

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 662**

51 Int. Cl.:

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/32 (2006.01)

B01D 71/16 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2006 E 06781563 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 2047898**

54 Título: **Membrana de separación polimérica de resina de flúor y procesos para su producción**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.02.2015

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, NIHONBASHI-MUROMACHI 2-CHOME CHUO-KU
TOKYO, 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**HANAKAWA, MASAYUKI y
MINEGISHI, SHIN-ICHI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 528 662 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 separación polimérica de resina de flúor y procesos para su producción

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una membrana de separación polimérica de resina de flúor adecuada como membrana de filtración en los campos de procesamiento de aguas tales como en la preparación de agua potable, tratamiento de purificación de agua, o tratamiento de aguas residuales, y en campos de fabricación farmacéutica, industrias alimentarias, y membranas para limpiar la sangre. En particular, la invención se refiere a una membrana de separación polimérica de resina de flúor adecuada en particular como membrana de filtración para la eliminación de microorganismos tales como virus en un líquido.

15 Antecedentes de la invención

Las membranas de separación se han utilizado en los últimos años como membranas de filtración en diversos campos, por ejemplo, campos de procesamiento de aguas tales como preparación de agua potable, tratamiento de purificación de aguas, o tratamiento de aguas residuales, y en el campo de las industrias alimentarias. En el campo de procesamiento de aguas tales como la preparación de agua potable, tratamiento de purificación de aguas, o tratamiento de aguas residuales, la filtración con membranas de separación se ha usado para retirar las impurezas del agua en lugar de los procesos de filtración con arena y los procesos de floculación-precipitación convencionales. Además, en las industrias alimentarias las membranas de separación se usan para retirar las levaduras usadas para la fermentación, o para la concentración de líquidos.

Las membranas de separación poliméricas se usan en estos diferentes campos, y en el campo de tratamiento de aguas, tales como tratamiento de purificación de aguas o tratamiento de aguas residuales, es necesario mejorar más la permeabilidad al agua en la filtración, puesto que se debe filtrar una gran cantidad de agua. Una mayor permeabilidad al agua permite reducir el área de la membrana a usar en el proceso de filtración, y el aparato de filtración compacto resultante puede reducir los costes de instalación, de manera que también es ventajoso desde el punto de vista de los costes del intercambio de la membrana y del espacio para su instalación.

En el campo de tratamiento de purificación de aguas, las membranas de separación también deben tener resistencia química, puesto que al agua se le añade un esterilizante tal como hipoclorito sódico en un módulo de membrana con el fin de prevenir la formación de incrustaciones biológicas sobre la superficie de la membrana, o las propias membranas se deben lavar con un ácido, una base, cloro o un tensioactivo. Además, las membranas de separación deben tener una alta resistencia física para que no se rompan durante su uso.

Así, es necesario que las membranas de separación tengan un comportamiento de separación, una resiliencia química (en particular, resistencia química), resistencia física y permeabilidad superiores. Por consiguiente, en diversos campos se han usado membranas de separación fabricadas de resinas de fluoruro de polivinilideno que tienen tanto resiliencia química (en particular, resistencia química) como resistencia física.

Además, en los campos de preparación de agua potable, fabricación farmacéutica, e industrias alimentarias, se aplican diversas técnicas de esterilización a las líneas de fabricación y a los productos, puesto que si se mezclan microbios patógenos tales como virus en los procesos de fabricación, las líneas de fabricación se contaminan, y existen riesgos de que los productos infectados con microbios patógenos tales como virus provoquen una infección masiva de los consumidores finales. Como métodos de esterilización, se pueden ilustrar el tratamiento térmico y el tratamiento con compuestos químicos tales como cloro, pero estos tratamientos tienen poco efecto sobre virus que presentan resistencia térmica y resistencia química. Por tanto, como medio para eliminar virus físicamente, la filtración con membrana usando membranas de separación ha acaparado la atención pública. Según la filtración de membrana, los virus se pueden clasificar de acuerdo con sus tamaños y se pueden eliminar por separado independientemente de las propiedades térmicas y propiedades químicas de los virus.

Como se ha descrito anteriormente, se ha demandado encarecidamente que las membranas de separación tengan una permeabilidad al agua superior, y se han introducido mejoras de forma repetida para aumentar la permeabilidad al agua. Por ejemplo, en el documento JP-B-1-22003 (el término "JP-B" como se usa en la presente memoria se refiere a una "publicación de patente japonesa sometida a examen") se desvela una membrana asimétrica que comprende una resina de fluoruro de polivinilideno que tiene una estructura provista de una capa densa y delgada para la separación sobre la superficie de la membrana y macro-huecos dentro de la membrana para obtener tanto una capacidad separación como una permeabilidad al agua excelentes. La membrana asimétrica pone de manifiesto una permeabilidad al agua excelente al estar provista de una capa densa y delgada y macro-huecos para así reducir la resistencia a la filtración. La membrana asimétrica es eficaz en el caso en el que es permisible la penetración de una pequeña cantidad de sustancia objetivo a filtrar hacia el lado del agua permeada (por ejemplo, en el caso de la eliminación de turbidez o concentración simple).

No obstante, en el caso de la eliminación de un virus, si sobre la capa densa y delgada hay algún defecto tal como

un orificio o una fisura, el virus penetra por los micro-huecos del defecto, de manera que el virus no se puede eliminar por completo. Por consiguiente, para impedir la penetración de un virus, incluso si se produce un orificio o una fisura, es necesario que la membrana de separación tenga una capa densa que no contenga macro-huecos, o incluso si la capa densa contiene macro-huecos, que los macro-huecos sean suficientemente pequeños para el espesor de la capa densa.

El documento JP-A-58-91808 (el término "JP-A" como se usa en la presente memoria se refiere a una "solicitud de patente japonesa publicada no sometida a examen") y JP-A-58-93734 desvelan métodos de formación de una membrana después de la adición de un alcohol no acuoso y partículas inorgánicas hidrófilas finas a una solución que contiene una resina de fluoruro de polivinilideno, y a continuación la extracción y eliminación de este alcohol no acuoso y las partículas inorgánicas hidrófilas finas para así obtener una membrana de separación. Según estos métodos, se pueden obtener membranas de separación que tienen una capa densa que no contienen macro-huecos. No obstante, la extracción requiere operaciones especiales, y si la eliminación de los aditivos mediante extracción es insuficiente, estos aditivos permanecen en la membrana de separación en forma de materia exógena. Además, cuando el espesor de la membrana se reduce para incrementar la permeabilidad al agua de la membrana de separación, es difícil exponer el grado adecuado de resistencia física necesaria de la membrana de filtración para su uso en la preparación de agua potable, en el tratamiento de purificación de aguas, y en el tratamiento de aguas residuales.

En el documento JP-A-58-91732 se desvela la fabricación de una membrana de separación usando un líquido que contiene el 20 % o superior del componente disolvente de una resina de fluoruro de polivinilideno como baño de solidificación para coagular una resina de fluoruro de polivinilideno descargada para así retrasar la velocidad de separación de fases en el momento de la solidificación y obtener una membrana de separación que tiene una capa densa que no contiene macro-huecos. No obstante, según el método, un hueco destinado a formar macro-huecos se dispersa en su conjunto en la membrana de separación, y en consecuencia, el tamaño de poro de la membrana de separación en su conjunto se descompensa y se hace más grande, y la membrana de separación obtenida tiene un tamaño de poro superficial grande, de manera que esta membrana de separación no se puede usar para la eliminación de virus.

Además, en el documento WO 03/026779 se desvela una membrana de separación para la eliminación de virus que comprende una capa estructural gruesa que tiene una apertura numérica grande y una capa estructural densa que tiene una apertura numérica pequeña. No obstante, el espesor es de sólo 80 µm o inferior, y la resistencia física se sacrifica para obtener una permeabilidad al agua utilizable, de manera que esta membrana de separación es difícil usar de forma repetida como membrana de separación.

En estas técnicas anteriores, en el caso de una membrana de separación que ha formado una capa densa que tiene un tamaño de poro superficial y un espesor de un grado capaz de eliminar virus y que no contienen macro-huecos, existen los inconvenientes de que cuando el espesor tiene una resistencia física utilizable alta, la permeabilidad al agua se reduce visiblemente y, al contrario, cuando la permeabilidad al agua es suficiente para su utilización, la resistencia física se deteriora visiblemente. Por consiguiente, a nivel práctico es difícil reconciliar la resistencia física y la permeabilidad al agua.

En el proyecto de la 29th Annual Meeting of Water Environmental Association Japan, p. 267 (1995) se describe que se puede eliminar el 99,99999 % o superior de Qß del fago coli que tiene un diámetro de 23 nm y una estructura esférica mediante el tratamiento de filtración de membrana con una membrana de fibra hueca formada de poliacrilonitrilo específico (nombre comercial: Torayfil (marca registrada), artículo No.: CP10-1010, fabricado por Toray Industries Inc.). No obstante, puesto que la membrana de fibra hueca es una membrana de separación fabricada de poliacrilonitrilo, con baja resistencia química y resistencia física, y se deteriora en un corto periodo de tiempo cuando se realiza la operación de filtración de membrana acompañada de lavado con compuestos químicos, en la práctica la membrana es difícil usar.

Bibliografía de patente 1: JP-B-1-22003

Bibliografía de patente 2: JP-A-58-91808

Bibliografía de patente 3: JP-A-58-93734

Bibliografía de patente 4: JP-A-58-91732

Bibliografía de patente 5: WO 03/026779

Bibliografía no de patente 1: Proyecto de la 29th Annual Meeting of Water Environmental Association Japan, p. 267 (1995)

El documento de Estados Unidos 2003/232184 A1 desvela una membrana de separación capaz de obtener una superficie de membrana suave y capaz de controlar de forma adecuada los poros sobre la superficie. Dicha membrana de separación es una membrana de material compuesto constituida por una capa interna de una resistencia física excelente, cubierta de una capa superficial que ejerce una función separadora, y proporciona la ventaja de no perder la resistencia física incluso mediante lavado químico. No obstante, esta membrana no presenta una capa densa que tenga un tamaño de poro superficial y un espesor de un grado capaces de eliminar los virus y no contiene micro-huecos, debido a que la membrana puede contener exclusivamente éster de celulosa ("triacetato

de celulosa") como parte del sustrato poroso y no está comprendido en una estructura reticular tridimensional que tiene función de separación.

Divulgación de la invención

- 5 Problemas a resolver por la invención
- Un objetivo de la invención es resolver los problemas anteriores de la técnica relacionada y proporcionar una membrana de separación polimérica de resina de flúor excelente en sus propiedades de eliminación de virus, excelente además en diversos aspectos, por ejemplo, permeabilidad al agua, resiliencia química (resistencia química), resistencia física, y propiedades anti-incrustantes, y adecuada para su uso utilizable como membrana de filtración para la eliminación de virus.
- 10 Medios para resolver los problemas
- 15 La membrana de separación polimérica de la invención para conseguir el objetivo anterior es una membrana de separación polimérica de resina de flúor que comprende una capa que tiene una estructura reticular tridimensional y una capa que tiene una estructura esférica, en la que la capa que tiene la estructura reticular tridimensional esencialmente no contiene macro-huecos con un diámetro de hueco de 5 μm o superior, y la membrana de separación polimérica de resina de flúor tiene un rendimiento de filtración representado por una tasa de eliminación del 80 % o superior de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000.
- 20 En esta memoria, la capa que tiene la estructura reticular tridimensional comprende una composición polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa, y la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 20 a 75 % en peso. El éster de celulosa preferentemente es acetato de celulosa. Se prefiere que la capa que tiene una estructura reticular tridimensional se proporcione como la capa más externa de la membrana de separación polimérica de la invención, y el espesor de capa de la capa que tiene una estructura reticular tridimensional preferentemente es de 20 a 120 μm .
- 25 El tamaño medio de los componentes sólidos aproximadamente esféricos presentes en la capa que tiene una estructura esférica preferentemente es de 0,1 a 5 μm , y la capa que tiene una estructura esférica preferentemente comprende un polímero de resina de flúor y esencialmente no contiene éster de celulosa.
- 30 En el caso en el que la membrana de separación polimérica de la invención sea una membrana de fibra hueca, se prefiere que la membrana de fibra hueca tenga una permeabilidad al agua pura a 50 kPa y 25 °C de 0,10 a 10 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, una tenacidad de 5 N o superior, y una elongación hasta rotura del 50 % o superior.
- 35 La membrana de separación polimérica de la invención se usa como membrana de filtración en un módulo de membrana.
- 40 La membrana de separación polimérica de la invención se puede fabricar mediante revestimiento, sobre la superficie de una capa que tiene una estructura esférica que comprende un polímero de resina de flúor, una solución polimérica que contiene un polímero de resina de flúor y éster de celulosa en una relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor del 20 al 75 % en peso, y la solidificación de la solución recubierta en un baño de solidificación para así formar una capa que tiene una estructura reticular tridimensional que esencialmente no contiene macro-huecos de un diámetro de hueco de 5 μm o superior sobre la superficie de la capa de estructura esférica. En la presente memoria, se prefiere que la capa que tiene una estructura esférica que comprende un polímero de resina de flúor esencialmente no contenga éster de celulosa.
- 45 La membrana de separación polimérica de la invención también se puede fabricar mediante la descarga de una solución polimérica que contiene éster de celulosa y un polímero de resina de flúor en una relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor del 20 al 75 % en peso, y una solución polimérica de resina de flúor que esencialmente no contiene éster de celulosa al mismo tiempo de la boquilla, y la solidificación de las soluciones recubiertas en un baño de solidificación para así formar una película laminada que comprende una capa de estructura reticular tridimensional que comprende el polímero de resina de flúor que contiene éster de celulosa y que esencialmente no contiene macro-huecos que tienen un diámetro de hueco de 5 μm o superior, y una capa de estructura esférica que comprende el polímero de resina de flúor.
- 50 En estos métodos de fabricación, en el caso en el que la solución polimérica que contiene éster de celulosa sea una solución polimérica en la que la concentración de polímero total en la solución sea del 14 al 30 % en peso, y la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor sea del 20 % en peso o superior e inferior al 50 % en peso, como baño de solidificación se usa un baño de solidificación que contiene un buen disolvente del polímero de la resina de flúor. Además, en el caso en el que la solución polimérica que contiene éster de celulosa sea una solución polimérica en la que la concentración de polímero total en la solución sea del 14 al 30 % en peso, y la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor sea del 50 al 75 % en peso, el buen disolvente del polímero de resina de flúor no puede estar contenido en el baño de solidificación.
- 55
- 60
- 65

Efecto de la invención

La membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención es una membrana de separación que comprende una capa que tiene una estructura esférica y una capa que tiene una estructura reticular tridimensional que esencialmente no contiene macro-huecos de un diámetro de hueco de 5 μm o superior, y tiene la capacidad de eliminar virus. En esta memoria descriptiva, puesto que la capa de estructura esférica tiene tanto resistencia química como resistencia física y soporta las resistencias química y física de la membrana de separación en su conjunto, la resistencia física de la membrana de separación en su conjunto no se reduce y dota de la durabilidad utilizable necesaria incluso cuando la membrana se usa en condiciones de operación de filtración de membrana acompañada de lavado con compuestos químicos.

Además, la capa que tiene una estructura reticular tridimensional esencialmente no contiene macro-huecos que tengan un diámetro de hueco de 5 μm o superior, y tiene una permeabilidad que satisface la función de eliminación de virus.

