por ejemplo, de vidrio, aramida o cualquier otro material de alto módulo, para beneficiarse de su alta resistencia y estabilidad. Por ejemplo, una trenza tejida de multifilamentos de vidrio, tiene una extensión máxima insignificante a la rotura, inferior al 5%, y es esencialmente no contraíble. Sin embargo, en la práctica, las fibras trenzadas tejidas con hilos de alto módulo estable no son deseables, ya que proporcionan una adherencia inadecuada de la película a la superficie de la trenza, atribuida a la recuperación insignificante de humedad de estas fibras, y cuando está mojada, la trenza es demasiado frágil para un servicio prolongado. En particular, no se sabía que un cierto intervalo de recuperación de humedad en el material de la trenza era esencial para un funcionamiento óptimo de las membranas de fibras huecas recubierta con una película de polímero hidrofílico y opera en un medio acuoso o alcohólico. La recuperación de humedad es el porcentaje de humedad en un material textil puesto en equilibrio con una atmósfera normal después de un secado parcial, calculado

como un porcentaje del peso libre de humedad.

- El objetivo de anclar de manera no amovible la película de polímero, y conseguir un "punto de burbujeo" alto en una membrana sin defectos (tales como orificios) no se identificó en la patente 5.472.607'607 porque los factores que afectaron al objetivo no se conocían. El "punto de burbujeo" se refiere a la presión bajo la cual una corriente de aire se escapa por los poros más grandes de una pared de una membrana libre de defectos que tiene un flujo deseado. Además, la importancia de la estabilidad de la estructura de la trenza durante la operación, en particular el efecto de la contracción, no se conocía.

### **Sumario de la invención**

- Se ha descubierto que algunas características físicas de una trenza tubular son fundamentales para la formación de una microfiltración o ultrafiltración deseable de fibras huecas, es decir, membrana de separación de líquido que es estable y fuerte, aunque, tiene una vida útil esencialmente sin problemas y una permeabilidad aceptable deseablemente alta.

- Por lo tanto, un objeto general de esta invención es proporcionar un soporte de trenza tubular para una membrana asimétrica, tejida a partir de hilo sintético con filamentos resinosos sintéticos esencialmente insoluble en el disolvente en el que se disuelve el polímero formador de membrana, teniendo la trenza una longitud precontraída por calor estable que se encuentra en el intervalo de aproximadamente entre el 1% y el 20% inferior a su longitud no contraída, preferiblemente de manera que, independientemente del material que forma las fibras, cuando la trenza precontraída se estira longitudinalmente, tiene que "ceder", es decir, la extensión a la rotura de al menos el 10%, preferiblemente en el intervalo del 10% al 30%, y, más preferiblemente alrededor del 20%.

- Un objeto específico de esta invención es proporcionar una trenza tubular precontraída por calor con los modelos especificados, empleando los soportes que llevan los hilos que tienen un número determinado de filamentos, extremos, denier, y pasadas, en condiciones que controlan la porosidad (medida como permeabilidad al aire) de la trenza, sirviendo tal porosidad controlada para anclar no amoviblemente una película de polímero a la superficie de la trenza tubular.

- La presente invención proporciona una membrana de separación de líquidos asimétrica que comprende un soporte de trenza tubular que comprende fibras sintéticas resinosas tejidas que tienen un miembro de película polimérica apoyado en la superficie exterior de la misma, caracterizada porque el hilo se teje de manera que dicha trenza tiene una longitud precontraída por calor estable que se encuentra en el intervalo de aproximadamente el 1% al 20% inferior a su longitud no contraída y una permeabilidad al aire inferior a  $10 \text{ cm}^3/\text{s}/\text{cm}^2$  a 1.378 kPa, teniendo la trenza un espesor de pared inferior a tres veces el diámetro de un hilo a partir del cual está tejida la trenza, siendo la orientación del hilo helicoidal.

### **Breve descripción de los dibujos**

Los objetos y ventajas anteriores y adicionales de la invención se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción detallada, acompañada con ilustraciones esquemáticas de las realizaciones preferidas de la invención, en la cual las ilustraciones con números de referencia similares se refieren a elementos iguales, y en las cuales:

- La figura 1A muestra esquemáticamente un modelo de "diamante" en una trenza tubular.

La figura 1B muestra esquemáticamente un modelo "regular" en una trenza tubular.

La figura 1C ilustra esquemáticamente un modelo "Hércules" en una trenza tubular.

La figura 2 es una vista en alzado en sección transversal a lo largo de un eje longitudinal, de una boquilla de recubrimiento utilizada para formar la membrana de película no portante en la trenza.

- La figura 3 es una vista final en sección transversal de una membrana de fibras huecas de la presente invención que ilustra de forma esquemática las zonas anulares dispuestos radialmente que se estiran longitudinalmente de manera axial a lo largo de la membrana, y que muestran el modo en que la película tubular no autoportante se apoya sobre la trenza sin empotrarse en la misma.

- La figura 4 es una vista en sección transversal con dimensiones muy ampliadas, para ilustrar las relaciones dimensionales de los poros en las capas de componente de la membrana soportada por trenza cuyos poros hacen que la membrana sea tan eficaz, especialmente para la microfiltración y ultrafiltración.

### **Descripción detallada de realizaciones preferidas**

Se presentan detalles de una membrana de fibra hueca en dicha patente '607 y dicha solicitud WO 99/01207.

Una trenza tubular preferida es tejida con hilo, cuyo denier se elige con la consideración del diámetro exterior

de la trenza en la que la película de polímero ha de revestirse, y si la membrana se va a utilizar para el MF o UF. Una permeabilidad al aire deseable de una membrana UF para proporcionar agua potable, se encuentra en el intervalo de aproximadamente 5 a 25 LMH / kPa (Litros/m<sup>2</sup>/kPa/h) o 20-100 GFD/psi (galones/pie<sup>2</sup>/día/psi), preferiblemente de 7,4 a 18,5 LMH / kPa (30 a 75 GPD/psi), medido con OR (ósmosis inversa ) de agua; una permeabilidad deseable para una membrana MF utilizada para filtrar las aguas residuales municipales y proporcionar agua limpia en el intervalo de 10 a 50 LMH/kPa (40 a 200 GPD/psi), por lo general alrededor de 12,5 a 25 LMH/kPa (50 a 100 GPD/kPa), medido con agua de ósmosis inversa. Una fibra típica libre de defectos tiene un punto de burbujeo en el intervalo de aproximadamente 140 a 280 kPa (20 a 40 psi).

