

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 632 275**

51) Int. Cl.:

B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
C02F 1/76 (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2013 PCT/KR2013/010640**
 87) Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14081230**
 96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2013 E 13843067 (3)**
 97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2886187**

54) Título: **Membrana de separación de tratamiento de agua de alta velocidad de flujo extraordinariamente resistente al cloro y método de producción para misma**

30) Prioridad:

21.11.2012 KR 20120132550
14.01.2013 KR 20130004147

45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2017

73) Titular/es:

LG CHEM, LTD. (100.0%)
128 Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 150-721, KR

72) Inventor/es:

KIM, JAE-HONG;
KO, YOUNG-HOON;
SHIN, CHONG-KYU y
LEE, PHILL

74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 632 275 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 de tratamiento de agua de alta velocidad de flujo extraordinariamente resistente al cloro y método de producción para la misma.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una membrana de separación de tratamiento de agua fabricada por goteo de una solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo sobre una capa de solución de amina acuosa formada sobre un soporte poroso, un módulo de tratamiento de agua que comprende al menos una membrana de separación de tratamiento de agua, y un aparato de tratamiento de agua que comprende al menos un módulo de tratamiento de agua.

10 Antecedentes

El movimiento de un disolvente entre dos soluciones separadas por una membrana semi-permeable, a partir de una solución que tiene una menor concentración de soluto a otra solución que tiene una mayor concentración de soluto, se conoce como ósmosis. La presión aplicada a la solución que tiene la mayor concentración de soluto por el movimiento de la solución se conoce como presión osmótica. Cuando se aplica un nivel de presión externa, mayor que la presión osmótica, el disolvente puede pasar de la solución que tiene la mayor concentración de soluto a la solución que tiene la menor concentración de soluto. Este fenómeno se conoce como ósmosis inversa. Al utilizar el principio de ósmosis inversa, se pueden separar diversas sales y materiales orgánicos por la membrana semi-permeable usando un gradiente de presión como fuerza impulsora. Se utiliza una membrana de separación de tratamiento de agua para la separación de materiales a nivel molecular, la eliminación de sales del agua salina y agua de mar, y la disponibilidad de agua para usos domésticos, comerciales e industriales usando el fenómeno de ósmosis inversa.

La función más importante que se requiere para la membrana de tratamiento de agua incluye la exposición del alto nivel de rechazo de sales con respecto a la membrana de separación y el mantenimiento de un alto flujo de permeación de un disolvente a una presión relativamente baja. Para lograr las condiciones descritas anteriormente, se ha sugerido una membrana de separación de tratamiento de agua que tiene un buen rendimiento de rechazo de sales mientras mantiene un alto flujo de permeación, formando una película delgada de una capa de poliamida activa para la eliminación de las sales sobre un soporte poroso para mantener la resistencia mecánica de la membrana de separación (patente de Estados Unidos 4.277.344). Más en particular, la membrana de separación de tratamiento de aguas se fabrica formando un soporte pequeño y poroso mediante la formación de una capa de polisulfona en una tela no tejida, la impregnación del soporte pequeño y poroso con una solución acuosa de m-fenilendiamina (mPD) para formar una capa de solución acuosa de amina, y la impregnación del soporte pequeño y poroso con una solución orgánica que incluye cloruro de trimesoílo (TMC) de modo que la mPD entra en contacto con el TMC para permitir la polimerización interfacial y formar una capa de poliamida. De acuerdo con el método descrito anteriormente, puesto que entran en contacto un disolvente polar, agua y una solución orgánica no polar, la polimerización de mPD y TMC solo se produce en la interfaz entre ellos. Por lo tanto, se puede formar una capa activa de poliamida muy delgada.