Por otra parte, puesto que la capa de estructura esférica confiere resistencia física a la membrana de separación, el espesor de la capa de estructura reticular tridimensional se puede reducir dentro de un intervalo capaz de eliminar los virus, y la permeabilidad al agua se puede mejorar sin sacrificar la función de eliminación de virus.

Por consiguiente, la membrana de separación polimérica de resina de flúor de acuerdo con la invención es excelente en varios aspectos tales como sus propiedades de eliminación de virus, permeabilidad al agua, resiliencia química (en particular, resistencia química), resistencia física, y propiedades anti-incrustantes, y se puede usar de forma continua durante un periodo de tiempo prolongado como membrana de filtración muy fiable para la eliminación de virus.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una microfotografía electrónica que muestra una sección transversal de la membrana de fibra hueca fabricada en el Ejemplo 1.

La Figura 2 es una microfotografía electrónica que muestra la superficie externa de la membrana de fibra hueca fabricada en el Ejemplo 1.

La Figura 3 es una microfotografía electrónica que muestra una sección transversal de la membrana de fibra hueca fabricada en el Ejemplo comparativo 3.

La Figura 4 es una microfotografía electrónica que muestra la superficie externa de la membrana de fibra hueca fabricada en el Ejemplo comparativo 3.

Mejor modo para realizar la invención

La membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención es una membrana que tiene una capa de estructura reticular tridimensional y una capa de estructura esférica, y macro-huecos que tienen un diámetro de hueco de 5 μm o superior que no están esencialmente presentes en la capa de estructura reticular tridimensional.

Las Figuras 1 y 2 son microfotografías electrónicas que muestran un ejemplo de la membrana de separación de la invención que comprende la laminación de la capa de estructura reticular tridimensional y la capa de estructura esférica. La Figura 1 es una microfotografía electrónica de la sección transversal de la membrana de separación (1000 aumentos), y la Figura 2 es una microfotografía electrónica de la superficie de la capa de estructura reticular tridimensional (60.000 aumentos). En la Figura 1, la zona superior derecha es la capa de estructura reticular tridimensional y la zona inferior izquierda es la capa de estructura esférica.

En la capa de estructura reticular tridimensional, como se muestra en la zona de la capa superficial en el lado superior derecho en la Figura 1 o en la Figura 2, hay distribuida una estructura en la que los sólidos de la resina se extienden sucesivamente en tres dimensiones en un estado de estructura reticular (esto se denomina estructura reticular tridimensional). En la estructura reticular tridimensional, los poros y huecos divididos y formados por los sólidos de la resina que constituyen la red están diseminados. Estos poros y huecos se muestran en forma de puntos negros en las Figuras.

Por otra parte, en la capa de estructura esférica, hay distribuida una estructura en la que una serie de sólidos de resina aproximadamente esféricos (incluidos también esféricos) están unidos directamente o mediante vetas de sólidos (esto se denomina estructura esférica).

Por cierto, una capa de estructura esférica significa una capa en la que se observa la estructura esférica anterior cuando la sección transversal de una membrana de separación polimérica de resina de flúor se fotografía con un microscopio electrónico de barrido a 3000 aumentos.

En el caso de una membrana de separación que tiene una estructura de capa que comprende la laminación de una capa de estructura esférica y una capa de estructura reticular tridimensional, al tomar una fotografía de la sección

transversal de la membrana de separación con un microscopio electrónico de barrido a 3000 aumentos y evaluar la capa que tiene la estructura esférica anterior como capa de estructura esférica, la capa restante se puede reconocer como capa de estructura reticular tridimensional.

- 5 En la membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención, es necesario que los macro-huecos que tienen un diámetro de hueco de 5 μm o superior esencialmente no estén presentes en la capa de estructura reticular tridimensional, con lo que se puede conseguir un comportamiento de eliminación de virus muy fiable.

10 En general, un macro-hueco es un hueco que tiene varias decenas de veces o superior de espacio de aire en comparación con un poro y que apenas muestra resistencia a la filtración a un fluido que permea una membrana. El macro-hueco que tiene un diámetro de hueco de 5 μm o superior especificado en la invención es un hueco que tiene una longitud del eje mayor de 5 μm o superior cuando la sección transversal de una capa de estructura reticular tridimensional se fotografía con un microscopio electrónico de barrido a 3000 aumentos. Cuando la longitud del eje mayor de un hueco es difícil de evaluar mediante fotografía, se encuentra un círculo que tiene un área equivalente al área del hueco (un círculo equivalente) con un procesador de imágenes o similar, y el diámetro del círculo equivalente se puede tomar como longitud del eje mayor del hueco.

15 Se puede evaluar si esencialmente hay presentes o no macro-huecos que tengan un diámetro de hueco de 5 μm o superior en una capa de estructura reticular tridimensional al fotografiar con un microscopio electrónico de barrido. En cuanto a la valoración de macro-huecos que tengan un diámetro de hueco de 5 μm o superior que no están esencialmente presentes en la capa de estructura reticular tridimensional, para incrementar la precisión de la valoración, se prefiere tomar fotografías de diferentes secciones transversales y evaluar en un amplio espectro de la membrana. En general, cuando se examinan 10 o más microfotografías electrónicas (3000 aumentos) de diferentes partes, y el número de fotografías en el que no hay presente un macro-hueco que tenga un diámetro de hueco de 5 μm o superior, o se pueden observar macro-huecos que tengan un diámetro de hueco de 5 μm o superior que suponen el 10 % o inferior del número de microfotografías examinadas, preferentemente el 5 % o inferior, se puede determinar que dichos macro-huecos esencialmente no están presentes.

20 Puesto que el polímero de resina de flúor que es un polímero base de constituye una capa de estructura reticular tridimensional tiene grandes propiedades aglomerantes, cuando la membrana se fabrica mediante un método de solidificación de una solución polimérica de resina de flúor en un baño no disolvente (es decir, el denominado método de separación de fases por inducción con un no disolvente), la membrana formada tiene micro-huecos en su interior, de manera que es difícil la fabricación de la membrana libre de macro-huecos. Por consiguiente, hasta ahora se han estudiado métodos para restringir la formación de macro-huecos. Por ejemplo, existe un método para restringir la formación de macro-huecos mediante la adición de un buen disolvente a un polímero de resina de flúor a un baño de solidificación para reducir la concentración de no disolvente en el baño de solidificación y así reducir la velocidad de penetración del no disolvente, y restringir las propiedades aglomerantes del polímero de resina de flúor. No obstante, la formación de macro-huecos está restringida según el método pero, por otra parte, el hueco destinado a su uso para formar micro-huecos se dispersa en su conjunto en la membrana de separación, y en consecuencia, el tamaño de poro de la membrana de separación en su conjunto se descompensa y se hace más grande, y el tamaño de poro superficial se agranda. Por consiguiente, adoptando simplemente este método no se puede conseguir un tamaño de poro superficial necesario para su uso en la eliminación de virus con una membrana de separación.

30 En la separación convencional de fases por inducción con un no disolvente, la composición de la solución polimérica varía con el transcurso del tiempo por la penetración de un no disolvente en la solución polimérica, pero la variación con el tiempo es demasiado rápida, de manera que el seguimiento de la variación es difícil, y el análisis del mecanismo de la separación de fases apenas ha avanzado. En particular, en el caso en el que además de los tres componentes de un polímero, un disolvente, y un no disolvente, se añada un cuarto componente y otros componentes, el análisis estadístico es casi imposible. Además, en la separación de fases por inducción con un no disolvente, aparte de la composición de la solución polimérica, en el mecanismo de separación influyen diversos factores tales como la temperatura y viscosidad de la solución polimérica, la composición y temperatura del baño de solidificación, y el tiempo de solidificación fases, y el grado de contribución de cada factor que afecta a la separación de fases por la composición de la solución polimérica es diferente.

35 Como consecuencia del examen de si estos diversos factores influyen, o no, en el diámetro de poro superficial de una membrana se ha comprobado que los tres factores de concentración, viscosidad y propiedades aglomerantes de una solución polimérica son factores que afectan al diámetro de poro superficial en el caso de la separación de fases de una solución polimérica de resina de flúor. Es decir, se ha comprobado que al modificar una solución polimérica de resina de flúor a altas concentraciones, alta viscosidad o baja aglomeración, el diámetro de poro superficial de la membrana puede hacerse más pequeño. Con respecto a este fenómeno, presumiblemente se debe al hecho de que estos tres factores provocan la reducción de la relación de huecos y la reducción de la tasa de aglomeración del polímero, y la separación de fases se puede producir en una zona ultra micro. En una solución polimérica de resina de flúor, para conseguir una alta concentración, una alta viscosidad, y bajas propiedades aglomerantes, la modificación mediante la adición de otros componentes de forma secuencial para así satisfacer cada uno de los factores es complicada. No obstante, como se ha descrito anteriormente, no sólo cuanto mayor es

el número de componentes, mayor es la dificultad del análisis estadístico, sino que también es difícil estimar el efecto de la adición, puesto que hay casos en los que cada componente acelera o contrarresta sus efectos entre sí, de manera que no es fácil el diseño para obtener una membrana de separación que tenga rendimientos deseados. Como medio adicional para resolver este problema, existe un método para hallar un componente capaz de conseguir al mismo tiempo una alta concentración, una alta viscosidad y bajas propiedades aglomerantes, y la adición del componente a una solución polimérica de resina de flúor.

Por tanto, como resultado de una búsqueda exhaustiva de un componente capaz de conseguir una alta concentración, una alta viscosidad, y bajas propiedades aglomerantes de una solución polimérica de resina de flúor cuando se añade a la solución polimérica, los presentes inventores han encontrado que se puede conseguir una alta concentración, una alta viscosidad, y una baja aglomeración mediante la adición de acetato de celulosa. Al considerar sintéticamente los siguientes tres factores de comportamiento, es posible controlar la concentración, la viscosidad y la aglomeración mediante el ajuste adecuado de la concentración de polímero de resina de flúor y la concentración de éster de celulosa en una solución polimérica de resina de flúor, con lo que se ha conseguido el diseño de una membrana de separación que tiene un diámetro de poro superficial objetivo.

(1) Cuando se incrementa la concentración de éster de celulosa en una solución polimérica de resina de flúor, la concentración y la viscosidad de la solución aumentan, y la aglomeración se reduce.

(2) Cuando se incrementa la concentración de polímero de resina de flúor en una solución polimérica de resina de flúor, la concentración y la viscosidad de la solución aumentan, y la aglomeración se incrementa.

(3) El éster de celulosa aumenta con un grado de viscosidad creciente a la cantidad añadida en comparación con el polímero de resina de flúor.

Como consecuencia del examen basado en ese concepto, para la obtención de una membrana de separación polimérica de resina de flúor objeto de la invención, se ha comprobado que es eficaz que una solución polimérica de resina de flúor contenga un polímero de resina de flúor y acetato de celulosa en una relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor del 20 al 75 % en peso, y preferentemente la concentración del polímero en la solución sea del 14 al 30 % en peso.

Es decir, la concentración de polímero en la solución polimérica de resina de flúor es del 14 al 30 % en peso, y preferentemente del 16 al 25 % en peso. Cuando la concentración de polímero es inferior a 14 % en peso, la resistencia física de la capa de estructura reticular tridimensional se reduce, y el diámetro de poro sobre la superficie de la capa de estructura reticular tridimensional aumenta, de manera que existe la posibilidad de reducir el comportamiento de eliminación de virus. Por otra parte, cuando la concentración de polímero supera el 30 % en peso, la permeabilidad al agua se reduce de forma desfavorable. Aquí, la concentración de polímero en una solución polimérica de resina de flúor es la suma total de la concentración de cada polímero contenido en la solución, y esto se puede estimar a partir de la suma de la concentración de éster de celulosa y la concentración de polímero de resina de flúor.

Aquí, la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor está diseñada de manera que la viscosidad y las propiedades aglomerantes de la solución polimérica de resina de flúor obtenidas alcancen los niveles prescritos. Cuando el éster de celulosa es insuficiente, la viscosidad se reduce y la aglomeración se incrementa, de manera que el diámetro de poro de la capa de estructura reticular tridimensional obtenida aumenta. Por el contrario, cuando el éster de celulosa está en exceso, la resistencia química y resistencia física de la capa de estructura reticular tridimensional obtenida se reduce, puesto que la proporción del polímero de resina de flúor en comparación también se reduce. Desde estos puntos de vista, la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 20 al 75 % en peso, preferentemente del 20 al 65 % en peso, más preferentemente del 20 al 50 % en peso, y aún más preferentemente de 25 a 35 % en peso. Cuando la proporción de éster de celulosa es demasiado elevada o demasiado baja, es difícil ajustar la viscosidad y las propiedades de aglomeración de la solución polimérica de resina de flúor a los niveles prescritos.

La relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es un valor calculado según la siguiente expresión.

Relación de mezcla de éster de celulosa a polímero de resina de flúor (%) = [(concentración de éster de celulosa en porcentaje en peso)/(concentración de polímero de resina de flúor en porcentaje en peso)] × 100

Cuando la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 20 % en peso a menos del 50 % en peso, como baño de solidificación se usa una solución solidificante que contiene un buen disolvente del polímero de resina de flúor con el fin de evitar la formación de macro-huecos.

Por otra parte, cuando la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 50 al 75 % en peso, puesto que la formación de macro-huecos se puede evitar incluso sin que contenga un buen disolvente del polímero de resina de flúor en la solución de solidificación, se puede usar agua como baño de solidificación, de

manera que el proceso de preparación se puede simplificar. En este caso, no obstante, puesto que la resistencia química y la resistencia física de la capa de estructura reticular tridimensional se puede reducir por el incremento del éster de celulosa, se prefiere el uso de la membrana de separación en condiciones que tienen en cuenta la resistencia química y la resistencia física de la membrana de separación tales como la adopción de largos periodos de lavado con compuestos químicos en la operación de filtración de membrana, y el ajuste a la baja de la concentración de compuestos químicos. Cuando se usa agua como baño de solidificación en la fabricación de una membrana de separación como en este caso, la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 50 al 75 % en peso, y preferentemente del 55 al 65 % en peso.

La estructura de la capa de la membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención no está restringida en particular mientras la membrana de separación esté constituida tanto por una capa de estructura esférica como por una capa de estructura reticular tridimensional, pero se prefiere una estructura de capa que comprenda la laminación de una capa de estructura esférica y una capa de estructura reticular tridimensional. En una membrana de separación multifásica de laminación de una pluralidad de capas, en el caso en el que las capas están fuertemente unidas a la interfase, puesto que las capas en general entran en la otra capa, la estructura interna de la membrana puede ser densa y está previsto que la permeabilidad al agua se reduzca. Por otra parte, cuando las capas no entran en la otra capa en la interfase, la fuerza de resistencia a la exfoliación en la interfase se reduce, aunque la permeabilidad al agua no disminuye. Así, la fuerza de resistencia a la exfoliación y la permeabilidad al agua de cada capa en la interfase tienen tendencia a contraponerse entre sí, y se ha tratado de satisfacer estos factores al mismo tiempo. En este aspecto, el número de laminación de la interfase de una capa de estructura esférica y una capa de estructura reticular tridimensional, es decir, el número de laminación preferentemente es más pequeño, y en particular preferentemente una membrana de separación comprende dos capas en el total de una capa de una capa de estructura esférica y una capa de una capa de estructura reticular tridimensional. Por otra parte, puede haber otras capas distintas de la capa de estructura esférica y la capa de estructura reticular tridimensional, por ejemplo, una capa de soporte tal como un sustrato poroso. Los materiales que constituyen el sustrato poroso no están restringidos en particular y se pueden usar materiales orgánicos y materiales inorgánicos, pero se prefieren las fibras orgánicas por su ligereza. Como materiales más preferidos para un sustrato poroso, se ilustran tejidos entretejidos y tejidos no entretejidos de fibras orgánicas tales como fibras de celulosa, fibras de acetato de celulosa, fibras de poliéster, fibras de polipropileno, y fibras de polietileno.