Para una membrana UF es conveniente tener un punto de burbujeo en el intervalo de 13 a 40 kPa (2 a 6 psi), preferiblemente alrededor de 35 kPa (5 psi) para destacar la importancia de un defecto en una fibra, para una membrana MF es deseable contar con un punto de burbujeo en el intervalo de 6 a 20kPa (1 a 3 psi), preferiblemente entorno a 13 kPa (2 psi), para la misma razón.

La estructura de la trenza tubular está determinada por la máquina utilizada para tejer la trenza, que está formada por hilos entrelazados en espiral, por lo que su grosor es inferior a tres diámetros de hilo, y la orientación del hilo es helicoidal. El tubo trenzado puede ser tejido en máquinas de trenzar tubulares verticales u horizontales, prefiriéndose las primeras. Una máquina incluye una placa de pista provista de las pistas entrelazadas, varios soportes de tubo o bobinas para el hilo capaces de mover en el sentido contrario a las agujas del reloj o en el sentido de las agujas del reloj a lo largo de las pistas de trenzar, uno antiguo y un dispositivo de recogida. Las bobinas son tubos con bridas utilizados para hilos que son difíciles de manejar. Los hilos de bobinas montadas en los soportes de bobina se trenzan a medida que son guiados hacia una guía de recolección dispuesta por encima del centro del disco. Cada soporte de bobina es girada por un engranaje de mando dispuesto en la placa de pista mientras se mueve a lo largo de las pistas. La relación entre la velocidad de desplazamiento de los soportes de bobina y la velocidad de estiramiento de trenza se puede cambiar al cambiar la relación de transmisión, de modo que las trenzas pueden ser diferentes unas de otras en el ángulo de los filamentos. Diferentes entrelazados, o modelos de trenza, se pueden lograr mediante el control del movimiento de los soportes de hilo. Controlando la velocidad de recogida, el ángulo de la trenza se puede controlar. Es esencial que la tensión del hilo sea controlada para proporcionar una tensión uniforme con el fin de formar una trenza uniforme. Máquinas para hacer la trenza tubular y el procedimiento para realizarla son bien conocidos y no forman parte de la invención. Si se desea, se pueden proporcionar refuerzos axiales mediante usando un tercer sistema de hilos que se pueden insertar entre los hilos trenzados para producir una trenza triaxial. Dicho refuerzo es normalmente innecesario.

Una trenza tubular típica se compone de dos conjuntos de hilos o extremos que se entrelazan. Los materiales preferidos son poliéster y nylon en el hilo que más preferible se encuentra en el intervalo de 200 a 400 denier (g/9000 metros), con 40 a 100 filamentos que tienen un denier en el intervalo de aproximadamente 3 a 6. La trenza es preferiblemente tejida con 16 a 28 soportes con aproximadamente de 36 a 44 pasadas (cruces/pulgada) para tener un diámetro exterior en el intervalo de aproximadamente 1,5 mm a 2,5 mm y un espesor de pared en el intervalo de aproximadamente 0,15 mm a aproximadamente 0,50 mm, más preferiblemente alrededor de 0,3 mm.

El modelo en el que se teje la trenza no es estrictamente fundamental siempre que la porosidad se mantenga dentro de límites definidos, y aunque se puede utilizar una trenza "regular" o "Hércules", se prefiere un modelo "diamante". En referencia a la figura 1A, se ilustra de forma esquemática un trenza diamante con una alternancia de un hilo que pasa por encima y por debajo de los otros hilos (1/1). La figura 1B ilustra las pasadas de trenza normal por encima de dos y debajo de dos en una repetición (2/2). La figura 1C ilustra la trenza Hércules, que tiene una estructura de tres arriba, tres abajo (3/3).

La carga de rotura de una trenza termocontraída preferida es al de una fuerza de 222,41 newtons, preferiblemente 444 a 888 Newtons, reconociendo que la trenza resinosa sintética precontraída por calor tiene una longitud estable que se encuentra en el intervalo del 1% al 16% inferior a su longitud no contraída.

La importancia fundamental de proporcionar una longitud estable precontraída por calor se debe a que las superficies externas de las fibras tensas en una madeja (tensas debido a la contracción durante el uso) se ensucian tanto que no son efectivas para filtrar. Además, las tensiones en las membranas de fibras tensas tensan no sólo la trenza tubular, sino también la película polimérica de recubrimiento. La tensión indebida sobre la trenza da como resultado la rotura, por lo general cerca de los extremos de las membranas de fibra, donde se encapsulan en las cabeceras, y la tensión indebida en la película de polímero disminuye su adherencia y aumenta su susceptibilidad al pelado de, o el desprendimiento de la superficie de la trenza.

A pesar de una "prueba de contracción" que comúnmente se lleva a cabo en los hilos por termocontracción calor en agua a 98°C a través de un hervor Texurmat, o bien, en aire seco a 177°C con una tensión de 0.045gf/dtex durante dos minutos (DuPont), o, en aire seco a 190°C con 0,135 gf/d durante 30 segundos (Monsanto), hasta la fecha no ha habido ninguna razón para precontar por calor cualquier trenza tubular de resina sintética, antes de su recubrimiento con polímero. Más en particular, ya que una trenza tejida con fibra de vidrio es esencialmente no

termorretráctil, no ha habido ninguna razón para proporcionar una longitud estable de una trenza tubular de poliéster o nylon precontrayéndola de manera que su longitud contraída es de aproximadamente el 84% de su longitud precontraída, garantizando al mismo tiempo que la trenza retiene al menos el 95% de su resistencia a la tracción.

- 5 La contracción por calor en aire seco, conocido como pruebas Testrite, de trenzas tubulares de poliéster y poliamida para obtener más preferiblemente una contracción de entre aproximadamente el 16% y el 18%, se puede conseguir en un horno eléctrico a 232°C durante 29 segundos.

- 10 El denier del hilos y las características estructurales de la trenza determinan la permeabilidad a los gases y líquidos. La permeabilidad a líquidos de la trenza es al menos un orden de magnitud (es decir, más de 10 veces) superior a la permeabilidad de la película de polímero. De este modo, el tejido de la trenza es tan abierto que presenta una barrera insustancial al flujo de gas.