Sin embargo, ya que la membrana de separación de tratamiento de agua anteriormente sugerida tiene un grado de resistencia al cloro con el tiempo que decrece rápidamente, el periodo de sustitución de la membrana es corto. Para retardar el grado de resistencia al cloro que decrece rápidamente de la membrana de separación de tratamiento de agua, se ha sugerido un método para aumentar la superficie específica de una capa activa. La Publicación de patente Japonesa no examinada n.º Hei 10-3377454 desvela un método para aumentar la superficie específica de la capa superficial de una membrana de separación de tratamiento de agua formando una capa activa y la impregnación de la capa activa con una solución ácida para formar realce o arrugas en la capa superficial. La Publicación de patente coreana no examinada n.º 1998-0068304 desvela un método para aumentar la rugosidad superficial por el post-tratamiento de una capa compuesta de ósmosis inversa con un ácido fuerte.

Sin embargo, como se ha descrito en la publicación de patente japonesa no examinada n.º Hei 10-3377454, en el caso de la impregnación de una membrana de separación que incluye la capa activa en la solución de ácido, la superficie de la membrana de separación puede presentar una carga aniónica y se puede unir un material contaminante que presenta una carga catiónica a la membrana de separación, lo que disminuye la transmitancia de la membrana de separación. Por lo tanto, es necesario un proceso de post-tratamiento separado de revestimiento de la superficie del separador con un polímero eléctricamente neutro.

Además, según el método desvelado en la publicación de patente coreana no examinada n.º 1998-0068304, una capa compuesta de poliamida se trata con ácido para superar los defectos relativos a la generación de la carga aniónica en la superficie de la membrana de separación y para aumentar la rugosidad superficial. A continuación, en segundo lugar la superficie se recubre con una solución de amina acuosa y un compuesto de haluro. Por lo tanto,

también necesario es un proceso de post-tratamiento separado.

5 Las patentes de EE.UU. 2001/050252 A1 y KR 100 715 454 B1 desvelan membranas de material compuesto preparadas por polimerización interfacial de un monómero de amina polifuncional con un haluro de acilo polifuncional en al menos una superficie de un soporte poroso. La amina y el haluro de acilo se suministran por vía tópica al soporte poroso por medio de una etapa de revestimiento de la solución en la que la amina se reviste a partir de una solución acuosa y el haluro de acilo se reviste a partir de una solución no acuosa de base orgánica. La amina se reviste primero sobre el soporte, seguido por el haluro de acilo. El revestimiento se puede llevar a cabo mediante pulverización.

10 La patente de EE.UU. 5.614.099 desvela una membrana de ósmosis inversa de material compuesto muy permeable, que comprende una capa superficial de poliamida que comprende un producto de reacción de un compuesto que tiene al menos dos grupos amino reactivos y un compuesto de haluro de ácido polifuncional que tiene al menos dos grupos haluro de ácido reactivos, la membrana que comprende además un soporte poroso para soportar dicha capa superficial de poliamida, en el que la rugosidad media de la superficie de dicha capa de revestimiento de poliamida es de al menos 55 nm.

15 Divulgación

Problema técnico

20 Un aspecto de la presente invención proporciona una membrana de separación de tratamiento de agua que tiene una alta superficie específica y una mayor duración de resistencia al cloro, y el mantenimiento de un alto grado o de rechazo de sales y de elevado flujo de permeación sin un proceso de post-tratamiento separado, y un método de fabricación de la misma.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua como se define la reivindicación 1.

25 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una membrana de separación de tratamiento de agua como se define en la reivindicación 13.

La presente invención se refiere también a un módulo de tratamiento de agua que comprende al menos la membrana de separación de tratamiento de agua, y un aparato de tratamiento de agua que comprende al menos el módulo de tratamiento de agua. Se describen realizaciones preferidas en las sub-reivindicaciones.

30 Se proporciona una membrana de separación de tratamiento de agua que incluye una capa activa de poliamida formada sobre un soporte poroso, en el que, se revela al menos un patrón de la curva formada por la conexión de dos o más arcos en al menos una zona parcial de la capa activa de poliamida cuando la capa de poliamida activa se tiñe usando una solución acuosa al 0,5 % de rodamina B.