La disposición de la capa de estructura reticular tridimensional y la capa de estructura esférica (en el caso de una membrana plana, la disposición de las capas superior e inferior, y en el caso de una membrana de fibra hueca, la disposición de las capas interna y externa) se puede modificar por el sistema de filtración. En la membrana de separación de la invención, puesto que la capa de estructura reticular tridimensional ejerce una función separadora y la capa de estructura esférica soporta la resistencia física, se prefiere que la disposición de la capa de estructura reticular tridimensional se encuentre del lado del agua sin tratar en el uso de la membrana de separación. En particular, para restringir la reducción de la permeación al agua debido a la adhesión de sustancias incrustantes en el agua sin tratar, se prefiere disponer la capa de estructura reticular tridimensional sobre la capa más externa del lado del agua sin tratar. El espesor de cada una de la capa de estructura reticular tridimensional y la capa de estructura esférica se puede ajustar arbitrariamente para así satisfacer las condiciones necesarias de cada aspecto de propiedades de eliminación de virus, permeabilidad al agua, resiliencia química (en particular, resistencia química), resistencia física y propiedades anti-incrustantes. Cuando la capa de estructura reticular tridimensional es delgada, las propiedades de eliminación de virus y la resistencia física se pueden reducir, mientras que cuando es gruesa, la permeabilidad al agua tiende a disminuir.

Un objetivo de la membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención es que tenga propiedades de eliminación de virus, y las propiedades de eliminación de virus se presentan esencialmente con la capa de estructura reticular tridimensional. La propiedad de eliminación de virus se pone de manifiesto como la suma de la cantidad de virus capturados y eliminados en el espesor de cada película diminuta de la capa de estructura reticular tridimensional. Por consiguiente, para poner de manifiesto unas propiedades de eliminación de virus muy fiables, también es necesario incrementar la fase de filtración, es decir, la capa de estructura reticular tridimensional debe tener un cierto grado de espesor. Por tanto, con el fin de poner de manifiesto unas propiedades de eliminación de virus muy fiables y que posean los diversos comportamientos en equilibrio anteriores, el espesor de la capa de estructura reticular tridimensional en general preferentemente es de 20 a 120 μm , y más preferentemente de 30 a 80 μm . El espesor de la capa de estructura reticular tridimensional se puede optimizar mediante la calidad del agua tal como la concentración de virus en el agua sin tratar destinada a su filtración y el método de la operación de filtrado.

La membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención esencialmente no contiene macro-huecos de un diámetro de hueco de 5 μm o superior, pero puede haber presentes macro-huecos de un diámetro de hueco inferior a 5 μm sin apartarse del alcance de la invención. No obstante, cuando el espesor de la capa de estructura reticular tridimensional es de hasta 20 μm , la propiedad de eliminación de virus se puede reducir incluso cuando hay presentes macro-huecos de un diámetro de hueco inferior a 5 μm . En particular, en el caso en el que los macro-huecos se distribuyen juntándose en la dirección del espesor de la capa de estructura reticular tridimensional, el espesor real de la capa de estructura reticular tridimensional se reduce en ese lugar, de manera que la propiedad de eliminación de virus se puede reducir visiblemente. Por consiguiente, incluso con macro-huecos de un diámetro de hueco inferior a 5 μm , cuanto menos mejor, y lo más preferentemente la capa de estructura reticular tridimensional

está libre de macro-huecos.

La capa de estructura reticular tridimensional se forma por la penetración del no disolvente en un baño de solidificación en una solución polimérica para así fijar la estructura. La penetración del no disolvente en ese momento comienza del lado de la superficie de la capa de estructura reticular tridimensional, de manera que la fijación de la estructura sobre el lado de la superficie avanza a mayor velocidad que en el lado interno. Cuando el espesor de la capa de estructura reticular tridimensional es tan grueso que supera los 120 μm , la diferencia de tiempo necesario para la fijación del lado de la superficie y del lado interno es grande, de manera que es fácil que se formen macro-huecos dentro de la membrana y es difícil conseguir el objetivo de la invención. Desde este punto de vista, el espesor de la capa de estructura reticular tridimensional preferentemente es de 120 μm o inferior.

El espesor de la capa de estructura esférica se puede ajustar arbitrariamente para así satisfacer las condiciones necesarias de cada aspecto de propiedades de eliminación de virus, permeabilidad al agua, resiliencia química (en particular, resistencia química), resistencia física y propiedades anti-incrustantes. Cuanto más delgada es la capa de estructura esférica, menor es la resistencia física, y cuanto más gruesa es la capa de estructura esférica, menor es la permeabilidad al agua. Por consiguiente, considerando el equilibrio de estos distintos comportamientos, el espesor de la capa de estructura esférica preferentemente es de 100 a 500 μm , y más preferentemente de 200 a 300 μm .

Por otra parte, la relación de la capa de estructura reticular tridimensional y la capa de estructura esférica también es importante para estos comportamientos y los costes operativos de la membrana de filtración. A medida que la proporción de la capa de estructura reticular tridimensional se incrementa, se reduce la resistencia física. Por tanto, la relación del espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional (A) al espesor promedio de la capa de estructura esférica (B), (A/B), preferentemente es de 0,04 a 0,5, y más preferentemente de 0,1 a 0,4.

En la membrana de separación polimérica de la invención, puesto que la capa de estructura reticular tridimensional contiene acetato de celulosa, en vista de la mejora de la resistencia a la exfoliación se prefiere hacer que la interfase de la capa de estructura esférica y la capa de estructura reticular tridimensional penetre en la otra capa.

Cuando aumenta el diámetro promedio de los sólidos aproximadamente esféricos presentes en la capa de estructura esférica, la relación de huecos se eleva y se incrementa la permeabilidad al agua, pero la resistencia física se reduce. Por otra parte, cuando disminuye el diámetro promedio, la relación de huecos se reduce y la resistencia física se incrementa, pero baja la permeabilidad al agua. Por tanto, el diámetro promedio de los sólidos aproximadamente esféricos presentes en la capa de estructura esférica preferentemente es de 0,1 a 5 μm , y más preferentemente de 0,5 a 4 μm . El diámetro promedio se puede determinar tomando fotografías de la sección transversal de una membrana de separación polimérica de resina de flúor con un microscopio electrónico de barrido a 10.000 aumentos, midiendo los diámetros de 10 o más sólidos aproximadamente esféricos seleccionados arbitrariamente, preferentemente de 20 o más sólidos, y promediando los diámetros medidos en número. Como diámetro promedio de los sólidos aproximadamente esféricos, se encuentra un círculo que tiene un área equivalente al área de un sólido aproximadamente esférico (un círculo equivalente) con un procesador de imágenes o similar, y se puede usar el diámetro del círculo equivalente.

En el caso de una membrana de separación en la que la capa de estructura reticular tridimensional está dispuesta como capa más externa sobre la cara del objeto a separar, los poros se pueden ver observando con un microscopio la capa más externa justo desde arriba. Puesto que la capa de estructura reticular tridimensional ejerce una función separadora, el tamaño promedio y el tamaño máximo de los poros sobre la superficie de la capa de estructura reticular tridimensional se controlan según el uso de la membrana de separación. Para la función de eliminación de virus, que es un objetivo fundamental de la membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención, el tamaño promedio de poro sobre la superficie de la capa de estructura reticular tridimensional preferentemente es de 1 a 20 nm, y más preferentemente de 5 a 10 nm. Además, el tamaño de poro máximo sobre la superficie, aunque difiere según los tamaños de los virus a eliminar, preferentemente es de 100 nm o inferior, más preferentemente de 70 nm o inferior, e incluso más preferentemente de 50 nm o inferior. Cuando los tamaños de poro son demasiado grandes, por ejemplo, cuando el tamaño promedio de poro superficial supera los 20 nm, o el tamaño máximo de poro superficial supera los 100 nm, la función de eliminación de virus se puede reducir, y es difícil de obtener la función de eliminación de virus dentro del intervalo de espesores preferidos de la capa de estructura reticular tridimensional.

Que una membrana de separación polimérica de resina de flúor obtenida ponga de manifiesto, o no, la función de eliminación de virus prescrita se puede juzgar evaluando la función de eliminación usando virus reales. Por ejemplo, es suficiente con evaluar la tasa de eliminación de una membrana de separación con agua sin tratar que contiene Q β del fago coli con un diámetro de 23 nm y una estructura icosaédrica regular. No obstante, la manipulación de virus está restringida por razones sanitarias y el proceso de manipulación es complicado. Además, los virus mantienen su actividad vital durante la incubación y conservación, e incluso durante la evaluación. Así, los virus muestran unos cambios de envejecimiento propios de los organismos vivos, de manera que la evaluación cuantitativa del comportamiento de eliminación mediante el uso directo de virus no es sencilla.

Por consiguiente, en la membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención, basándose en el

concepto de peso molecular fraccionario que se usa en general como método indicativo del diámetro de poro de una membrana de ultrafiltración, como medio de evaluación simple del comportamiento de eliminación de un virus se adopta la tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000.

5 De acuerdo con "Terminology for Membranes and Membrane Processes, IUPAC Recommendations (1996)", el peso molecular fraccionario es el peso molecular de un soluto capaz de alcanzar el 90 % de la tasa de eliminación de una membrana. El peso molecular fraccionario se determina de la manera siguiente. En primer lugar, cada tipo de solución diluida que contiene una pluralidad de tipos de polímeros solubles en agua (dextrano y similares) que tienen pesos moleculares diferentes como solutos correspondientes se filtra a través de una membrana, y se determina la
10 tasa de eliminación de cada tipo de polímero soluble en agua. En siguiente lugar, se dibuja una curva aproximada que representa el peso molecular de los polímeros solubles en agua en el eje de abscisas y la tasa de eliminación en el eje de ordenadas, y como peso molecular fraccionario se toma el peso molecular del punto de intersección con la tasa de eliminación del 90 %.

15 Al usar el concepto de peso molecular fraccionario descrito anteriormente, el comportamiento de eliminación de un virus se puede expresar de forma aproximada con la tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000. Es decir, la tasa de eliminación en una membrana filtrando como soluto una solución diluida que contiene dextrano que tiene un diámetro de Stokes inferior a $Q\beta$ del fago coli y un peso molecular de 75.000 (diámetro de Stokes: 6 nm aproximadamente) se toma como criterio de evaluación del comportamiento de eliminación de un virus.
20 La razón para ello es que la tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 de la membrana de separación descrita en la bibliografía de patente 1 anterior (nombre comercial: Torayfil (marca registrada), artículo No.: CP10-1010, fabricado por Torayfil Industries Inc., de aquí en lo sucesivo abreviado como CP10-1010) es del 80 % en peso, y el 80 % de la tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 se puede considerar que corresponde a un nivel de eliminación del 99,99999 % o superior de $Q\beta$ de fago coli.

25 A pesar de que la membrana CP10-1010 anterior es una membrana de separación capaz de eliminar $Q\beta$ de fago coli en un 99,99999 % o superior, es decir, un grado al cual es imposible detectar $Q\beta$ de fago coli en el agua filtrada, la tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 es del 80 %. La razón para ello es que los poros de la membrana CP10-1010 son extremadamente pequeños en comparación con el tamaño de $Q\beta$ de fago coli, y la distribución de los diámetros de poro está en un intervalo al cual $Q\beta$ de fago coli esencialmente no puede pasar, pero cuando se compara con el tamaño de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 de pequeño diámetro de 6 nm aproximadamente, el tamaño de poro es un tamaño de un grado que permite el paso del 20 %. Desde este punto de vista, cuando una cierta membrana de separación polimérica es capaz de eliminar el 80 % o superior de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000, se puede considerar que la membrana de separación polimérica tiene poros equivalentes o más pequeños que los poros de la membrana CP10-1010, y la distribución de los diámetros de poro también es equivalente a la membrana CP10-1010 o de un tamaño de poro inferior, y dicha membrana de separación polimérica tiene la misma tasa de eliminación o superior de $Q\beta$ de fago coli. Por consiguiente, para que una membrana de separación polimérica de resina de flúor elimine virus de forma muy fiable representados por el $Q\beta$ de fago coli, es necesario que la tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso
40 molecular de 75.000 sea del 80 % o superior, y más preferentemente del 85 % o superior.

El diámetro promedio de los poros sobre la superficie de una capa de estructura reticular tridimensional se determina tomando fotografías de la superficie de la capa de estructura reticular tridimensional con un microscopio electrónico de barrido a 60.000 aumentos, midiendo los diámetros de 10 o más poros seleccionados arbitrariamente, preferentemente de 20 o más, y promediando los diámetros medidos en número. Cuando el diámetro de poro no es circular, se determina un círculo que tiene un área equivalente al área del poro (un círculo equivalente) con un procesador de imagen o similar, y el diámetro del círculo equivalente se puede tomar como diámetro del poro.
45

La membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención se puede encontrar en cualquier forma de membrana de fibra hueca y membrana de fibra plana. En el caso de la forma de membrana de fibra hueca, es posible rellenar eficazmente una membrana de separación en un módulo de membrana y tiene la ventaja de ser capaz de incrementar el área efectiva de la membrana por unidad de volumen, de manera que a nivel práctico se prefiere la forma de membrana de fibra hueca.
50

55 Se prefiere que la membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención satisfaga la permeabilidad utilizable necesaria y la durabilidad. Por ejemplo, como permeabilidad, la permeabilidad al agua pura a 50 kPa y 25 °C preferentemente es de 0,10 a 10 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, y más preferentemente de 0,2 a 7 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Cuando la permeabilidad al agua pura es inferior a 0,10 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, la permeabilidad es demasiado baja y no es utilizable como membrana de separación polimérica de resina de flúor. Aunque cuando la permeabilidad al agua pura supera los 10 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, el diámetro de poro de la membrana de separación polimérica de resina de flúor es demasiado grande, de manera que el comportamiento para impedir el paso de impurezas es bajo y no se prefiere.
60

La tenacidad de una membrana preferentemente es de 5 N o superior, y más preferentemente de 6 N o superior. La elongación hasta fractura de una membrana preferentemente es del 50 % o superior, y más preferentemente del 70 % o superior. Cuando la tenacidad es inferior a 5 N o la elongación hasta fractura es inferior a 50 %, la capacidad de manipulación a la hora de manejar una membrana de separación polimérica de resina de flúor se deteriora y, al
65

mismo tiempo, se puede producir la rotura de la membrana durante la filtración, la rotura de la fibra y la rotura por presión, y por tanto no se prefiere. En general, cuando la resistencia a la rotura y la elongación hasta fractura se vuelven elevadas, se reduce la permeabilidad, por consiguiente la resistencia a la rotura y la elongación hasta fractura de una membrana de separación polimérica de resina de flúor son suficientes en el intervalo capaz de conseguir la capacidad de manipulación anterior y la durabilidad física durante la filtración, de manera que estos factores se pueden decidir al considerar el equilibrio de la permeabilidad y los costes operativos y similares.

Al satisfacer estas condiciones de permeabilidad al agua pura, tenacidad y elongación hasta fractura, la membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención posee resistencia y permeabilidad al agua aplicables al uso en campos de membranas para el procesamiento de aguas, fabricación farmacéutica, industrias alimentarias, y limpieza de la sangre, y en estos usos se puede conseguir la función de eliminación de virus mediante la filtración con membrana.