- 15 La permeabilidad al aire de las trenzas preferidas de poliéster ("PE") y nylon ("NY"), determina la norma ASTM "permeabilidad al aire de materiales textiles D 737-96" se miden por una diferencia de presión de 1,38 kPa (0,2 psi). Estas se enumeran en la siguiente Tabla 1 en "@ 1.38kPa". También figuran permeabilidades "@ 0.2kPa" (0,029 psi), que se obtienen por extrapolación de la curva de datos obtenida con las mediciones a 0,2 kPa, en el intervalo apropiado:

Tabla 1

Muestra	D. I.	D.E.	Longitud	Área	Caudal	Permeabilidad	
						@1,38 kPa	@0,2 kPa
ple	mm	mm	mm	cm <sup>2</sup>	cc/s	cc/s/cm <sup>2</sup>	
PE-1	0,76	1,55	30	1,461	10,36	7,09	1,03
PE-2	1,02	1,89	28	1,663	7,05	4,24	0,62
PE-3	1,13	2,04	26	1,666	5,00	3,00	0,44
PE-4	0,76	1,89	25	1,484	1,52	1,02	0,17
NY-1	1,00	2,10	27	1,781	3,94	2,21	0,32
NY-2	0,89	1,86	27	1,578	4,29	2,72	0,37
NY-3	1,28	2,04	23	1,474	3,93	2,67	0,37

- 20 Los valores de recuperación de humedad de trenzas de poliéster se encuentran en el intervalo de aproximadamente el 0,2% y el 0,5% en peso, y para las muestras PE anteriores son de alrededor del 0,4% al 0,5% en peso. De los valores de recuperación de humedad trenzas de nylon están en el intervalo del 4% al 7% en peso, y para las muestras NY anteriores son aproximadamente del 4% al 5% en peso. La estructura de la trenza tubular proporciona una superficie exterior que está únicamente configurada para tener la película polimérica de membrana adherida a la superficie lo suficiente como para no separarse cuando la membrana es retrolavada, la película de polímero es mantenida por la parte superior de la pared de la trenza sin tener la pared integrada en la película. El grado de adherencia se ve afectada en alguna medida por la afinidad de la composición química del polímero para el material de la trenza, pero en mayor medida por la estructura de la trenza. La película de polímero puede ser cualquier polímero que proporcione una membrana asimétrica satisfactoria, y puede ser formado a partir de un poliéster, poliamida, poliolefina, poliamina, poliuretano, polisulfona o acetato de celulosa, más preferiblemente PVDF contiene una alúmina a calcinada, como se describe en el documento WO99/10207.

- 25 La prueba para establecer si la adherencia es satisfactoria se determina por un procedimiento de prueba de pelado lleva a cabo en un "probador de materiales" Lloyd Instruments (LR K5 con una célula de carga de 50 N) que tiene una "Rueda Alemana" (el "Probador" para abreviar).

- 35 La "Rueda Alemana" se utiliza para ejecutar una prueba de pelado de un revestimiento sobre un sustrato flexible, al 90° de la superficie del sustrato. Cada muestra está especialmente preparada de acuerdo con el estándar que se utiliza. La Rueda Alemana consiste en una rueda montada sobre eje que gira libre y una horquilla que recibe la rueda y la conecta a la carga para ejecutar una prueba. La cara de la rueda contiene una ranura en ángulo agudo en la cual se introduce un extremo del sustrato recubierto y se repliega contra la arista viva. Esto crea un bloqueo

mecánico que mantiene bien la muestra al estirarse su longitud, revistiendo el lado superior, alrededor de la periferia de la rueda y pasando a través de una grapa de bloqueo. El sitio de grapan está justo después de una región donde se ha separado la longitud de lengüeta de recubrimiento del sustrato. De este modo, el sustrato flexible se fija y la longitud de la lengüeta de recubrimiento cuelga libremente, enfrente de la grapa.

- 5 Todas las pruebas se realizan sobre membranas húmedas, cortando una membrana húmeda de 15,24 cm en sentido longitudinal. Se separa 3,81 cm de la membrana de la trenza. Se inserta una sección desnuda de trenza de 1,54 cm en la ranura de ángulo y el resto de la trenza se dobla alrededor de la rueda de tal manera que la ranura longitudinal está mirando hacia la superficie de la rueda. Las ranura de ángulo ancla un extremo y el extremo suelto se coloca en la grapa flotante y se aprieta. Se elimina cualquier flojedad mediante tornillo tensor de muestra.
- 10 El extremo suelto de la sección pelada de la membrana se coloca en la grapa superior del Probador. Se quitan 10,16 centímetros de membrana de la trenza a una velocidad de 100 mm/min. La Rueda Alemana gira libremente para mantener el ángulo de pelado constante. El probador de material genera un gráfico que muestra la cantidad de fuerza necesaria para retirar la membrana del sustrato. Los resultados de las muestras se promedian y se representan en un gráfico. Se registra la fuerza máxima media de aproximadamente la sección de 5,08 centímetros.
- 15 La resistencia a la tracción de cada muestra se lleva a cabo de la siguiente manera:
- Las muestras húmedas de membrana obtenidas de la Prueba de Pelado se colocan en las grapas del Probador. Las grapas se colocan a 1,54 centímetros de distancia. La muestra de membrana se separa a una velocidad de 100 mm/min. La fuerza máxima media de las muestras se registra junto con la desviación estándar.
- La forma de cilindro de la trenza se determina mediante un examen visual bajo un microscopio.
- 20 La película asimétrica comprende una "piel" muy fina que recubre una estructura más porosa en la que los poros están en comunicación abierta con los demás. Tal membrana se puede utilizar para filtrar disolventes acuosos o no acuosos. Para la filtración de un disolvente como un alcohol primario o secundario, una cetona o un hidrocarburo, la película de polímero se deposita desde una solución de un polímero resistente a los disolventes tales como el poliacrilonitrilo (PAN) o polietereter cetona (PEEK).
- 25 En la figura 2 se muestra una vista en sección transversal de la boquilla de recubrimiento indicada generalmente por el número de referencia 10, que, además de limitar la cantidad de aditivo (polímeros en solución) que pasa a través de la boquilla, mide la cantidad correcta de aditivo sobre la superficie, y distribuye la cantidad medida de manera uniforme sobre la superficie de la trenza (no mostrado) al estirarse longitudinalmente de manera axial a través de la boquilla.
- 30 La boquilla 10 comprende un barril interior 12 que tiene un orificio interno 13 a través del cual avanza la trenza en un orificio axial 14 de un racor 15 que está asegurado a rosca en el extremo 16 del barril interior 12. El orificio 14 dispone de un agujero de redondeo para ayudar a la trenza a adquirir una sección transversal circular antes de que se recubra con el aditivo. El orificio de redondeo 14 tiene un diámetro en el intervalo de aproximadamente del 1% al 10% inferior al diámetro nominal de la trenza. El barril 12 con el racor 15 se inserta en un miembro de barril exterior
- 35 20 que tiene una base cilíndrica 25. El barril exterior 20 está provisto de una cámara axial interior escalonada con un orificio superior 22 y un orificio inferior 23 provistos de roscas (no mostrado) cerca del extremo del orificio 23. Un casquillo con proyección superior 27 que tiene un orificio axial escalonado 27' se rosca en el orificio inferior 23 hasta que se comprime una junta tórica 27 "en una ranura entre el extremo del barril de 20 y la parte inferior del casquillo. Una boquilla de calibrado 28 que tiene un orificio calibrado 24 está montado a presión en el orificio axial escalonado
- 40 27 ". El orificio de calibrado asegura la circularidad de la sección transversal de la membrana hueca acabada, al salir del orificio de redondeo. A medida que la trenza recubierta por el aditivo avanza a través del orificio de calibrado, se reviste el diámetro exterior de la superficie recubierta de polímero para proporcionar el aditivo con un espesor de pared deseado, que al coagularse, produce una membrana de película delgada que no es superior a 0,1 mm de espesor.
- 45 La base 25 está provista de un orificio inferior 21 y un orificio superior 26, cada uno en comunicación abierta con los orificios escalonados 22 y 23, de modo que el aditivo introducido en el orificio 21 puede fluir dentro del depósito formado alrededor del barril interior 12, por los orificios escalonados 22 y 23, y desplazarse longitudinalmente de manera axial en la dirección en la cual se estira la trenza a través del orificio superior 22 y el orificio inferior 23 desplazando aire a medida que el depósito se llena. Cuando el aditivo que ha llenado el depósito fluye por la parte superior del orificio 26, está lleno. La base 25 se asegura amoviblemente con tornillos pasantes (no mostrado) a través
- 50 de la base 25 a una brida de montaje de extensión radial 29 que tiene una porción de cuerpo longitudinal 29'. La parte de cuerpo 29 "está equipado con un orificio axial de rosca interna para que la porción de cuerpo 29' se puede asegurar coaxialmente en posición, alineando el orificio de redondeo 14 y el orificio de calibrado 24. Al aumentar o disminuir el número de vueltas de la porción de cuerpo 29' la distancia entre la boca del orificio 14 y el orificio 24 puede variar. Esta
- 55 distancia se ajusta dependiendo de la velocidad a la que se estira la trenza, la viscosidad del aditivo, y el espesor de la