35 Se proporciona una membrana de separación de tratamiento de agua que incluye una capa activa de poliamida formada sobre un soporte poroso, en la que la relación de un valor máximo con respecto a un valor mínimo de la relación de la altura del pico de un doble enlace C=O de un grupo ácido carboxílico con respecto a la altura del pico de un doble enlace C=O combinado con un grupo amida después de tratar la capa activa de poliamida con un ácido es de 1,2 a 4 cuando se mide usando un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR).

Efectos ventajosos

40 Según el método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua según la presente invención, se puede fabricar una membrana de separación de tratamiento de agua que tiene una gran superficie específica activa sin realizar un proceso de post-tratamiento separado.

Además, ya que la membrana de separación de tratamiento de agua según la presente invención tiene una alta rugosidad superficial y tiene una resistencia al cloro de larga duración, se puede mantener el alto grado de rechazo de sales y el elevado flujo de permeación durante un período de tiempo prolongado.

45 Descripción de los dibujos

La FIG. 1 proporciona diagramas que ilustran el estado de una gota cuando comienza el goteo de una gota de una solución orgánica;

La FIG. 2 proporciona diagramas que ilustran el estado de una gota inmediatamente después de que la gota de una solución orgánica alcance una capa de solución acuosa de amina;

La FIG. 3 proporciona diagramas que ilustran el estado de una gota después de completar la reacción de polimerización interfacial de una solución orgánica y una capa de solución acuosa de amina;

5 Las FIGS. 4 a 6 proporcionan diagramas que ilustran cambios en los estados de las gotas goteadas cuando las gotas de una solución orgánica se gotean en un intervalo;

Las FIGS. 7 a 9 proporciona diagramas que ilustran los cambios en los estados de las gotas goteadas en la dirección de anchura cuando se gotea una pluralidad de gotas de una solución orgánica de forma simultánea;

10 La FIG. 10 es un diagrama que ilustra una realización de un aparato para la fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua según la presente invención;

La FIG. 11 ilustra imágenes fotográficas tomadas después de la coloración de una membrana de separación de tratamiento de agua según la presente invención con una solución acuosa al 0,5 % de rodamina B; y

15 La FIG. 12 ilustra una imagen fotográfica tomada después de la coloración de una membrana de separación de tratamiento de agua fabricada por un método de revestimiento común de la barra con una solución acuosa al 0,5 % de rodamina B.

Mejor modo

De aquí en adelante, la presente invención se describirá en más detalle

20 Los inventores de la presente invención encontraron que un método convencional para la mejora de la rugosidad superficial de una membrana de separación mediante la impregnación de la membrana de separación en una solución ácida requiere un proceso de post-tratamiento separado tal como un revestimiento secundario. Los inventores estudiaron cómo resolver el defecto y encontraron que se pudo obtener una membrana de separación de tratamiento de agua que tiene una rugosidad de superficie deseada sin llevar a cabo un proceso de post-tratamiento formando una capa de solución acuosa de amina sobre un soporte poroso y goteando las gotas de una solución orgánica de haluro de acilo sobre la capa de solución acuosa de amina.

25 Más en particular, la presente invención se refiere a un método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua que incluye formar una capa de solución acuosa de amina sobre un soporte poroso; y formar una capa activa de poliamida al gotear gotas de una solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo sobre la capa de solución acuosa de amina.

30 Según el método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua, primero se forma una capa de solución acuosa de amina sobre un soporte poroso.

35 En este caso, en esta técnica se pueden usar sin limitación soportes bien conocidos de una membrana de separación de tratamiento de agua como soporte poroso. Por ejemplo, se puede utilizar un soporte obtenido mediante el revestimiento de un material polimérico sobre una tela no tejida. En este caso, el material polimérico puede incluir, por ejemplo, polisulfona, polietersulfona, policarbonato, óxido de polietileno, poliimida, polieterimida, poliéter éter cetona, polipropileno, polimetilpenteno, cloruro de metilo y fluoruro de polivinilideno, sin embargo no se limita a ellos. Entre los materiales, la polisulfona es particularmente preferible.