La permeabilidad al agua pura de una membrana de separación de fibras huecas se puede medir fabricando un módulo de membrana en miniatura que comprende cuatro membranas de fibras huecas que tienen una longitud de 200 mm, y mediante un ensayo de filtración. En el caso de una membrana de separación de una membrana plana, la permeabilidad al agua pura se mide cortando una membrana de separación en forma de disco que tiene un diámetro de 43 mm y ajustándola sobre un soporte cilíndrico para filtros (de tipo agitador Ultra Holder UHP-43K, fabricado por Advantech Co., Ltd.) de un aparato de filtración, y mediante un ensayo de filtración.

La cantidad de agua permeada (m^3) se determina realizando una filtración cerrada por presión externa de filtración con membrana durante 10 minutos con un módulo de membrana en miniatura o el aparato de filtración a 25 °C y un diferencial de presión de filtración de 16 kPa. La cantidad de agua permeada (m^3) se convierte en un valor por unidad de tiempo (h) y un área de membrana efectiva (m^2), y se multiplica por (50/16) veces para obtener un valor de la cantidad permeada ($m^3/m^2 \cdot h$) a una presión de 50 kPa, como valor de la permeabilidad al agua pura. El valor de la permeabilidad al agua pura de una membrana de separación también se puede determinar convirtiendo el valor obtenido mediante presión y succión con una bomba.

Además, la tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 se determina con un módulo de membrana en miniatura o el aparato de filtración de acuerdo con el método siguiente. En primer lugar, la filtración con membrana se realiza durante 10 minutos mediante un sistema de flujo cruzado con presión externa, a unas condiciones de temperatura de 25 °C, un diferencial de presión de filtración de 16 kPa, y una velocidad lineal de membrana de 1 m/s, con una solución acuosa que contiene 1000 ppm de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 como agua sin tratar. En segundo lugar, la concentración de dextrano en el agua sin tratar y la concentración de dextrano en el agua filtrada se miden con un medidor diferencial del índice de refracción (RID-6A, 100 V, fabricado por Shimadzu Corporation), y se calcula la tasa de eliminación (%) de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 según la siguiente expresión:

Tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 (%) = [1 - (concentración de dextrano en el agua filtrada)/(concentración de dextrano en el agua sin tratar)] × 100

Los métodos de medición de la tenacidad y la elongación hasta fractura de una membrana de separación no están restringidos en particular, y la tenacidad y la elongación hasta fractura en el momento de la rotura se miden, por ejemplo, con un tensímetro y una muestra de medición con una longitud de 50 mm, y mediante el método de realización de un ensayo de tracción a una velocidad de tracción de 50 mm/min. Esta operación de medición se realiza 5 veces o superior con una muestra diferente, y los valores obtenidos se promedian en número para obtener los valores medios de la tenacidad y la elongación hasta fractura.

En la membrana de separación polimérica de la invención, la capa de estructura esférica comprende esencialmente sólo un polímero de resina de flúor, y la capa de estructura reticular tridimensional comprende un polímero de resina de flúor y éster de celulosa.

En la invención, la razón por la cual el éster de celulosa se mezcla como polímero que constituye la capa de estructura reticular tridimensional es, como se ha descrito anteriormente, para conferir al mismo tiempo una alta concentración, una alta viscosidad y bajas propiedades aglomerantes a la solución polimérica de resina de flúor al formar la capa de estructura reticular tridimensional. Por consiguiente, los compuestos no están restringidos en particular siempre que satisfagan el objetivo. Es decir, incluso cuando se puede conferir una alta concentración, una alta viscosidad y bajas propiedades aglomerantes a una solución polimérica de resina de flúor mediante la adición de varios compuestos, se puede obtener una membrana de separación polimérica de resina de flúor que tenga un funcionamiento adecuado para la eliminación de virus.

Los polímeros de resina de flúor para su uso en la invención son homopolímeros de fluoruro de vinilideno y/o copolímeros de fluoruro de vinilideno, y puede haber una pluralidad de estos polímeros. Como copolímeros de fluoruro de vinilideno, se ilustran copolímeros de fluoruro de vinilideno y al menos un polímero seleccionado entre

cloruro de vinilo, tetrafluoruro de etileno, hexafluoruro de propileno y cloruro trifluoruro de etileno. El peso molecular promedio en peso de los polímeros de resina de flúor se puede seleccionar arbitrariamente según la tenacidad y la permeabilidad al agua necesarias de la membrana de separación polimérica de resina de flúor. A medida que se incrementa el peso molecular promedio en peso, la permeabilidad al agua disminuye, mientras que a medida que se reduce el peso molecular promedio en peso, la tenacidad se puede reducir. Por tanto, el peso molecular promedio en peso de los polímeros de resina de flúor preferentemente es de 50.000 a 1.000.000. En el caso de la membrana de separación polimérica de resina de flúor para su uso en el procesamiento de aguas sometidas a lavado químico, el peso molecular promedio en peso de los polímeros de resina de flúor preferentemente es de 100.000 a 700.000, y más preferentemente de 150.000 a 600.000.

Siempre que no perjudique el objetivo de la invención, en la capa de estructura esférica y en la capa de estructura reticular tridimensional dentro de la membrana de separación polimérica de la invención pueden estar contenidos otros componentes, por ejemplo, sustancias orgánicas, sustancias inorgánicas y polímeros.

Los ésteres de celulosa para su uso en la invención no están restringidos en particular mientras tengan ésteres de celulosa sobre la cadena principal y/o la cadena lateral como unidades moleculares, y puede haber presentes unidades moleculares distintas a los ésteres de celulosa. Como monómeros que constituyen las unidades moleculares distintas a los ésteres de celulosa se ejemplifican, por ejemplo, alcanos tales como etileno y propileno, alquinos tales como acetileno, haluro de vinilo, haluro de vinilideno, metacrilato de metilo y acrilato de metilo. En particular, se prefieren el etileno, metacrilato de metilo y acrilato de metilo puesto que están disponibles muy baratos y se pueden introducir fácilmente en la cadena principal y/o la cadena lateral. Como métodos de introducción, se pueden usar técnicas de polimerización conocidas tales como polimerización radicalaria, polimerización aniónica y polimerización catiónica.

Como ésteres de celulosa se conocen homopolímeros que comprenden esencialmente sólo éster de celulosa como unidad molecular. Ejemplos de dichos homopolímeros son acetato de celulosa, acetato propionato de celulosa, y acetato butirato de celulosa, y preferentemente se usan estos homopolímeros ya que están disponibles muy baratos y se manipulan fácilmente.

Puesto que estos ésteres de celulosa se usan para formar una capa de estructura reticular tridimensional junto con un polímero de resina de flúor, se prefiere que sean miscibles con los polímeros de resina de flúor en las condiciones adecuadas. Además, cuando el éster de celulosa y el polímero de resina de flúor son miscibles y solubles en un buen disolvente del polímero de resina de flúor, la solución polimérica se puede manipular con facilidad, de manera que se prefieren en particular.

Puesto que los ésteres de celulosa contenidos en la capa de estructura reticular tridimensional son polímeros hidrófilos, se incrementa la hidrofiliidad de la membrana de separación polimérica de resina de flúor, y también se pueden mejorar la permeabilidad al agua y las propiedades anti-incrustantes. Además, la permeabilidad al agua y las propiedades anti-incrustantes de una membrana de separación polimérica de resina de flúor se pueden mejorar adicionalmente hidrolizando una parte del éster de celulosa en la capa de estructura reticular tridimensional para así formar un grupo hidroxílico más hidrófilo.

La membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención que tiene tanto una capa de estructura reticular tridimensional como una capa de estructura esférica se puede fabricar según diversos métodos. Por ejemplo, se ilustra un método de recubrimiento de una solución de un polímero de resina de flúor que contiene éster de celulosa sobre la superficie de una capa de estructura esférica, y a continuación la solidificación de la capa recubierta en un baño de solidificación que contiene un buen disolvente del polímero de resina de flúor para así formar una capa de estructura reticular tridimensional sobre la capa de estructura esférica, y un método de descarga de una solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa para formar una capa de estructura reticular tridimensional y una solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura esférica al mismo tiempo desde una boquilla, y a continuación solidificar y solidificar enfriando ambas capas en un baño de solidificación que contiene un buen disolvente del polímero de resina de flúor para así formar simultáneamente una capa de estructura reticular tridimensional y una capa de estructura esférica.

Aquí, en la solución de polímero de resina de flúor que contiene éster de celulosa, cuando la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es de hasta el 50 % en peso o superior, no es necesario que contenga el buen componente disolvente del polímero de resina de flúor en el baño de solidificación para solidificar y solidificar enfriando la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa, de manera que la membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención se puede fabricar mediante la solidificación en un baño de solidificación que no contiene el buen componente disolvente.

Es decir, se prefiere fabricar la membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención de manera que, a la hora de fabricar una membrana de separación polimérica de resina de flúor que tiene una capa de estructura reticular tridimensional y una capa de estructura esférica, la solución polimérica que contiene un polímero de resina de flúor y éster de celulosa, en la que la concentración de polímero total es del 14 al 30 % en peso, y la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 20 % en peso o superior e inferior al 50

% en peso, se coagule en un baño de solidificación que contiene un buen componente disolvente del polímero de resina de flúor para formar una capa de estructura reticular tridimensional.

Además, cuando la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 50 al 75 % en peso, para solidificar la solución polimérica no es necesario que contenga un buen componente disolvente del polímero de resina de flúor en el baño de solidificación. Por consiguiente, también es posible que la solución polimérica que contiene un polímero de resina de flúor y éster de celulosa, en la que la concentración de polímero total es del 14 al 30 % en peso, y la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 50 al 75 % en peso, se coagule en un baño de solidificación para formar una capa de estructura reticular tridimensional.

En primer lugar, se explica el método de recubrimiento de una solución de un polímero de resina de flúor que contiene éster de celulosa sobre la superficie de una capa de estructura esférica, y a continuación la solidificación de la capa recubierta en un baño de solidificación que contiene un buen componente disolvente del polímero de resina de flúor para así formar una capa de estructura reticular tridimensional sobre la capa de estructura esférica.

En el caso de este método de fabricación, en primer lugar se forma una capa de estructura esférica. Se prepara una solución polimérica de resina de flúor disolviendo un polímero de resina de flúor en una concentración relativamente elevada del 20 al 60 % en peso en un mal disolvente o un buen disolvente del polímero de resina de flúor a una temperatura relativamente elevada, y la solución polimérica preparada se descarga desde un inyector para formar un estado de membrana de fibra hueca o un estado de membrana de fibra plana, y la solución polimérica descargada se solidifica por enfriamiento en un baño de enfriamiento, y así se forma una capa de estructura esférica. La capa de estructura esférica esencialmente comprende sólo un polímero de resina de flúor como este, de manera que posee tanto resistencia química como resistencia física.

Aquí, un mal disolvente significa un disolvente que no es capaz de disolver el polímero de resina de flúor en un 5 % en peso o superior a una baja temperatura de 60 °C o inferior, pero es capaz de disolver el 5 % en peso o superior en una región de altas temperaturas de 60 °C o superior y el punto de fusión del polímero o inferior (por ejemplo, cuando el polímero sólo está constituido de homopolímeros de fluoruro de vinilideno, el punto de fusión es de 178 °C aproximadamente). Por el contrario, un disolvente capaz de disolver el polímero de resina de flúor en un 5 % en peso o superior incluso en una región a bajas temperaturas de 60 °C o inferior es un buen disolvente, y un disolvente que no es capaz de disolver o hinchar el polímero de resina de flúor incluso incrementando la temperatura hasta el punto de fusión del polímero de resina de flúor o el punto de ebullición del disolvente se define como un no disolvente.

Como malos disolventes de polímeros de resina de flúor, se ilustran alquil cetonas de cadena media, éster, glicol éster, y carbonato orgánico, etc., tal como ciclohexanona, isoforona, γ -butirolactona, metil isoamil cetona, ftalato de dimetilo, metil éter de propilenglicol, carbonato de propileno, alcohol de diacetona, triacetato de glicerol, etc., y mezclas de estos disolventes. Aquellos que satisfacen la definición anterior de mal disolvente se consideran malos disolventes, incluso mezclas disolventes de un no disolvente y un mal disolvente. Como buenos disolventes, los ejemplos incluyen alquil cetona inferior, éster, amida, etc., tales como N-metil-2-pirrolidona, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, dimetilformamida, metil etil cetona, acetona, tetrahidrofurano, tetrametilurea, fosfato de trimetilo, etc., y mezclas disolventes de estos disolventes.

Además, como no disolventes, se ilustran hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, alcoholes polihídricos alifáticos, alcoholes polihídricos aromáticos, hidrocarburos clorados, y otros líquidos orgánicos clorados, tales como agua, hexano, pentano, benceno, tolueno, metanol, etanol, tetracloruro de carbono, o-diclorobenceno, tricloroetileno, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, pentanodiol, hexanodiol, polietilenglicol de bajo peso molecular, etc., y mezclas disolventes de estos disolventes.

En el método de fabricación anterior, se prefiere preparar la solución polimérica de resina de flúor disolviendo el polímero de resina de flúor en una concentración relativamente elevada del 20 al 60 % en peso en el mal o buen disolvente del polímero de resina de flúor a una temperatura relativamente elevada de 80 a 170 °C. Cuanto mayor es la concentración de polímero en la solución polimérica de resina de flúor, mayor es la elongación que se puede obtener de la membrana de separación polimérica de resina de flúor. No obstante, cuando la concentración es demasiado elevada, la relación de huecos de la membrana de separación polimérica de resina de flúor se reduce y la permeabilidad disminuye. Desde el punto de vista de la facilidad de manipulación de la solución polimérica de resina de flúor y de las propiedades de formación de una película, se prefiere que la viscosidad de la solución se encuentre en el intervalo adecuado. Por consiguiente, la concentración de polímero en la solución polimérica de resina de flúor preferentemente es del 30 al 50 % en peso.

Para la solidificación por enfriamiento de la solución polimérica de resina de flúor en una forma predeterminada tal como una fibra hueca o una membrana plana, se prefiere un método de descarga de la solución polimérica de resina de flúor desde un inyector en un baño de enfriamiento. En ese momento, como líquido de refrigeración para su uso en el baño de refrigeración, se prefiere la utilización de un líquido con una temperatura de 5 a 50 °C y que contiene un mal disolvente o un buen disolvente a una concentración del 60 al 100 % en peso. El líquido de refrigeración puede contener un disolvente además del mal disolvente o del buen disolvente dentro de un intervalo que no impida

la formación de una estructura esférica. Por cierto, cuando como líquido de refrigeración se usa un líquido que comprende un no disolvente como componente principal, la separación de fases por penetración del no disolvente se produce preferentemente para la separación de fases por solidificación mediante refrigeración, de manera que es difícil obtener una estructura esférica. Además, en el caso de la fabricación de una membrana de separación polimérica de resina de flúor mediante el método de inactivación rápido y solidificación por refrigeración de una solución obtenida disolviendo un polímero de resina de flúor de una concentración relativamente elevada en un mal disolvente o un buen disolvente del polímero de resina de flúor a una temperatura relativamente elevada, se dan casos en los que la estructura de la membrana de separación no es una estructura esférica sino una estructura reticular densa según las condiciones. Por consiguiente, para formar una estructura esférica, se deben controlar convenientemente las combinaciones de concentración y temperatura de una solución polimérica de resina de flúor, la composición del disolvente usado, y la composición y temperatura del líquido refrigerante a usar.