película del aditivo a revestir en la trenza antes de sumergirse en el coagulante. En todos los casos, la distancia se ajusta por ensayo y error, para proporcionar una capa de aditivo sobre la superficie circunferencial exterior de la trenza sólo suficiente para cubrir la trenza de manera superficial, y no suficiente para integrar la trenza en la película.

- 5 Para estirar la trenza a través del orificio 24, se mantiene una tensión longitudinal en la trenza de al menos 1 Newton, pero no es suficiente para distorsionar drásticamente los huecos de la trenza para que no puedan regresar a un estado de equilibrio, ya que se recubren con el aditivo. Debido a que la trenza no se integra en la solución de polímero viscoso, sólo la superficie exterior de la trenza se pone en contacto con el aditivo con el fin de proporcionar la trenza con una superficie exterior recubierta de aditivo y polímero.
- 10 Ahora será evidente que la boquilla de recubrimiento 10 es una boquilla de propósito especial diseñada específicamente para proporcionar una distancia predeterminada entre el orificio de redondeo 14 y el orificio de calibre 24, mientras que una trenza recubierta de aditivo no superior a aproximadamente 2,5 mm (d.e. nominal) avanza a través de ambos orificios de forma secuencial. La cantidad de aditivo medida en la boquilla de recubrimiento y la velocidad a la cual avanza la trenza a través del orificio de redondeo se determinan por ensayo y error como es sabido por el experto en la técnica en circunstancias comparables.

15 Después de que la trenza recubierta de aditivo sale del orificio de calibre, es llevada a un baño de coagulación, por lo general bajo y sobre una serie de rodillos, de manera que el coagulante líquido contenido en el baño está en contacto con toda la superficie circunferencial de la trenza recubierta. Debido a que el polímero es insoluble en el coagulante, no penetra en la fina película formada y no entra en el orificio. Al ponerse en contacto con el coagulante, el aditivo se coagula, produciendo la membrana de película delgada deseada. El orificio de la fibra contiene aire a presión atmosférica.

20 En la figura 3 se muestra en una vista en sección transversal diametral, muy ampliada, una trenza tubular indicada en general por el número de referencia 30 que comprende una trenza de hilo tejido 31 que tiene un "orificio" (orificio interior) 32. Una membrana de película delgada, indicada por lo general por el número de referencia 33, se fija de manera autoadhesiva a la superficie circunferencial exterior 34, que es áspera y desigual, ya que está formado por los hilos entrelazados que, en el intervalo de espesor utilizado y el número de pasadas en que se teje, no da como resultado una superficie plana. La característica esencial de la membrana de película delgada 33 es que se apoya superficialmente, en la superficie circunferencial de la trenza tubular sin que la trenza se integre en la película delgada. Esta característica se hace evidente en una microfotografía que ilustra claramente que la superficie circunferencial interior del orificio de la trenza tubular 32 es esencialmente libre de polímeros.

25 En la figura 4 se ilustra de forma esquemática, más ampliada que en la figura 3, la membrana asimétrica de película delgada 33, que cuando se forman por coagulación, es en sí misma estriada en una capa barrera ultrafino de recubrimiento o "piel" 35 y tres capas claramente identificable de poros, una capa exterior 36, una capa interior 38 y una capa de transporte intermedia 37 entre la capa exterior 36 y la capa interior 38, como se ilustra esquemáticamente en mayor detalle en la Fig. 4. La piel es una capa densa muy fina de polímero formada a medida que el aditivo contacta el coagulante. En razón de la forma en que se forma la piel y cada capa a partir del mismo polímero, las capas tienen, en una dirección radialmente hacia dentro desde debajo de la piel al hilo trenzado 39 que define el orificio 32, poros cada vez más grandes. Como se muestra en la Fig. 4, cada "extremo" 39 o el hilo se compone de una multiplicidad de filamentos 39', y la superficie circunferencial de las hebras de hilo entrelazado no proporciona una superficie suavemente cilíndrica. La piel es generalmente más delgada y los poros de una membrana MF son mayores que los de una membrana UF hecha a partir del mismo polímero. El grosor de piel medido (por microscopía electrónica) para películas particulares hechas para la membrana trenzada, se presenta a continuación para apreciar su espesor en relación con los poros de las capas. Los intervalos aproximados de las dimensiones de los poros de las membranas MF y UF preferidas son los siguientes:

45

Tabla 2

	MF, $\mu\text{m}$	UF, $\mu\text{m}$
Piel 35, espesor	0,1-1,5	1-4
Capa exterior 36, diámetro medio de poro	0,5-1,0	0,5-2
Capa intermedia de transporte 37*	2-6	5-10
Capa interna 38, diámetro medio de poro	10-40	10-150

\* diámetro medio de poro

5 En las membranas, en general, el grosor de la piel es pequeño en relación con el espesor de las capas. La piel es más gruesa en una membrana UF que en una membrana MF, y sería aún más grueso en una membrana de ósmosis inversa (no medida). Aunque la figura 4 no está a escala, en razón de la forma en que se forma la membrana, el espesor de la capa exterior es generalmente menor que el de la capa de transporte, que a su vez, no es tan gruesa como la capa interior.