40 Mientras tanto, se obtiene la solución de amina acuosa disolviendo un compuesto de amina en un disolvente polar. El compuesto de amina puede incluir sin limitación cualquier compuesto de amina utilizado para la fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua, por ejemplo, una amina polifuncional cíclica tal como ciclohexanodiamina, piperazina y un derivado de piperazina; una amina polifuncional aromática tal como m-fenilendiamina, p-fenilendiamina y un derivado de las mismas; N,N-dimetil-1,3-fenilendiamina, xilendiamina, bencidina, un derivado de bencidina o una mezcla de las mismas. El disolvente de la solución de amina acuosa preferentemente es un disolvente polar tal como agua, y además se puede añadir un aditivo tal como trietilamina y ácido alcanforsulfónico en la solución acuosa de amina según demande la ocasión.

45 Mientras tanto, la formación de la capa de solución acuosa de amina sobre el soporte poroso puede incluir poner en contacto el soporte poroso con una solución acuosa de amina y la eliminación de la cantidad excesiva de la solución de amina acuosa.

En este caso, la puesta en contacto del soporte poroso con la solución acuosa de amina se puede llevar a cabo

usando un método bien conocido en este campo, tal como un método de pulverización, un método de revestimiento, un método de inmersión, un método de goteo, y similares, sin limitación específica.

5 A continuación, se lleva a cabo la eliminación de la cantidad excesiva de la solución acuosa de amina para la formación de una capa activa de poliamida de manera más uniforme, y se puede llevar a cabo usando un método bien conocido en este campo tal como un método que utiliza una esponja, una cuchilla de aire, soplado de nitrógeno gaseoso, secado natural o un rodillo de compresión, sin limitación específica.

Cuando se forma una capa de solución de amina acuosa sobre el soporte poroso a través del proceso descrito anteriormente, se forma una capa activa de poliamida al gotear gotas de una solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo en la capa de solución acuosa de amina.

10 En este caso, el compuesto de haluro de acilo puede ser, por ejemplo, un compuesto aromático que tiene 2 o 3 grupos haluro de ácido carboxílico y puede ser una mezcla de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en cloruro de trimesoilo, cloruro de isoftaloilo y cloruro de tereftaloilo. Sin embargo, la presente invención no se limita a ello.

15 Mientras tanto, el disolvente de la solución orgánica puede ser un disolvente no polar y puede ser, por ejemplo, una solución de un compuesto alcano que tiene de 5 a 12 átomos de carbono. Sin embargo, no se limita a los mismos.

Mientras tanto, en la presente invención, la formación de la capa de poliamida activa incluye un método de goteo de gotas de una solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo en una capa de solución acuosa de amina para aumentar la superficie específica de la capa activa de poliamida formada por polimerización interfacial.

20 Generalmente, se forma una capa activa de poliamida a través de un método de inmersión de un soporte poroso que incluye una capa de solución acuosa de amina en una solución orgánica que incluye haluro de acilo. De acuerdo con el método común, la solución orgánica que incluye el haluro de acilo se recubre uniformemente sobre la capa de solución acuosa de amina. Después, la solución orgánica de haluro de acilo y la capa de solución acuosa de amina forman un flujo laminar, y se realiza una reacción de polimerización en una interfaz estable formada por las dos capas de solución para formar una capa activa de poliamida. Como resultado, se puede formar una capa activa de poliamida plana que tiene un espesor relativamente uniforme en toda la superficie. Sin embargo, puesto que la capa activa plana de poliamida tiene una superficie específica activa pequeña a través de la cual el agua penetra en la superficie de la capa activa de poliamida, el flujo de permeación puede disminuir con el tiempo, y la resistencia al cloro puede ser baja. Por lo tanto, el período de sustitución es rápido.