En el caso en el que la membrana de separación polimérica de resina de flúor está fabricada de una membrana de fibra hueca, la solución polimérica de resina de flúor preparada se descarga del tubo exterior de un inyector de tipo tubo doble y al mismo tiempo se descarga un fluido para la formación de una parte hueca desde el tubo interior del inyector de tipo tubo doble, y la solución polimérica descargada se solidifica por refrigeración en el baño de refrigeración para así formar una membrana de fibra hueca. En ese momento, como fluido para formar la parte hueca, generalmente se pueden usar gases o líquidos, pero en la invención se prefiere el uso de un líquido que contiene un mal disolvente o un buen disolvente a una concentración del 60 al 100 % en peso como en el líquido de refrigeración. El fluido para formar la parte hueca se puede suministrar durante la refrigeración, pero cuando la membrana hueca se pueda solidificar suficientemente con sólo la fuerza refrigerante del baño de refrigeración, el fluido para formar la parte hueca se puede suministrar sin refrigeración.

Además, en el caso en el que la membrana de separación polimérica de resina de flúor está fabricada de una membrana plana, la solución polimérica de resina de flúor preparada se descarga desde una boquilla de ranura, y se solidifica en un baño de refrigeración.

Sobre la superficie de la capa de estructura esférica preparada de esta manera se forma (lamina) una capa de estructura reticular tridimensional con una solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa. El método de laminación no está restringido en particular, pero preferentemente se usa el método siguiente, es decir, un método de recubrimiento de una solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa sobre la superficie de la capa de estructura esférica, y la solidificación de la solución polimérica de resina de flúor recubierta sobre la superficie de la capa de estructura esférica por inmersión en un baño de solidificación que contiene el buen disolvente del polímero de resina de flúor para así formar (laminar) una capa de estructura reticular tridimensional.

En la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa, cuando la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es de hasta el 50 % en peso o superior, también es posible solidificar la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa mediante su inmersión en un baño de solidificación que no contiene el buen componente disolvente del polímero de resina de flúor para así formar (laminar) una capa de estructura reticular tridimensional.

En ese momento, la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa es una solución polimérica que contiene éster de celulosa y un polímero de resina de flúor, y la suma total de la concentración de éster de celulosa y la concentración de polímero de resina de flúor a la solución polimérica se ajusta del 14 al 30 % en peso, y preferentemente del 16 al 25 % en peso, y la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 20 al 75 % en peso, preferentemente del 20 al 65 % en peso, más preferentemente de 25 al 65 % en peso, y en particular preferentemente de 25 a 35 % en peso. En la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa, cuando la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es inferior al 50 % en peso, es necesario que contenga el buen disolvente del polímero de resina de flúor en el baño de solidificación, pero cuando la relación de mezcla es del 50 al 70 % en peso, preferentemente del 55 al 65 % en peso, la membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención también se puede fabricar solidificando la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa en un baño de solidificación que no contiene el buen componente disolvente del polímero de resina de flúor.

Aquí, la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa para formar una capa de estructura reticular tridimensional comprende éster de celulosa, un polímero de resina de flúor y un disolvente, y como disolvente preferentemente se usa el buen disolvente del polímero de resina de flúor. Como buen disolvente del polímero de resina de flúor se pueden usar los buenos disolventes descritos anteriormente.

Además, la temperatura de disolución óptima de la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa difiere dependiendo de los tipos y concentraciones de polímeros de resina de flúor y ésteres de celulosa, los tipos de disolventes, y los tipos y concentraciones de los últimos aditivos descritos. Con el fin de preparar una solución estable de forma reproducible, se prefiere llevar a cabo la preparación agitando a una temperatura no superior al punto de ebullición del disolvente durante un par de horas para obtener una solución transparente. La temperatura en el recubrimiento de la solución polimérica también es importante para fabricar una membrana de separación que tenga unas características excelentes. Por ejemplo, para formar de manera estable una membrana

de separación polimérica de resina de flúor, se prefiere controlar la temperatura de manera que no perjudique la estabilidad de la solución polimérica, e impida la invasión de no disolventes procedentes de fuera del sistema de reacción. Además, cuando la temperatura de la solución polimérica en el recubrimiento es demasiado elevada, el polímero de resina de flúor sobre el área superficial de la capa de estructura esférica se puede disolver para formar una capa densa en la interfase entre la capa de estructura reticular tridimensional y la capa de estructura esférica, de manera que la permeabilidad al agua de la membrana de separación obtenida se reduce. Por el contrario, cuando la temperatura de la solución polimérica en el recubrimiento es demasiado baja, la solución polimérica gelifica parcialmente durante el recubrimiento, de manera que se forma una membrana de separación repleta de defectos y el comportamiento de separación se reduce. Por tanto es necesario optimizar la temperatura de la solución en el recubrimiento mediante la composición de la solución polimérica y el comportamiento objetivo de la membrana de separación.

Cuando se fabrica una membrana de separación polimérica de resina de flúor del tipo de fibra hueca, se recubre una solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa sobre la superficie exterior de una capa de estructura esférica de membrana de fibra hueca (membrana de fibra hueca estructural esférica) según el método anterior. Por ejemplo, se prefiere sumergir la membrana de fibra hueca estructural esférica en una solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa, o dejar caer la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa sobre la superficie externa de la membrana de fibra hueca estructural esférica. En el caso en el que la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa está recubierta sobre la superficie interna de la membrana de fibra hueca estructural esférica, se usa un método de inyección de la solución polimérica en el interior de la membrana de fibra hueca. En ese momento, para controlar la cantidad de recubrimiento de la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa, se puede usar un método de control de la cantidad de la propia solución polimérica a suministrar al recubrimiento, o un método de inmersión de la membrana de estructura esférica en la solución polimérica, o el recubrimiento de la solución polimérica sobre la membrana de estructura esférica, y a continuación el raspado de una parte de la solución polimérica adherida, con su retirada por soplado con una cuchilla de aire, para así ajustar la cantidad de recubrimiento.

Además, cuando se usa un baño de solidificación que contiene el buen componente disolvente del polímero de resina de flúor como baño de solidificación para la inmersión después del recubrimiento, se prefiere que la cantidad del buen componente disolvente del polímero de resina de flúor sea del 10 a 60 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso. Al ajustar el buen componente disolvente contenido en el baño de solidificación al intervalo anterior, se reduce la tasa de penetración de un no disolvente en la solución polimérica de resina de flúor recubierta que contiene éster de celulosa, con lo que se puede formar una capa de estructura reticular tridimensional que esencialmente no contiene macro-huecos que tengan un diámetro de hueco de 5 μm o superior. Es difícil controlar la tasa de invasión de un no disolvente con un contenido del buen componente disolvente inferior al 10 % en peso, de manera que es difícil controlar la formación de macro-huecos. Cuando el contenido del buen componente disolvente supera el 60 % en peso, la tasa de solidificación se reduce visiblemente y la solidificación requiere mucho tiempo. Como buenos componentes disolventes del polímero de resina de flúor se pueden usar los ejemplificados anteriormente.

Para controlar el tamaño de poro promedio sobre la superficie de la membrana de separación polimérica obtenida a un tamaño deseado capaz de poner de manifiesto la función de eliminación de virus, por ejemplo, se puede adoptar el siguiente método, aunque difiere dependiendo de los tipos y concentraciones de ésteres de celulosa usados en la formación de la capa de estructura reticular tridimensional.

Un aditivo para controlar el tamaño de poro se mezcla en una solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa, y se disuelve durante la formación de una capa de estructura reticular tridimensional o después de formar una capa de estructura reticular tridimensional, por lo que se puede controlar el tamaño de poro promedio sobre la superficie. Como aditivos para controlar el tamaño de poro, se ilustran los siguientes compuestos orgánicos y compuestos inorgánicos. Como compuestos orgánicos, preferentemente se usan aquellos solubles tanto en disolventes para su uso en la solución polimérica como en los no disolventes que provocan la separación de fases inducida por un no disolvente. Los ejemplos incluyen polímeros solubles en agua, por ejemplo, polivinilpirrolidona, polietilenglicol, polietilenimina, ácido poliacrílico, y dextrano, tensioactivos, glicerol, y sacáridos. Como compuestos inorgánicos, preferentemente se usan aquellos solubles tanto en disolventes para su uso en la solución polimérica como en los no disolventes que provocan la separación de fases inducida por un no disolvente, y los ejemplos incluyen cloruro cálcico, cloruro de magnesio, cloruro de litio, y sulfato de bario.

Por otra parte, la tasa de separación de fases se puede controlar con la adición de un no disolvente a la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa.

Además, como método de fabricación adicional de la membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención que tiene una capa de estructura reticular tridimensional y una capa de estructura esférica, a continuación se describe un método de descarga de una solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura reticular tridimensional y una solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura esférica al mismo tiempo a partir de una boquilla, y a continuación la solidificación y solidificación por refrigeración de ambas capas en un baño de solidificación que contiene el buen disolvente del polímero de resina de flúor para

así formar simultáneamente una capa de estructura reticular tridimensional y una capa de estructura esférica. De acuerdo con el método, se pueden formar simultáneamente una capa de estructura reticular tridimensional y una capa de estructura esférica, de manera que el proceso de fabricación se puede simplificar.

5 Aquí, la solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura reticular tridimensional es una solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa, y la suma total de la concentración de éster de celulosa y la concentración de polímero de resina de flúor a la solución polimérica que contiene éster de celulosa se ajusta del 14 al 30 % en peso, y preferentemente del 16 al 25 % en peso, y la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 20 a menos del 50 % en peso, y preferentemente del 25 a 35 % en peso. En la solución polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa, la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor puede ser del 50 al 75 % en peso, y preferentemente del 55 al 65 % en peso.

10 Además, como solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura esférica, se usa una solución polimérica de resina de flúor preparada disolviendo un polímero de resina de flúor a una concentración relativamente elevada del 20 al 60 % en peso en el mal disolvente o buen disolvente del polímero de resina de flúor a una temperatura relativamente elevada (de 80 a 170 °C).

15 Aquí, como polímero de resina de flúor, éster de celulosa, baño de solidificación, mal disolvente y buen disolvente, se pueden usar los ejemplificados anteriormente.

20 Por otra parte, la temperatura del baño de solidificación que contiene el buen disolvente del polímero de resina de flúor es de 5 a 50 °C, y se prefiere que contenga el buen disolvente del polímero de resina de flúor a una concentración del 10 a 60 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso. Al ajustar la cantidad del buen disolvente en el baño de solidificación al intervalo anterior, se reduce la tasa de invasión de no disolventes en la solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura reticular tridimensional, y se puede formar una capa de estructura reticular tridimensional que esencialmente no contiene macro-huecos que tengan un diámetro de hueco de 5 µm o superior. Es difícil controlar la tasa de invasión de un no disolvente con un contenido del buen componente disolvente inferior al 10 % en peso, de manera que es difícil controlar la formación de macro-huecos. Cuando el contenido del buen componente disolvente supera el 60 % en peso, la tasa de solidificación se reduce visiblemente y la solidificación requiere mucho tiempo. Al ajustar la temperatura del baño de solidificación al intervalo anterior, la solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura esférica se puede inactivar y solidificar por refrigeración.

25 Los inyectores de uso para la descarga de una solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura reticular tridimensional y una solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura esférica no están restringidos en particular, pero en el caso de una membrana de separación polimérica de resina de flúor del tipo de membrana plana, preferentemente se usa un inyector de tipo doble ranura que dispone de dos ranuras. En el caso de una membrana de separación polimérica de resina de flúor del tipo de fibra hueca, preferentemente se usa una placa inyectora del tipo de tubo triple. Una solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura reticular tridimensional se descarga desde el tubo exterior de una placa inyectora del tipo de tubo triple, una solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura esférica se descarga desde el tubo medio, y un fluido para formar una parte hueca se descarga desde el tubo interno, respectivamente, y las soluciones descargadas se solidifican por refrigeración y se coagulan en un baño de solidificación para formar una fibra hueca. Cuando se fabrica una membrana hueca de acuerdo con este método, es ventajoso que se pueda reducir el fluido para formar una parte hueca en comparación con la cantidad de la solución que se somete a solidificación por refrigeración en la fabricación de la membrana plana, de manera que se prefiere en particular. Además, cuando una solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura reticular tridimensional se descarga desde el tubo exterior y una solución polimérica de resina de flúor para formar una capa esférica se descarga desde el tubo medio, se puede obtener una membrana hueca que tiene la capa de estructura reticular tridimensional en el exterior y la capa de estructura esférica en el interior. Por el contrario, cuando una solución polimérica de resina de flúor para formar una capa de estructura reticular tridimensional se descarga desde el tubo medio y una solución polimérica de resina de flúor para formar una capa estructural esférica se descarga desde el tubo exterior, se puede obtener una membrana hueca que tiene una capa de estructura reticular tridimensional en el interior y una capa de estructura esférica en el exterior.

30 La membrana de separación polimérica de resina de flúor está encerrada en una carcasa equipada con una entrada para el agua sin tratar y una salida para el líquido permeado y se usa para el procesamiento mediante filtración con membrana como módulo de membrana. Cuando la membrana de separación es una membrana de fibra hueca, por ejemplo, se ejemplifican una estructura modular de un tipo en el que una serie de varias membranas de fibra hueca están encerradas en un contenedor cilíndrico, y las membranas de fibra hueca están fijadas a ambos extremos o a cualquiera de los dos extremos con una resina de poliuretano o epoxi para recuperar el líquido permeado a través de las membranas de fibra hueca, y un tipo en el que las membranas de fibra hueca están fijadas a ambos extremos en forma de placa plana para recuperar el líquido permeado a través de las membranas de fibra hueca.

35 Cuando la membrana de separación polimérica de resina de flúor es una membrana plana, se ejemplifican una estructura modular de un tipo en el que la membrana plana está plegada en forma de sobre y enrollada en espiral en

torno al tubo de recolección de líquido y encerrada en un contenedor cilíndrico para recuperar el líquido permeado a través de la membrana, y una estructura modular de un tipo en el que las membranas planas están dispuestas a ambos lados de una placa de recolección de líquido y la periferia de las membranas está fijada cerca del armazón de placa para recuperar el líquido permeado a través de la membrana.

5 Estos módulos de membrana se usan como aparato de separación para la preparación de agua al suministrar al menos un medio de presurización por el lado del agua o un medio de succión por el lado del líquido permeado de forma que el fluido (en particular, el agua) pueda permear a través de la membrana. Como medio de presurización, se puede usar una bomba, o se puede usar la presión por la diferencia en el nivel del agua. Como medio de succión, se puede usar una bomba o un sifón.

15 En el campo de tratamiento de aguas, por ejemplo, tratamiento de purificación de aguas, tratamiento de aguas municipales, tratamiento de aguas residuales, o preparación de agua industrial, y el agua a tratar (agua sin tratar) incluye agua de ríos, lagos y agua de pantanos, agua subterránea, agua del mar, aguas negras, y aguas residuales, se puede usar un aparato de separación con membrana que usa una membrana de separación para la filtración.

20 Por otra parte, cuando las membranas de separación poliméricas de flúor de la invención se usan como membrana para limpiar la sangre, las membranas de separación son prometedoras en vista de las mejoras en la eliminación de materias residuales de la sangre, y la mejora en la durabilidad de la membrana para limpiar la sangre por su alta resistencia a la rotura.

Ejemplo

25 La invención se describirá más específicamente con referencia a ejemplos, pero la invención no está en ningún modo restringida a ellos.