Los espesores aproximados de cada capa en una membrana trenzada MF y UF se dan en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3

Espesor, medio	MF, $\mu\text{m}$	UF, $\mu\text{m}$
Piel 35,	0,1-1,5	1-4
Capa exterior 36	5-10	20-40
Capa intermedia de transporte 37	30-50	40-80
Capa interna 38	100-1000	100-1000

10 Los siguientes ejemplos ilustran la invención, pero no se deberían interpretar como que limitan la invención que se define en las reivindicaciones anexas.

**Ejemplo 1**

Trenzas de recubrimiento con diferentes propiedades con el mismo aditivo:

15 En los siguientes ejemplos dos trenzas tubulares A y B, hechas a partir de hilos de nylon de 6/6 fibras, y tras el examen inicial con propiedades que son esencialmente las mismos, excepto para el denier del filamento, están cada una recubiertas con un aditivo de poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF) de N-metil-2-pirrolidona (NMP), que contiene un aditivo del alcohol polihidroxi hidrófilo y tiene una viscosidad de 38.000 cps. La velocidad de flujo de solución hacia la boquilla se ajusta de modo que la solución fluye sobre y alrededor de la periferia de la trenza a una distancia de revestimiento de 3 mm (0,125 pulgadas). La trenza, recubierta con la solución es estirada continuación a través de una matriz de calibrado con un diámetro de 2,5 mm, y luego se lleva a un depósito de coagulación, donde la solución de polímero se coagula en agua para obtener una membrana semipermeable de 20 aproximadamente 0,06 mm de espesor, apoyada sobre la trenza tubular que supone una sección transversal esencialmente circular. Luego se retira a través de un baño de glicerina, se seca y se recoge en la bobina de una bobinadora. Las condiciones de recubrimiento para cada trenza son las mismas, a saber:

Temperatura de baño	46°C (115°F)
WUS*	12,19 metros/minuto (40 pies/minuto)

Las trenzas diferentes son como sigue

	Trenza A	Trenza B
Denier de hilo	315	420
Filamentos	68	68
Denier / filamento	4,6	6,2
Extremos	1	1
Pasadas	44	44
Cilindricidad	0,9	0,9
Diámetro exterior medio	1,88 mm	2,01 mm
Diámetro interior medio	0,86 mm	1,06 mm

(CONT)		
Contracción	3,4%	3,4%
Resistencia a la rotura	5,93	7,68
Botón **	2,15 mm	2,53 mm

\*\* el diámetro interior de una matriz acabada a través de la cual pasa la trenza recubierta

Tras ser ensayada por filtración, la trenza recubierta B proporciona una permeabilidad del doble que la de la trenza A. Tras el examen de las trenzas recubiertas, se ha encontrado que la trenza A, hecha con hilo de dwenier inferior, da una tranza "más floja" que permite que el aditivo penetre en la pared interior de la trenza, incorporándolo, y dejando un poco en la superficie exterior, como es evidente por el siguiente:

	Trenza A	Trenza B
Diámetro exterior medio recubierto	1,89 mm	2,15 mm
Espesor de recubrimiento	0,005 mm	0,070 mm
Espesor de pared medio	0,520 mm	0,475 mm
Flujo @ 15 psi	171,9 usgpd	383 usgpd

- 5 una fotografía de una sección transversal de la membrana MF trenzada, hecha con un microscopio electrónico, muestra la membrana de película que recubre la trenza con aproximadamente 0,05 mm de espesor y la trenza no se incrusta en la película. El espesor de la piel 35, y cada capa individual 36-38 dependerá de las condiciones en que se hizo la película. Las mediciones realizadas en un plano vertical a través de la circunferencia, a través de la pared de la película, proporcionan los siguientes datos sobre el tamaño de los poros:

Sección	µm
Espesor de piel	0,8
Capa exterior 36*	0,781
Capa intermedia 37*	3,9
Capa interior 38*	14-32

\* dimensión media de poro

- 10 La membrana trenzada se uso para formar un módulo de filtración MF que tiene una construcción definida en la patente de los Estados Unidos concedida a Mahendran y col.. La permeabilidad al agua medida a 67 kPa) 85 psi de presión de succión) y 22°C es de 170 LMH (100 Usgpd).

Comparación de las trenzas hechas con hilos de poliéster y fibra de vidrio y una membrana "ADC":

- 15 Un aditivo, el código de ADC, se compone de manera similar a la solución de PVDF en NMP utilizadas en el Ejemplo 1 anteriormente, con 16 partes de PVDF, 81 partes de NMP, 2 partes de HPVA, y una parte de LiCl, con una viscosidad de 56.000 cps, y se alimenta a una boquilla a través de la cual las trenzas tubulares de fibra de vidrio y poliéster avanzan para preparar fibras que son sustancialmente idénticas, excepto para el material del hilo a partir de la cual se hacen las trenzas. Como antes, el flujo de aditivo se ajusta de manera que la solución se hace fluir sobre y alrededor de la periferia de cada trenza sobre una distancia de revestimiento de 3 mm (0,125
- 20 pulgadas), estirada a través de la misma matriz de calibrado, se coagula en agua para obtener una membrana semipermeable fina de 0,05 mm de espesor, apoyada sobre de la trenza, luego se estira a través de un baño de glicerina. Cada membrana trenzada MF tiene un diámetro exterior de alrededor de 1,88 a 1,92 mm, y una forma de cilindro de 0,9, siendo el diámetro interior de cada una aproximadamente de 0,9 mm. Cada trenza recubierta es recogida en la bobina de una bobinadora y se utiliza para hacer madejas.
- 25 Las madejas, que tienen cada una una superficie de 120773.952 cm<sup>2</sup>, se encuentran servicio de MF en un depósito de agua contaminada con los lixiviados de un sitio de tierra de relleno. La DQO de los lixiviados se encuentra en el intervalo de 1000 a 1500 mg/l. El aire en una cantidad en el intervalo de 400 a 450 m<sup>3</sup>/hr se proporciona en la base de cada madeja. Después de seis meses de servicio en condiciones de funcionamiento habitual y procedimientos retrolimpieza idénticos, se encontró que cada madeja hecha con trenza de fibra de vidrio había experimentado 2 a
- 30 20 fibras rotas.