Los valores numéricos que representan la estructura de una membrana y el comportamiento de membrana en membranas de separación descritas a continuación se midieron según los métodos siguientes.

30 [Diámetro promedio de partes sólidas aproximadamente esféricas en la capa de estructura esférica de una membrana de separación polimérica de resina de flúor]

35 El diámetro promedio se determina tomando fotografías de la sección transversal de una membrana de separación polimérica de resina de flúor con un microscopio electrónico de barrido (S-800, fabricado por Hitachi Limited) a 10.000 aumentos, midiendo los diámetros de 30 partes sólidas aproximadamente esféricas arbitrarias y obteniendo el promedio en número.

40 [Diámetro de poro promedio sobre la superficie de una capa de estructura reticular tridimensional de una membrana de separación polimérica de resina de flúor]

45 El diámetro promedio de poro se determina tomando fotografías de la superficie de una membrana de separación polimérica de resina de flúor con un microscopio electrónico de barrido a 60.000 aumentos, midiendo los diámetros de poro de 30 fotografías seleccionadas arbitrariamente, y obteniendo el promedio de los diámetros medidos en número.

[Espesor promedio de una capa de estructura reticular tridimensional y espesor promedio de una capa de estructura esférica de una membrana de separación polimérica de resina de flúor]

50 Se tomaron fotografías de la sección transversal de una membrana de separación polimérica de resina de flúor con un microscopio electrónico de barrido a 100 aumentos y 1000 aumentos, respectivamente, y se calculó el espesor de cada capa según los métodos siguientes.

55 En el caso de una membrana de separación que tiene una estructura de capa con una capa de estructura reticular tridimensional en el exterior y una capa de estructura esférica en el interior, el espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional se determina según el método siguiente.

60 Sobre la fotomicrografía de 1000 aumentos, en primer lugar se mide la distancia desde un punto arbitrario sobre la superficie de la capa externa hasta un punto en el que se observa una estructura esférica a lo largo de la dirección hacia la capa interna y perpendicular a una línea tangente a la superficie de la capa externa. La distancia es el espesor de la capa de estructura reticular tridimensional. Este mismo procedimiento se repite en 30 puntos arbitrarios, y los valores obtenidos se promedian en número para calcular el espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional.

65 El espesor promedio de una capa de estructura esférica también se puede calcular de forma similar. No obstante, en los ejemplos siguientes, la capa de estructura esférica de la membrana de separación es gruesa y la membrana de separación polimérica de resina de flúor desde la superficie de la capa externa a la superficie de la capa interna

sobre el lado opuesto no se puede incluir en una única fotomicrografía de 1000 aumentos, de manera que la medición se ha de realizar juntando varias fotografías. En los ejemplos siguientes, se usan microfotografías tomadas a 100 aumentos como espesor de la membrana de separación polimérica de resina de flúor en su conjunto, y se mide la distancia desde la superficie de la capa externa a la superficie de la capa interna sobre el lado opuesto en la sección transversal de la membrana de separación polimérica de resina de flúor. Se repite el mismo procedimiento en 30 puntos arbitrarios, y los valores obtenidos se promedian en número para hallar el espesor promedio de la membrana de separación polimérica de resina de flúor en su conjunto. El espesor de la capa de estructura esférica se obtiene restando el espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional del espesor promedio de la membrana de separación polimérica de resina de flúor en su conjunto.

[Confirmación de la presencia de macro-huecos que tienen un diámetro de hueco de 5 μm o superior en una capa de estructura reticular tridimensional]

Se tomaron fotografías de la sección transversal de una capa de estructura reticular tridimensional con un microscopio electrónico de barrido a 3000 aumentos en 30 puntos diferentes. Se midió la presencia de un macro-hueco, y el diámetro de hueco (longitud del eje mayor) del macro-hueco en estas fotografías. Cuando no hay presente un macro-hueco, o sólo hay presente un macro-hueco que tiene una longitud del eje mayor inferior a 5 μm , se juzga que no hay presente macro-hueco que tenga un diámetro de hueco de 5 μm o superior. Cuando hay presente un macro-hueco que tiene una longitud del eje mayor de 5 μm o superior, se juzga que hay presente un macro-hueco que tiene un diámetro de hueco de 5 μm o superior.

[Comportamiento de permeación al agua pura de una membrana de separación]

Cuando una membrana de separación polimérica de resina de flúor es una membrana de fibra hueca, se prepara un módulo de membrana en miniatura con cuatro membranas de fibra hueca de una longitud de 200 mm. Usando agua pura obtenida mediante una membrana de ósmosis inversa como agua sin tratar, se realiza filtración con membrana cerrada a presión externa durante 10 minutos, a unas condiciones de temperatura de 25 °C y un diferencial de presión de filtración de 16 kPa para así determinar la cantidad de agua permeada (m^3). La cantidad de agua permeada (m^3) se convierte en un valor por unidad de tiempo (h) y un área de membrana efectiva (m^2), y se multiplica por (50/16) veces para obtener un valor de la cantidad de agua permeada ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) a una presión de 50 kPa, como valor de permeabilidad al agua pura.

[Tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 en una membrana de separación]

La tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 se realizó con un módulo de membrana en miniatura descrito anteriormente en unas condiciones de temperatura de 25 °C, un diferencial de presión de filtración de 16 kPa, y una velocidad lineal de membrana de 1 m/s, con una solución acuosa que contiene 1000 ppm de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 (Dextran 70, fabricado por Pharmacia Bioprocess Technology) como agua sin tratar durante 10 minutos mediante un sistema de flujo cruzado por presión externa. En segundo lugar, se midieron la concentración de dextrano en el agua sin tratar y la concentración de dextrano en el agua filtrada con un medidor diferencial del índice de refracción (RID-6A, 100 V, fabricado por Shimadzu Corporation), y se calculó la tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 según la siguiente expresión:

Tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 (%) = $[1 - (\text{concentración de dextrano en el agua filtrada})/(\text{concentración de dextrano en el agua sin tratar})] \times 100$

[Tenacidad y elongación hasta fractura de una membrana de separación]

La tenacidad y la elongación en el momento de la rotura de una muestra de una longitud medida de 50 mm se determinan con un tensímetro (TENSILON RTM-100, fabricado por Toyo-Baldwin Co.) a una velocidad de tracción de 50 mm/min. Esta operación de medición se realiza 10 veces con una muestra diferente, y los valores obtenidos se promedian en número para obtener los valores promedio de la tenacidad y la elongación hasta fractura. En el caso de una membrana plana, la anchura de la muestra es de 5 mm.

[Evaluación de la durabilidad mediante depuración con aire de una membrana de separación]

Se realizó un ensayo de durabilidad mediante depuración con aire como se describe a continuación para evaluar la durabilidad física de la membrana de separación. Se fabricó un módulo de membrana rellenando una serie de 1500 membranas de fibra hueca en un contenedor cilíndrico transparente que tiene un diámetro de 10 cm y una longitud de 100 cm. A continuación el módulo de membrana se rellenó con agua potable, y la superficie de la membrana se sometió a depuración con aire suministrando aire de forma continua desde la parte inferior del contenedor a una velocidad de 100 l/min. La depuración con aire se realizó de forma continua durante 122 días, y a continuación las fibras se inspeccionaron para la rotura a los 122 días. El periodo de 122 días es equivalente a una depuración con aire durante 10 años en el caso de adoptar el método operativo de ejecutar la depuración con aire durante 1 minuto

cada 30 minutos.

Ejemplo 1

5 Homopolímero de fluoruro de vinilideno que tiene un peso molecular promedio en peso de 417.000 y γ -butirolactona en una proporción del 38 % en peso y el 62 % en peso, respectivamente, se disolvieron a 170 °C. La solución polimérica se descargó desde una boquilla acompañada por γ -butirolactona como líquido de formación de la parte hueca, y solidificó en un baño de refrigeración que comprende una solución acuosa al 80 % en peso de γ -butirolactona a 20 °C, con lo que se fabricó una membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica.

10 En segundo lugar, en una proporción del 14 % en peso de homopolímero de fluoruro de vinilideno que tiene un peso molecular promedio en peso de 284.000, el 3 % en peso de acetato de celulosa (triacetato de celulosa CA435-75S, fabricado por la Eastman Chemical Company), el 77 % en peso de N-metil-2-pirrolidona, el 3 % en peso de polioxietilensorbitán de ácido graso de aceite de coco (Ionet T-20C, nombre comercial, fabricado por Sanyo Chemical Industries Ltd., de aquí en lo sucesivo abreviado como T-20C), y el 3 % en peso de agua se mezclaron y se disolvieron a 95 °C para preparar una solución polimérica. La solución madre preparada que forma la película se recubrió uniformemente sobre la superficie de la membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica, y la solución recubierta se coaguló inmediatamente en una solución acuosa de N-metil-2-pirrolidona al 30 % en peso para formar una membrana de fibra hueca que comprende una capa de estructura esférica que ha formado sobre ella una capa de estructura reticular tridimensional.

20 La membrana de fibra hueca obtenida tenía un diámetro externo de 1340 μm , un diámetro interno de 780 μm , un diámetro promedio de la estructura esférica de 2,8 μm , un tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 14 nm, un espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 38 μm , un espesor promedio de la capa de estructura esférica de 243 μm , una permeabilidad al agua pura de 0,15 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, una tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 del 86 %, una tenacidad de 8,0 N, y una elongación hasta fractura del 85 %. En la capa de estructura reticular tridimensional no había presente ningún macro-hueco que tenga un diámetro de hueco de 5 μm o superior.

30 La microfotografía electrónica (1000 aumentos) de la sección transversal de la membrana de fibra hueca fabricada se muestra en la Figura 1. La microfotografía electrónica (60.000 aumentos) de la superficie de la membrana de fibra hueca (la superficie de la capa de estructura reticular tridimensional) se muestra en la Figura 2.

35 Como consecuencia de la evaluación de la durabilidad por depuración con aire, no se observó ninguna rotura de fibras incluso después de 122 días.

40 La membrana de fibra hueca obtenida es excelente en cuanto a la durabilidad física, tiene una tasa de eliminación de dextrano elevada, es excelente en el comportamiento de eliminación de virus, y es muy práctica y utilizable durante un periodo de tiempo prolongado como membrana de filtración para la eliminación de virus. Los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 1 a continuación.

Ejemplo 2

45 En primer lugar, se preparó una membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica de la misma manera que en el Ejemplo 1.

50 En segundo lugar, el 13 % en peso de homopolímero de fluoruro de vinilideno que tiene un peso molecular promedio en peso de 284.000, el 4 % en peso de acetato de celulosa (CA435-75S, fabricado por Eastman Chemical Company), el 77 % en peso de N-metil-2-pirrolidona, el 3 % en peso de T-20C, y el 3 % en peso de agua se mezclaron y se disolvieron a 95 °C para preparar una solución polimérica. La solución madre preparada que forma la película se recubrió uniformemente sobre la superficie de la membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica, y la solución recubierta se coaguló inmediatamente en una solución acuosa de N-metil-2-pirrolidona al 30 % en peso para formar una membrana de fibra hueca que comprende una capa de estructura esférica que ha formado sobre ella una capa de estructura reticular tridimensional.

55 La membrana de fibra hueca obtenida tenía un diámetro externo de 1340 μm , un diámetro interno de 780 μm , un diámetro promedio de la estructura esférica de 2,7 μm , un tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 10 nm, un espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 35 μm , un espesor promedio de la capa de estructura esférica de 244 μm , una permeabilidad al agua pura de 0,11 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, una tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 del 90 %, una tenacidad de 8,1 N, y una elongación hasta fractura del 86 %. En la capa de estructura reticular tridimensional no había presente ningún macro-hueco que tenga un diámetro de hueco de 5 μm o superior.

65 Como consecuencia de la evaluación de la durabilidad por depuración con aire, no se observó ninguna rotura de fibras incluso después de 122 días.

La membrana de fibra hueca obtenida es excelente en cuanto a la durabilidad física, tiene una tasa de eliminación de dextrano elevada, es excelente en el comportamiento de eliminación de virus, y es una membrana de filtración muy práctica para la eliminación de virus. Los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 1 a continuación.

5

Ejemplo 3

En primer lugar, se preparó una membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica de la misma manera que en el Ejemplo 1.

10

En segundo lugar, el 12 % en peso de homopolímero de fluoruro de vinilideno que tiene un peso molecular promedio en peso de 284.000, el 3 % en peso de acetato de celulosa (CA435-75S, fabricado por Eastman Chemical Company), el 79 % en peso de N-metil-2-pirrolidona, el 3 % en peso de T-20C, y el 3 % en peso de agua se mezclaron y se disolvieron a 95 °C para preparar una solución polimérica. La solución madre preparada que forma la película se recubrió uniformemente sobre la superficie de la membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica, y la solución recubierta se coaguló inmediatamente en una solución acuosa de N-metil-2-pirrolidona al 30 % en peso para formar una membrana de fibra hueca que comprende una capa de estructura esférica que ha formado sobre ella una capa de estructura reticular tridimensional.

15

20

La membrana de fibra hueca obtenida tenía un diámetro externo de 1340 µm, un diámetro interno de 780 µm, un diámetro promedio de la estructura esférica de 2,8 µm, un tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 20 nm, un espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 36 µm, un espesor promedio de la capa de estructura esférica de 244 µm, una permeabilidad al agua pura de 0,25 m³/m²-h, una tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 del 80 %, una tenacidad de 7,9 N, y una elongación hasta fractura del 87 %. En la capa de estructura reticular tridimensional no había presente ningún macro-hueco que tenga un diámetro de hueco de 5 µm o superior.

25

Como consecuencia de la evaluación de la durabilidad por depuración con aire, no se observó ninguna rotura de fibras incluso después de 122 días. La membrana de fibra hueca obtenida es excelente en cuanto a la durabilidad física, tiene una tasa de eliminación de dextrano elevada, es excelente en el comportamiento de eliminación de virus, y es una membrana de filtración muy práctica para la eliminación de virus. Los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 1 a continuación.

30

Ejemplo 4

35

En primer lugar, se preparó una membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica de la misma manera que en el Ejemplo 1.

En segundo lugar, el 12 % en peso de homopolímero de fluoruro de vinilideno que tiene un peso molecular promedio en peso de 284.000, el 7,2 % en peso de acetato de celulosa (CA435-75S, fabricado por Eastman Chemical Company), y el 80,8 % en peso de N-metil-2-pirrolidona se mezclaron y se disolvieron a 95 °C para preparar una solución polimérica. La solución madre preparada que forma la película se recubrió uniformemente sobre la superficie de la membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica, y la solución recubierta se coaguló inmediatamente en un baño de solidificación que comprende el 100 % de agua para formar una membrana de fibra hueca que comprende una capa de estructura esférica que ha formado sobre ella una capa de estructura reticular tridimensional.

40

45

La membrana de fibra hueca obtenida tenía un diámetro externo de 1340 µm, un diámetro interno de 780 µm, un diámetro promedio de la estructura esférica de 2,8 µm, un tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 20 nm, un espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 35 µm, un espesor promedio de la capa de estructura esférica de 244 µm, una permeabilidad al agua pura de 0,30 m³/m²-h, una tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 del 90 %, una tenacidad de 7,0 N, y una elongación hasta fractura del 55 %. En la capa de estructura reticular tridimensional no había presente ningún macro-hueco que tenga un diámetro de hueco de 5 µm o superior.