Cuando las madejas hechas con fibras de poliéster trenzado se colocan en el mismo servicio que las fibras de la trenza de fibra de vidrio anterior, en condiciones idénticas, y los mismos procedimientos de retrolimpieza, se encontró que después de seis meses de servicio, ninguna fibra de trenza poliéster se había roto.

### Ejemplo 3

- 5 Un aditivo se compone de manera similar a la solución de PVDF en NMP utilizada en el Ejemplo 1 anterior, salvo que se compone de los siguientes componentes en las cantidades relativas (partes en peso) establecidas: N-metil-2-pirrolidona (NMP) 82; fluoruro de polivinilideno (PVDF) 15; partículas de  $\alpha$ -alúmina calcinada (" $\alpha$ -Al") 2, el 50% de acetato de polivinilo hidrolizado (HPVA) 1, para un total de 100 partes.

10 70 g de partículas de  $\alpha$ -Al calcinada que tienen una dimensión media de partícula primaria de aproximadamente 0,4  $\mu$ m se ponderan en un matraz en el que se añaden 2.787 g de NMP y se mezcla bien en un Sonicador® durante al menos una hora y media, para asegurarse de que los aglomerados de las partículas primarias se rompen para formar una suspensión en la que cada una de las partículas primarias se mantienen en una relación separada entre sí en el NMP. La suspensión es de color blanco lechoso, siendo el color blanco aportado por la  $\alpha$ -Al calcinada blanca. A esta suspensión se añade lentamente 525 g de PVDF con un número de peso molecular medio de 30.000

15 Daltons mientras se agita a velocidad alta hasta que se completa la adición de PVDF. Durante la adición de la PVDF el color blanco lechoso de la suspensión cambia primero a rosa, y luego a marrón amarillento, al final a gris/marrón. Puesto que el PVDF disuelto en NMP no produce ningún cambio de color, y el color blanco lechoso de la suspensión se debe a las partículas  $\alpha$ -Al, los cambios de color proporcionan evidencia de una reacción entre la  $\alpha$ -Al calcinada, o una base presente en la alúmina calcinada.

20 Cuando el color gris/marrón del complejo NMP / PVDF/ $\alpha$ -Al en suspensión es estable y no cambia en el tiempo durante un período prolongado en el intervalo de 4 horas a 24 horas, se añaden 118 g de una solución al 30% del 50% de HPVA que contiene el 1,6 - 1,7% de ácido sulfúrico en NMP para formar un aditivo que se agita durante la noche. El aditivo es luego desgasificado, ya sea dejándolo reposar durante 24 horas, o mediante la centrifugación del mismo. La viscosidad del aditivo desgasificado es de aproximadamente 14.500 centipoise (cp).

25 El aditivo formado se alimenta hacia una boquilla a través de la cual la trenza B utilizado en el ejemplo 1 anterior avanzada a aproximadamente 12,2 metros / min (40 ft / min), se recubre con una presión de 274 kPa (25 psig) a una distancia de revestimiento de 3 mm (0,125 pulgadas). La trenza recubierta se dimensiona en una matriz de calibre con un diámetro de 2,55 mm, y luego se lleva a un depósito de coagulación, donde se coagula la solución de polímero en agua para obtener una membrana semipermeable de alrededor de 0,13 mm de espesor,

30 apoyada sobre la trenza tubular que tiene una forma cilíndrica de alrededor de 0,9. Esta trenza recubierta se inactiva por inmersión en un primer y segundo baños secuenciales de coagulación de agua, cada uno a 47°C (116°F) y, finalmente, a través de un baño de glicerina antes de que se recoja en la bobina de una bobinadora. En las pruebas, se encuentra que la membrana trenzada MF proporciona excelentes resultados.

35 Después de lavar una sección de la membrana trenzada en agua fría durante la noche, su permeabilidad al agua se determina midiendo su flujo que es de 6 LMH/ kPa, o la permeabilidad de 25 GPD/si medidos a 5 si. Después de otra sección de la membrana trenzada, se trata con una solución acuosa que contiene 2000 ppm de hipoclorito de sodio (NaOCl). La permeabilidad al agua de la membrana tratada con NaOCl es de 12 LMH/kPa, medida a 35 kPa (50 GPD /si medidos a 5 si). En cada caso, las mediciones de tamaño de poro y las mediciones de corte del peso molecular proporcionan evidencia de que los poros de la película son adecuados para la microfiltración.

40

## REIVINDICACIONES

- 1.- Membrana asimétrica de separación de líquidos que comprende un soporte de trenza tubular (31) que comprende hilos resinosos sintéticos tejidos con un miembro de película de polímero apoyado sobre la superficie exterior de la misma, **caracterizado porque** el hilo se teje de manera que dicha trenza tiene una longitud precontraída por calor estable que se encuentra en el intervalo de aproximadamente el 1% al 20% inferior a su longitud no contraída y una permeabilidad al aire inferior a  $10 \text{ cm}^3/\text{sec}/\text{cm}^2$  a 1.378 kPa, teniendo la trenza un espesor de pared inferior a tres veces el diámetro del hilo a partir del cual se teje dicha trenza, siendo la orientación del hilo helicoidal.
- 5 2.- Membrana de la reivindicación 1, en la que dicha trenza estirada longitudinalmente tiene una extensión a la rotura de al menos el 10%.
- 10 3.- Membrana de la reivindicación 1, en la que dicha trenza es tejida con entre 16 y 60 portabobinas, utilizando cada uno hilo multifilamento de 150 a 500 deniers, estando cada multifilamento constituido por 25 a 750 filamentos, siendo cada filamento de 0,5 a 7 deniers, comprendiendo dicho hilo entre 1 y 3 extremos multifilamento.
- 4.- Membrana de la reivindicación 3, en la que dicha trenza tiene entre 30 a 45 pasadas /cruces/ (2,54 cm).
- 15 5.- Membrana de la reivindicación 4, en la que dichos filamentos se forman a partir de una resina sintética seleccionada en el grupo que consiste en poliéster, poliamida, poliolefina, poliamina, poliuretano, polisulfona y acetato de celulosa.
- 6.- Membrana de la reivindicación 5, en la que dicha trenza tiene un espesor de pared comprendido en el intervalo de 0,2 mm a menos de tres veces el espesor de dicho hilo.
- 20 7.- Membrana de la reivindicación 5, en la que dicha resina sintética se selecciona en el grupo que consiste en poliéster y poliamida, dicha trenza tiene una resistencia suficiente para presentar una carga de ruptura de al menos 227 N.
- 8.- Membrana de la reivindicación 7, en la que dicha trenza tiene un diámetro interior superior a 0,5 mm, un diámetro exterior inferior a 3 mm y un espesor de pared en el intervalo de 0,2 mm a aproximadamente 1,0 mm.
- 25

Trenza de diamante

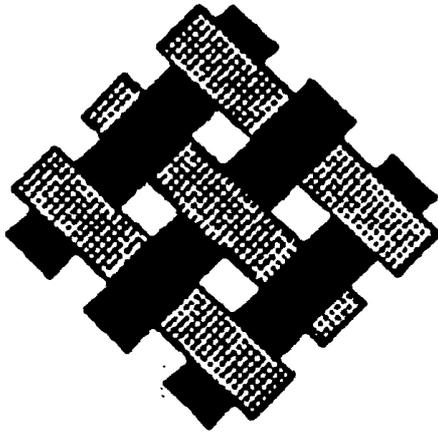


FIG. 1A

Trenza regular

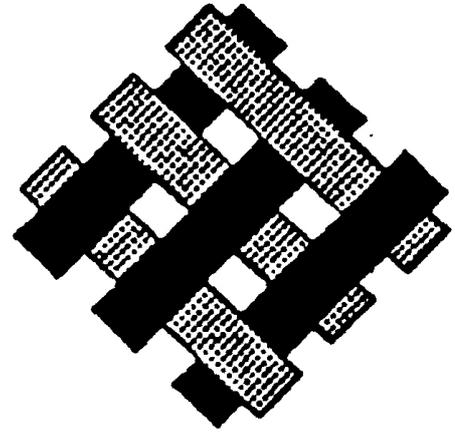


FIG. 1B

Trenza Hércules

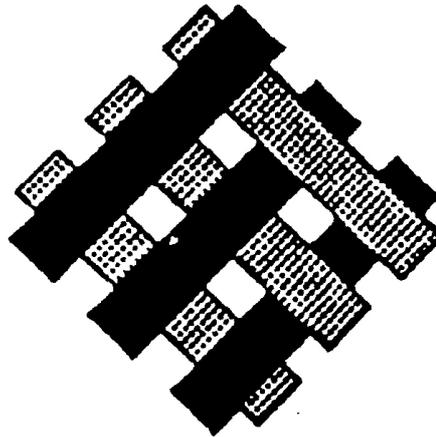
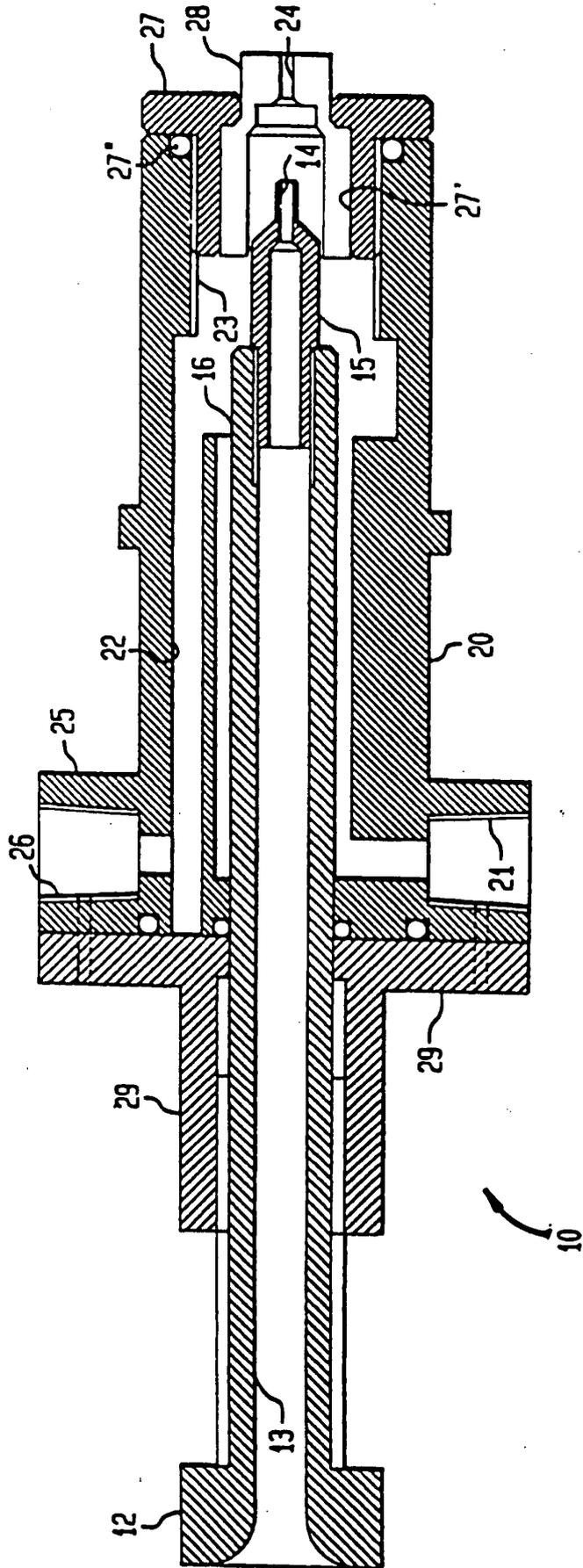