50

55

Como consecuencia de la evaluación de la durabilidad por depuración con aire, no se observó ninguna rotura de fibras incluso después de 122 días. La membrana de fibra hueca obtenida es excelente en cuanto a la durabilidad física, tiene una tasa de eliminación de dextrano elevada, es excelente en el comportamiento de eliminación de virus, y es una membrana de filtración muy práctica para la eliminación de virus. Los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 1 a continuación.

60

Ejemplo comparativo 1

En primer lugar, se preparó una membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica de la misma manera que en el Ejemplo 1.

65

En segundo lugar, el 16 % en peso de homopolímero de fluoruro de vinilideno que tiene un peso molecular promedio en peso de 284.000, el 78 % en peso de N-metil-2-pirrolidona, el 3 % en peso de T-20C, y el 3 % en peso de agua se mezclaron y se disolvieron a 95 °C para preparar una solución polimérica. La solución madre preparada que forma la película se recubrió uniformemente sobre la superficie de la membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica, y la solución recubierta se coaguló inmediatamente en una solución acuosa de N-metil-2-pirrolidona al 30 % en peso para formar una membrana de fibra hueca que comprende una capa de estructura esférica que ha formado sobre ella una capa de estructura reticular tridimensional.

La membrana de fibra hueca obtenida tenía un diámetro externo de 1340 µm, un diámetro interno de 780 µm, un diámetro promedio de la estructura esférica de 2,8 µm, un tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 56 nm, un espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 34 µm, un espesor promedio de la capa de estructura esférica de 244 µm, una permeabilidad al agua pura de 1,05 m³/m²·h, una tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 del 32 %, una tenacidad de 8,0 N, y una elongación hasta fractura del 84 %. En la capa de estructura reticular tridimensional no había presente ningún macro-hueco que tenga un diámetro de hueco de 5 µm o superior. Puesto que la membrana de fibra hueca obtenida no contenía éster de celulosa, el tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional era grande.

Como consecuencia de la evaluación de la durabilidad por depuración con aire, no se observó ninguna rotura de fibras incluso después de 122 días. La membrana de fibra hueca obtenida es excelente en cuanto a la durabilidad física, pero tiene una tasa de eliminación de dextrano baja y es inferior en el comportamiento de eliminación de virus, de forma que no es adecuada como membrana de filtración para la eliminación de virus. Los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 2 a continuación.

Ejemplo comparativo 2

En primer lugar, se preparó una membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica de la misma manera que en el Ejemplo 1.

En segundo lugar, el 15 % en peso de homopolímero de fluoruro de vinilideno que tiene un peso molecular promedio en peso de 284.000, el 1 % en peso de acetato de celulosa (CA435-75S, fabricado por Eastman Chemical Company), el 78 % en peso de N-metil-2-pirrolidona, el 3 % en peso de T-20C, y el 3 % en peso de agua se mezclaron y se disolvieron a 95 °C para preparar una solución polimérica. La solución madre preparada que forma la película se recubrió uniformemente sobre la superficie de la membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica, y la solución recubierta se coaguló inmediatamente en una solución acuosa de N-metil-2-pirrolidona al 30 % en peso para formar una membrana de fibra hueca que comprende una capa de estructura esférica que ha formado sobre ella una capa de estructura reticular tridimensional.

La membrana de fibra hueca obtenida tenía un diámetro externo de 1340 µm, un diámetro interno de 780 µm, un diámetro promedio de la estructura esférica de 2,7 µm, un tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 41 nm, un espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 35 µm, un espesor promedio de la capa de estructura esférica de 246 µm, una permeabilidad al agua pura de 0,40 m³/m²·h, una tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 del 60 %, una tenacidad de 8,1 N, y una elongación hasta fractura del 85 %. En la capa de estructura reticular tridimensional no había presente ningún macro-hueco que tenga un diámetro de hueco de 5 µm o superior. Puesto que la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor era baja, el tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de la membrana de fibra hueca obtenida era grande.

Como consecuencia de la evaluación de la durabilidad por depuración con aire, no se observó ninguna rotura de fibras incluso después de 122 días. La membrana de fibra hueca obtenida es excelente en cuanto a la durabilidad física, pero tiene una tasa de eliminación de dextrano baja y es inferior en el comportamiento de eliminación de virus, de forma que no es adecuada como membrana de filtración para la eliminación de virus. Los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 2 a continuación.

Ejemplo comparativo 3

En primer lugar, se preparó una membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica de la misma manera que en el Ejemplo 1.

En segundo lugar, se preparó una solución polimérica con la misma composición que en el Ejemplo 1. Se formó una membrana de fibra hueca que comprende una capa de estructura esférica que ha formado sobre ella una capa de estructura reticular tridimensional de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que la solución acuosa de N-metil-2-pirrolidona al 30 % en peso del baño de solidificación se substituyó por agua.

La membrana de fibra hueca obtenida tenía un diámetro externo de 1340 µm, un diámetro interno de 780 µm, un diámetro promedio de la estructura esférica de 2,8 µm, un tamaño de poro superficial promedio de la capa de

estructura reticular tridimensional de 16 nm, un espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 38 μm , un espesor promedio de la capa de estructura esférica de 243 μm , una permeabilidad al agua pura de 0,30 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, una tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 del 54 %, una tenacidad de 8,0 N, y una elongación hasta fractura del 85 %. Puesto que se usó agua como baño de solidificación, se confirmó que

5 había presentes macro-huecos que tienen un diámetro de hueco de 5 μm o superior sobre cada sección transversal de la membrana de fibra hueca obtenida, y la proporción de macro-huecos presentes que tienen un diámetro de hueco de 5 μm o superior fue al 100 %.

La microfotografía electrónica (1000 aumentos) de la sección transversal de la membrana de fibra hueca fabricada se muestra en la Figura 3. La microfotografía electrónica (60.000 aumentos) de la superficie de la membrana de fibra hueca (la superficie de la capa de estructura reticular tridimensional) se muestra en la Figura 4.

10

Como consecuencia de la evaluación de la durabilidad por depuración con aire, no se observó ninguna rotura de fibras incluso después de 122 días. La membrana de fibra hueca obtenida es excelente en cuanto a la durabilidad física, pero tiene una tasa de eliminación de dextrano baja y es inferior en el comportamiento de eliminación de virus, de forma que no es adecuada como membrana de filtración para la eliminación de virus. Los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 2 a continuación.

15

Ejemplo comparativo 4

20 En primer lugar, se preparó una membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica de la misma manera que en el Ejemplo 1.

En segundo lugar, el 11 % en peso de homopolímero de fluoruro de vinilideno que tiene un peso molecular promedio en peso de 284.000, el 2 % en peso de acetato de celulosa (CA435-75S, fabricado por Eastman Chemical Company), el 81 % en peso de N-metil-2-pirrolidona, el 3 % en peso de T-20C, y el 3 % en peso de agua se mezclaron y se disolvieron a 95 °C para preparar una solución polimérica. La solución madre preparada que forma la película se recubrió uniformemente sobre la superficie de la membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica, y la solución recubierta se coaguló inmediatamente en una solución acuosa de N-metil-2-pirrolidona al 30 %

25 en peso para formar una membrana de fibra hueca que comprende una capa de estructura esférica que ha formado sobre ella una capa de estructura reticular tridimensional.

30

La membrana de fibra hueca obtenida tenía un diámetro externo de 1340 μm , un diámetro interno de 780 μm , un diámetro promedio de la estructura esférica de 2,8 μm , un tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 34 nm, un espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 35 μm , un espesor promedio de la capa de estructura esférica de 245 μm , una permeabilidad al agua pura de 0,34 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, una tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 del 52 %, una tenacidad de 8,0 N, y una elongación hasta fractura del 86 %. En la capa de estructura reticular tridimensional no había presente ningún macro-hueco que tenga un diámetro de hueco de 5 μm o superior. Puesto que la concentración de polímero era baja, el tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de la membrana de fibra hueca obtenida era grande.

35

Como consecuencia de la evaluación de la durabilidad por depuración con aire, no se observó ninguna rotura de fibras incluso después de 122 días. La membrana de fibra hueca obtenida es excelente en cuanto a la durabilidad física, pero tiene una tasa de eliminación de dextrano baja y es inferior en el comportamiento de eliminación de virus, de forma que no es adecuada como membrana de filtración para la eliminación de virus. Los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 2 a continuación.

45

Ejemplo comparativo 5

Homopolímero de fluoruro de vinilideno que tiene un peso molecular promedio en peso de 284.000 (14 % en peso), el 2 % en peso de acetato de celulosa (CA435-75S, fabricado por Eastman Chemical Company), el 78 % en peso de N-metil-2-pirrolidona, el 3 % en peso de T-20C, y el 3 % en peso de agua se mezclaron y se disolvieron a 95 °C para preparar una solución polimérica. La solución polimérica se descargó desde una boquilla acompañada por una solución acuosa de N-metil-2-pirrolidona al 30 % en peso a 40 °C, con lo que se fabricó una membrana de fibra hueca que comprende sólo una estructura reticular tridimensional.

50

La membrana de fibra hueca obtenida tenía un diámetro externo de 1340 μm , un diámetro interno de 780 μm , un tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 19 nm, un espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 280 μm , una permeabilidad al agua pura de 0,21 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, una tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 del 80 %, una tenacidad de 2,0 N, y una elongación hasta fractura del 28 %. En la capa de estructura reticular tridimensional no había presente ningún macro-hueco que tenga un diámetro de hueco de 5 μm o superior. Puesto que la membrana de fibra hueca no tiene una capa de estructura esférica, la tenacidad y la elongación hasta fractura eran bajas.

60

Como consecuencia de la evaluación de la durabilidad por depuración con aire, se observó rotura de fibras después

65

de 11 días, y varias decenas de fibras rotas después de 20 días. La membrana de fibra hueca obtenida tiene una tasa de eliminación de dextrano elevada, pero es inferior en cuanto a la durabilidad física, de manera que no es práctica como membrana de filtración para la eliminación de virus. Los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 3 a continuación.

5 Ejemplo comparativo 6

Se preparó una membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica de la misma manera que en el Ejemplo 1. No se formó una capa de estructura reticular tridimensional sobre la capa de estructura esférica de la membrana de fibra hueca, y la muestra se evaluó como membrana de fibra hueca tal cual estaba.

15 La membrana de fibra hueca obtenida tenía un diámetro externo de 1340 μm , un diámetro interno de 780 μm , un diámetro promedio de la estructura esférica de 2,7 μm , un espesor promedio de la capa de estructura esférica de 280 μm , una permeabilidad al agua pura de 2,02 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, una tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 del 10 %, una tenacidad de 8,1 N, y una elongación hasta fractura del 84 %.

20 Como consecuencia de la evaluación de la durabilidad por depuración con aire, no se observó ninguna rotura de fibras incluso después de 122 días. La membrana de fibra hueca obtenida es excelente en cuanto a la durabilidad física, pero tiene una tasa de eliminación de dextrano baja y es inferior en el comportamiento de eliminación de virus, de forma que no es adecuada como membrana de filtración para la eliminación de virus. Los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 3 a continuación.

Ejemplo comparativo 7

25 En primer lugar, se preparó una membrana de fibra hueca que tiene una estructura esférica de la misma manera que en el Ejemplo 1.

30 En segundo lugar, se preparó una solución polimérica con la misma composición que en el Ejemplo 1. Se formó una membrana de fibra hueca que comprende una capa de estructura esférica que tiene sobre ella una capa de estructura reticular tridimensional de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que el espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional se modificó de 38 μm a 125 μm .

35 La membrana de fibra hueca obtenida tenía un diámetro externo de 1514 μm , un diámetro interno de 780 μm , un diámetro promedio de la estructura esférica de 2,8 μm , un tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 16 nm, un espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 125 μm , un espesor promedio de la capa de estructura esférica de 242 μm , una permeabilidad al agua pura de 0,10 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, una tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 del 70 %, una tenacidad de 8,2 N, y una elongación hasta fractura del 75 %. En la capa de estructura reticular tridimensional había presentes macro-huecos que tienen un diámetro de hueco de 5 μm o superior. Puesto que la capa de estructura reticular tridimensional tiene un grosor de 125 μm , la membrana de fibra hueca obtenida tenía macro-huecos que tienen un diámetro de hueco de 5 μm o superior.

45 Como consecuencia de la evaluación de la durabilidad por depuración con aire, no se observó ninguna rotura de fibras incluso después de 122 días. La membrana de fibra hueca obtenida es excelente en cuanto a la durabilidad física, pero tiene una tasa de eliminación de dextrano baja debido a la presencia de micro-huecos y no es adecuada para la eliminación de virus. Los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 3 a continuación.

Ejemplo comparativo 8

50 Se realizó una filtración por membrana con una membrana de fibra hueca fabricada de poliacrilonitrilo (nombre comercial: Torayfil (marca registrada), artículo No.: CP10-1010, fabricado por Toray Industries Inc.). La membrana de fibra hueca comprende poliacrilonitrilo que tiene sólo una capa de estructura reticular tridimensional.

55 La membrana de fibra hueca tenía un diámetro externo de 480 μm , un diámetro interno de 350 μm , un tamaño de poro superficial promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 10 nm, un espesor promedio de la capa de estructura reticular tridimensional de 65 μm , una permeabilidad al agua pura de 0,18 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, una tasa de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 del 80 %, una tenacidad de 0,7 N, y una elongación hasta fractura del 85 %. En la capa de estructura reticular tridimensional no había presente ningún macro-hueco que tenga un diámetro de hueco de 5 μm o superior. Puesto que la membrana de fibra hueca está formada de poliacrilonitrilo y no tiene capa de estructura esférica, su tenacidad es baja.

65 Como consecuencia de la evaluación de la durabilidad por depuración con aire, se observó rotura de fibras después de 50 días, y varias decenas de fibras rotas después de 80 días. La membrana de fibra hueca obtenida tiene una tasa de eliminación de dextrano elevada, pero es inferior en cuanto a la durabilidad física, de manera que no es práctica como membrana de filtración para la eliminación de virus. Los resultados de las evaluaciones se resumen en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 1

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	
Capa de estructura esférica	Tipo de constituyente polimérico	Polímero de fluoruro de vinilideno	Polímero de fluoruro de vinilideno	Polímero de fluoruro de vinilideno	Polímero de fluoruro de vinilideno	
	Diámetro medio de parte aproximadamente esférica (µm)	2,8	2,7	2,8	2,8	
	Espesor promedio de la capa (µm)	243	244	244	244	
Capa de estructura reticular tridimensional	Composición del constituyente polimérico	Tipo de polímero de resina de flúor	Polímero de fluoruro de vinilideno	Polímero de fluoruro de vinilideno	Polímero de fluoruro de vinilideno	Polímero de fluoruro de vinilideno
		Tipo de éster de celulosa	Acetato de celulosa	Acetato de celulosa	Acetato de celulosa	Acetato de celulosa
		Relación del contenido de éster de celulosa al contenido de polímero de resina de flúor (% en peso)	21,4	30,8	25,0	60,0
	Tamaño de poro promedio en la superficie (nm)	14	10	20	20	
	Presencia de macro-huecos de 5 µm o superior	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	
	Espesor promedio de la capa (µm)	38	35	36	35	
	Condiciones de fabricación	Concentración de polímero en la solución de recubrimiento (% en peso)	17,0	17,0	15,0	19,2
Composición del baño de solidificación		Soln. ac. al 30 % de N-metil-2-pirrolidona	Soln. ac. al 30 % de N-metil-2-pirrolidona	Soln. ac. al 30 % de N-metil-2-pirrolidona	Agua	
Rendimiento de la membrana de separación	Permeabilidad al agua pura (m ³ /m ² ·h)	0,15	0,11	0,25	0,30	
	Proporción de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 (%)	86	90	80	90	
	Tenacidad (N)	8,0	8,1	7,9	7,0	
	Elongación hasta rotura (%)	85	86	87	55	
	Evaluación de durabilidad por depuración con aire (rotura de fibra en 122 días)	No	No	No	No	

5 Tabla 2

		Ejemplo comp. 1	Ejemplo comp. 2	Ejemplo comp. 3	Ejemplo comp. 4
Capa de estructura esférica	Tipo de constituyente polimérico	Polímero de fluoruro de vinilideno	Polímero de fluoruro de vinilideno	Polímero de fluoruro de vinilideno	Polímero de fluoruro de vinilideno
	Diámetro medio de parte aproximadamente esférica (µm)	2,8	2,7	2,8	2,8
	Espesor promedio de la capa (µm)	244	246	243	245
Capa de estructura reticular tridimensional	Composición del constituyente polimérico	Tipo de polímero de resina de flúor	Polímero de fluoruro de vinilideno	Polímero de fluoruro de vinilideno	Polímero de fluoruro de vinilideno
		Tipo de éster de celulosa	-	Acetato de celulosa	Acetato de celulosa
		Relación del contenido de éster de celulosa al contenido de polímero de resina de flúor (% en peso)	0,0	6,7	21,4
	Tamaño de poro promedio en la superficie (nm)	56	41	16	34

	Presencia de macro-huecos de 5 µm o superior	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
	Espesor promedio de la capa (µm)	34	35	38	35
	Condiciones de fabricación	Concentración de polímero en la solución de recubrimiento (% en peso)	16,0	16,0	17,0
Composición del baño de solidificación		Soln. ac. al 30 % de N-metil-2-pirrolidona	Soln. ac. al 30 % de N-metil-2-pirrolidona	Agua	Soln. ac. al 30 % de N-metil-2-pirrolidona
Rendimiento de la membrana de separación	Permeabilidad al agua pura (m ³ /m ² -h)	1,05	0,40	0,30	0,34
	Proporción de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 (%)	32	60	54	42
	Tenacidad (N)	8,0	8,1	8,0	8,0
	Elongación hasta rotura (%)	84	85	85	86
	Evaluación de durabilidad por depuración con aire (rotura de fibra en 122 días)	No	No	No	No

Tabla 3

		Ejemplo comp. 5	Ejemplo comp. 6	Ejemplo comp. 7	Ejemplo comp. 8	
Capa de estructura esférica	Tipo de constituyente polimérico	-	Polímero de fluoruro de vinilideno	Polímero de fluoruro de vinilideno	-	
	Diámetro medio de parte aproximadamente esférica (µm)	-	2,7	2,8	-	
	Espesor promedio de la capa (µm)	-	280	242	-	
Capa de estructura reticular tridimensional	Composición del constituyente polimérico	Tipo de polímero de resina de flúor	Polímero de fluoruro de vinilideno	-	Polímero de fluoruro de vinilideno	Poliacriloni trilo
		Tipo de éster de celulosa	Acetato de celulosa	-	Acetato de celulosa	
		Relación del contenido de éster de celulosa al contenido de polímero de resina de flúor (% en peso)	14,3	-	21,4	
	Tamaño de poro promedio en la superficie (nm)	19	-	16	10	
	Presencia de macro-huecos de 5 µm o superior	Ausente	-	Presente	Ausente	
	Espesor promedio de la capa (µm)	280	-	125	65	
	Condiciones de fabricación	Concentración de polímero en la solución de recubrimiento (% en peso)	16,0	-	17,0	-
Composición del baño de solidificación		Soln. ac. al 30 % de N-metil-2-pirrolidona	-	Soln. ac. al 30 % de N-metil-2-pirrolidona	-	
Rendimiento de la membrana de separación	Permeabilidad al agua pura (m ³ /m ² -h)	0,21	2,02	0,10	0,18	
	Proporción de eliminación de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 (%)	80	10	70	80	
	Tenacidad (N)	2,0	8,1	8,2	0,7	
	Elongación hasta rotura (%)	28	84	75	85	
	Evaluación de durabilidad por depuración con aire (rotura de fibra en 122 días)	Sí	No	No	Sí	

5 **Aplicabilidad industrial**

La membrana de separación polimérica de resina de flúor de la invención se puede usar como membrana de filtración en los campos de procesamiento de aguas tales como la preparación de agua potable, tratamiento de purificación de aguas, o tratamiento de aguas residuales, y en campos de fabricación farmacéutica, industrias

alimentarias, y membranas para la limpieza de la sangre. En particular, la membrana de separación polimérica de resina de flúor se puede usar preferentemente para la eliminación de microorganismos tales como virus en un líquido.

REIVINDICACIONES

1. Una membrana de separación polimérica de resina de flúor que comprende:
 - 5 una capa que tiene una estructura reticular tridimensional; y una capa que tiene una estructura esférica, en la que la capa que tiene una estructura reticular tridimensional esencialmente no contiene macro-huecos con un diámetro de hueco de 5 µm o superior, y la membrana de separación polimérica de resina de flúor tiene un rendimiento de filtración representado por una
 - 10 tasa de eliminación del 80 % o superior de dextrano que tiene un peso molecular de 75.000 en la que la capa que tiene la estructura reticular tridimensional comprende una composición polimérica de resina de flúor que contiene éster de celulosa, y la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 20 a 75 % en peso.
 - 15 2. La membrana de separación polimérica de resina de flúor de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el éster de celulosa es acetato de celulosa.
 3. La membrana de separación polimérica de resina de flúor de acuerdo con la reivindicación 1, que presenta la capa que tiene una estructura reticular tridimensional como la capa más externa.
 - 20 4. La membrana de separación polimérica de resina de flúor de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el espesor de la capa que tiene una estructura reticular tridimensional es de 20 a 120 µm.
 5. La membrana de separación polimérica de resina de flúor de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el tamaño promedio de los componentes sólidos aproximadamente esféricos presentes en la capa que tiene una estructura
 - 25 esférica es de 0,1 a 5 µm.
 6. La membrana de separación polimérica de resina de flúor de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa que tiene una estructura esférica comprende un polímero de resina de flúor que esencialmente no contiene éster de
 - 30 celulosa.
 7. La membrana de separación polimérica de resina de flúor de acuerdo con la reivindicación 1, que es una membrana de separación de fibra hueca que tiene: una permeabilidad al agua pura a 50 kPa y 25 °C de 0,10 a 10
 - 35 m³/m²·h; una tenacidad de 5 N o superior; y una elongación hasta fractura del 50 % o superior.
 8. Un módulo de membrana que utiliza la membrana de separación polimérica de acuerdo con la reivindicación 1 como membrana de filtración.
 9. Un método de fabricación de una membrana de separación polimérica de resina de flúor que comprende:
 - 40 – el recubrimiento sobre la superficie de una capa que tiene una estructura esférica que comprende un polímero de resina de flúor, una solución polimérica que comprende un buen disolvente seleccionado entre alquil cetona inferior, éster, amida, tal como N-metil-2-pirrolidona, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, dimetilformamida, metil etil cetona, acetona, tetrahidrofurano, tetrametilurea, fosfato de trimetilo y mezclas
 - 45 disolventes de estos disolventes y un polímero de resina de flúor y éster de celulosa en una relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor del 20 al 75 % en peso en el que la suma total de la concentración de éster de celulosa y la concentración de polímero de resina de flúor a la solución polimérica se ajusta del 14 al 30 % en peso; y
 - 50 – la solidificación de la solución recubierta en un baño de solidificación para así formar una capa que tiene una estructura reticular tridimensional que esencialmente no contiene macro-huecos de un diámetro de hueco de 5 µm o superior sobre la superficie de la capa que tiene estructura esférica.
 10. El método de fabricación de una membrana de separación polimérica de resina de flúor de acuerdo con la
 - 55 reivindicación 9, en el que la capa que tiene estructura esférica que comprende un polímero de resina de flúor esencialmente no contiene éster de celulosa.
 11. Un método de fabricación de una membrana de separación polimérica de fibra hueca de resina de flúor, que
 - 60 comprende
 - la preparación de una solución polimérica para formar una capa de estructura reticular tridimensional que comprende un buen disolvente seleccionado entre alquil cetona inferior, éster, amida, tal como N-metil-2-pirrolidona, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, dimetilformamida, metil etil cetona, acetona, tetrahidrofurano, tetrametilurea, fosfato de trimetilo y mezclas disolventes de estos disolventes y
 - 65 éster de celulosa y un polímero de resina de flúor en una relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor del 20 al 75 % en peso,

en el que la suma total de la concentración de éster de celulosa y la concentración de polímero de resina de flúor a la solución polimérica se ajusta del 14 al 30 % en peso;

- 5 – la preparación de una solución polimérica para formar una estructura esférica que comprende un polímero de resina de flúor y que esencialmente no contiene éster de celulosa, mediante la disolución del polímero de resina de flúor a una concentración relativamente elevada del 20 al 60 % en un mal disolvente para el polímero de resina de flúor que incluye: alquil cetonas de cadena media, éster, glicol éster y carbonato orgánico tal como ciclohexanona, isoforona, γ -butirolactona, metil isoamil cetona, ftalato de dimetilo, metil éter de propilenglicol, carbonato de propileno, alcohol de diacetona, triacetato de glicerol, mezclas de estos disolventes y mezclas disolventes de un no disolvente para el polímero de resina de flúor y un mal disolvente;
- 10 – la descarga de la solución polimérica para formar una capa de estructura reticular tridimensional desde un tubo externo de una placa de boquillas de tipo tubo triple y la descarga de la solución polimérica para formar la estructura esférica desde el tubo medio y un fluido para formar una parte hueca desde un tubo interno, respectivamente; y
- 15 – la solidificación de las soluciones descargadas en un baño de solidificación que contiene un buen disolvente del polímero de resina de flúor a una concentración del 10 al 60 % en peso a una temperatura de 5 a 50° para así formar una película laminada que comprende una capa de estructura reticular tridimensional que comprende el polímero de resina de flúor que contiene éster de celulosa y esencialmente no contiene macro-huecos que tienen un diámetro de hueco de 5 μm o superior, y una capa de estructura esférica que comprende el polímero de resina de flúor.
- 20

12. El método de fabricación de una membrana de separación polimérica de resina de flúor de acuerdo con las reivindicaciones 9 u 11, en el que la solución polimérica que contiene éster de celulosa es una solución polimérica en la que la concentración de polímero total en la solución es del 14 al 30 % en peso, la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 20 % en peso o superior e inferior al 50 % en peso, y el baño de solidificación es un baño de solidificación que contiene el buen disolvente del polímero de resina de flúor.

13. El método de fabricación de una membrana de separación polimérica de resina de flúor de acuerdo con las reivindicaciones 9 u 11, en el que la solución polimérica que contiene éster de celulosa es una solución polimérica en la que la concentración de polímero total en la solución es del 14 al 30 % en peso, y la relación de mezcla del éster de celulosa al polímero de resina de flúor es del 50 % al 75 % en peso.

30

FIG.1

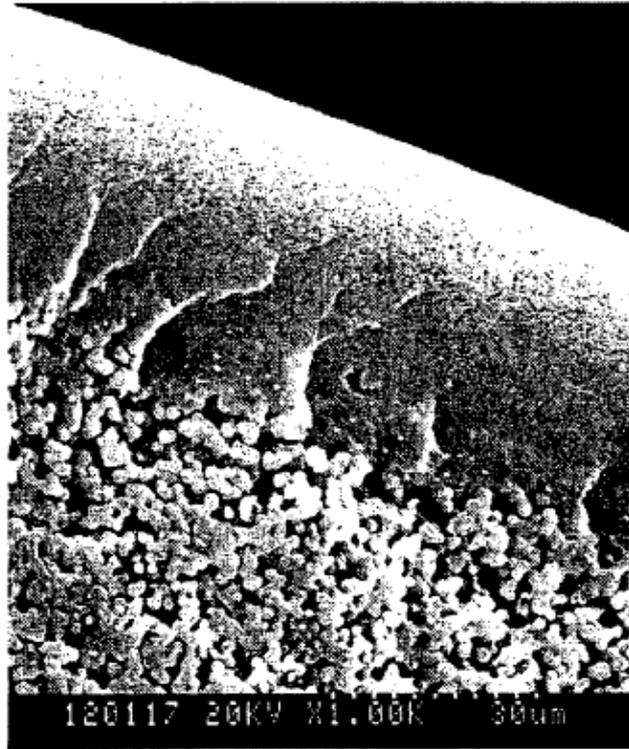


FIG.2

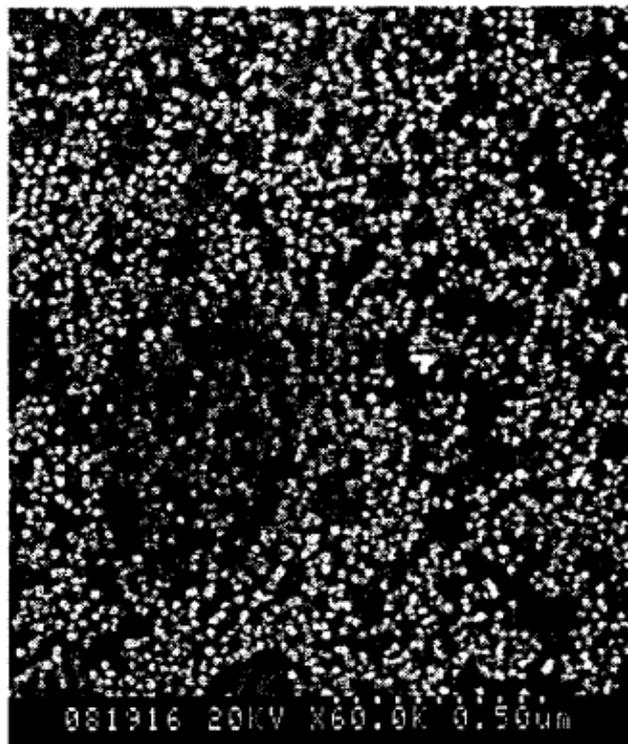


FIG. 3

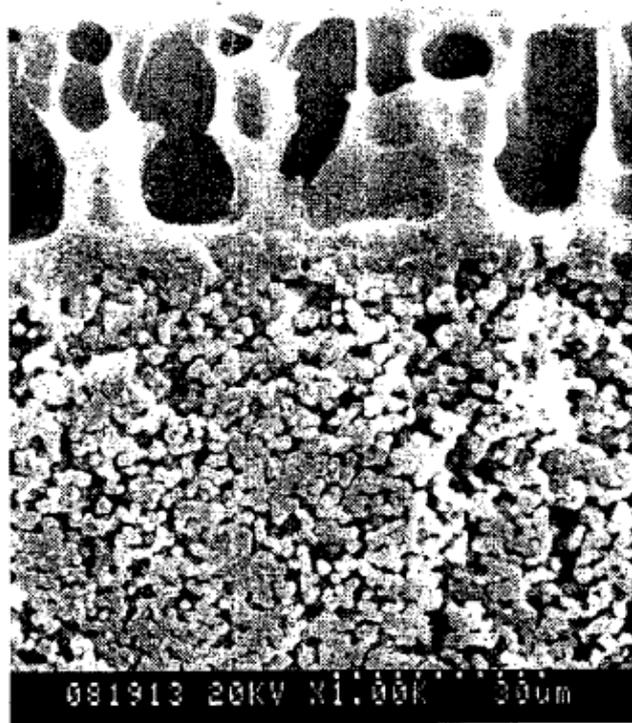


FIG. 4