FIG. 1C

FIG. 2



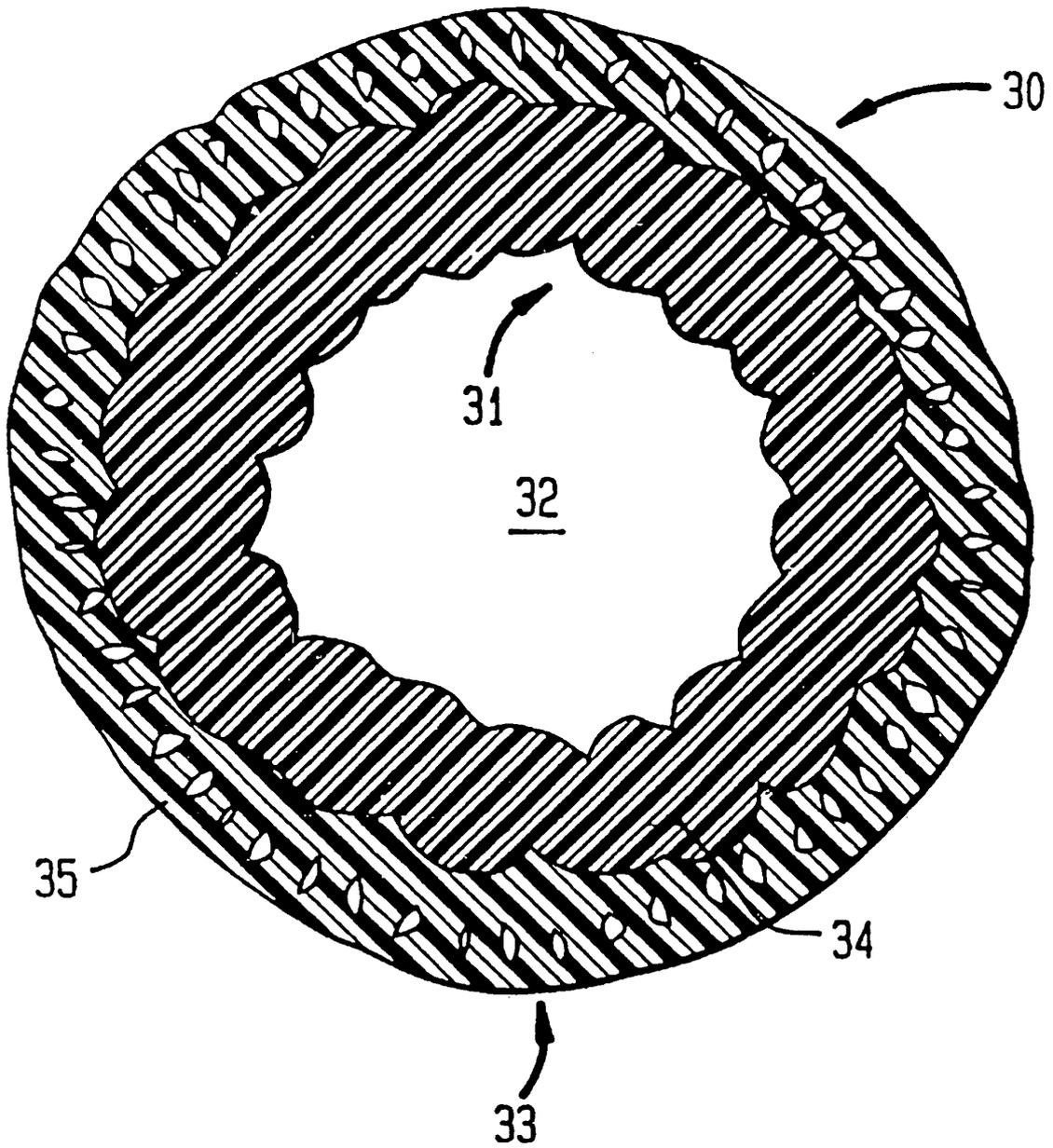


FIG. 3

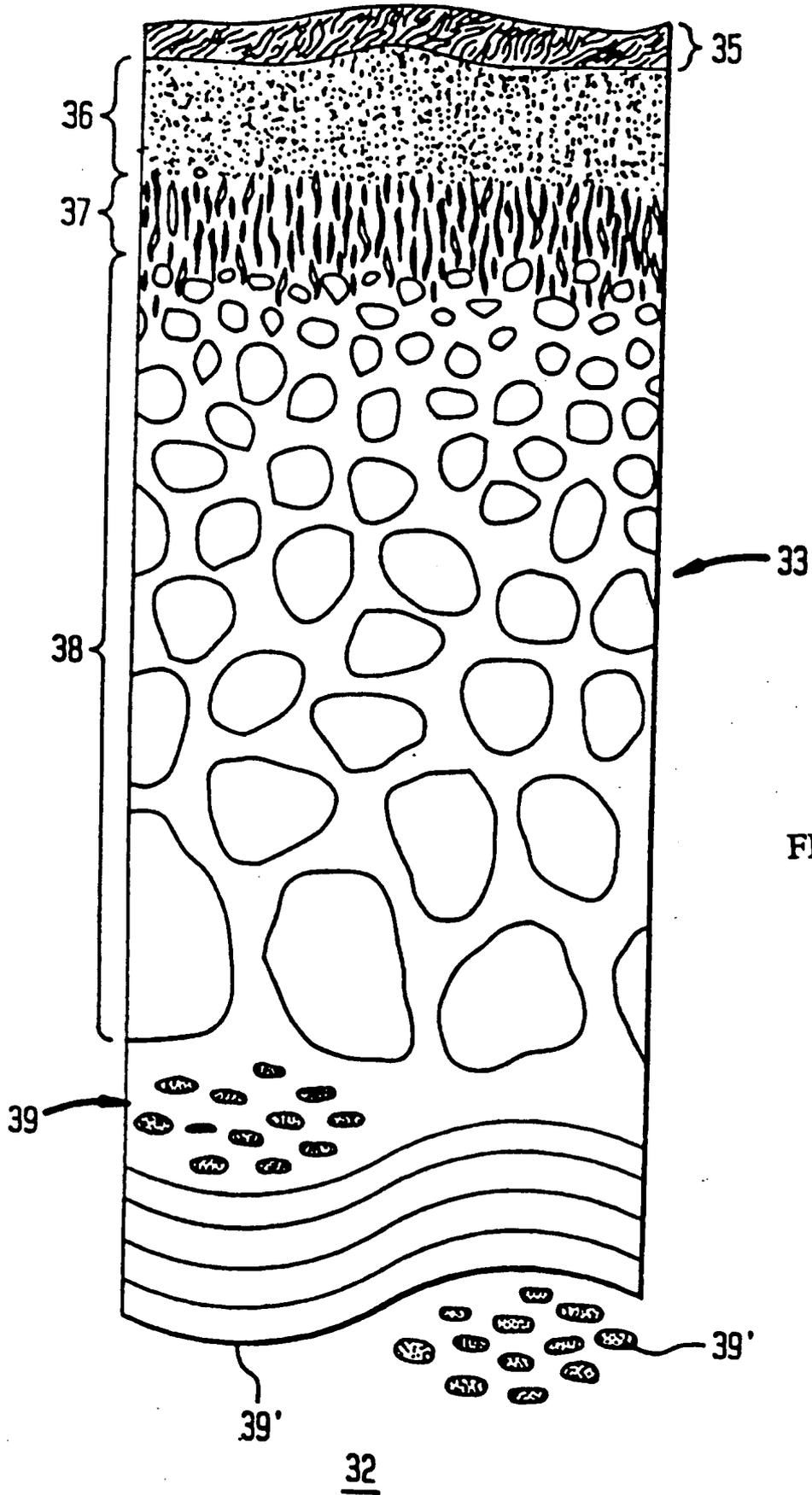


FIG. 4