25

30 Por el contrario, cuando las gotas de la solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo se gotean sobre la capa de solución de amina acuosa, se puede formar una interfaz irregular cuando se compara con el caso que usa un método tal como inmersión o revestimiento debido a las propiedades del método de goteo. Como resultado, se puede formar una capa activa de poliamida que tiene una rugosidad superficial y una superficie específica relativamente grandes.

35 En las FIGS. 1 a 3, se ilustran los cambios en los estados de una gota al caer la gota de una solución orgánica en una capa de solución acuosa de amina. Más en particular, la FIG. 1 proporciona diagramas que ilustran el estado de una gota cuando la gota de una solución orgánica empieza a caer desde una boquilla, la FIG. 2 proporciona diagramas que ilustran el estado de una gota inmediatamente después de que la gota de una solución orgánica alcance una capa de solución acuosa de amina, y la FIG. 3 proporciona diagramas que ilustran el estado de una gota después de completar la reacción de polimerización interfacial de una solución orgánica y una solución acuosa de amina. En cada uno de los dibujos, (a) es una vista lateral, (b) es una vista superior, y (c) es un gráfico que muestra el gradiente de concentración de un compuesto de haluro de acilo en una gota o el espesor de polimerización interfacial en una gota.

40

De aquí en adelante se explicará en más detalle el estado superficial de una capa activa de poliamida formada por un método de goteo con referencia a las FIGS. 1 a 3.

45 En primer lugar, al comienzo del goteo de una gota desde una boquilla, compuestos de haluro de acilo 132 se dispersan en una gota 130 de forma relativamente uniforme (véase FIG. 1). La gota 130 que incluye compuestos de haluro de acilo 132 se gotea desde la boquilla sobre una capa de solución acuosa de amina 120. Cuando la gota 130 llega a la capa de solución acuosa de amina 120, la gota se extiende en todas las direcciones sobre la superficie de la capa de solución acuosa de amina para que se aplane (véase FIG. 2). En este caso, la velocidad de movimiento de un disolvente orgánico es más rápida que el soluto, es decir, el compuesto de haluro de acilo, en la zona central pueden estar presentes relativamente más compuestos de haluros, y la concentración de los compuestos de haluro al mismo tiempo puede ser relativamente baja en la zona periférica. Mientras tanto, ya que la reacción del polímero interfacial del compuesto de amina y el compuesto de haluro de acilo es muy rápida, la reacción de polimerización interfacial se completa mayoritariamente antes de que la concentración del compuesto de

50

haluro de acilo en la gota vuelva a alcanzar el equilibrio. Por lo tanto, la polimerización interfacial se realiza sobre todo en la zona central, y rara vez se realiza en porciones periféricas. Como se ha descrito anteriormente, cuando la solución orgánica entra en contacto con la capa de solución acuosa de amina a través del método de goteo, la polimerización interfacial del compuesto de amina y el compuesto de haluro de acilo se puede realizar principalmente en la zona central, y rara vez se puede realizar en las zonas periféricas de la gota. Es decir, con la planarización de la gota, se puede formar una zona central en la que el grado de polimerización interfacial del compuesto de amina y el compuesto de haluro de acilo es alto, y un área 134 (al que en el presente documento a continuación se hará referencia como zona crítica) en la que el grado de polimerización interfacial del compuesto de amina y el compuesto de haluro de acilo es bajo (véanse las FIGS. 3 (a) y (b)). Como resultado, el espesor de la polimerización interfacial, es decir, el espesor de una capa activa de poliamida disminuye desde la zona central a la zona periférica de la gota, como se ilustra en la FIG. 3 (c).

Como se ha descrito anteriormente, cuando se utiliza el método de goteo de la gota de una solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo en una capa de solución acuosa de amina, el espesor de una capa activa de poliamida puede ser diferente según la distancia desde el centro de la gota. Por lo tanto, la diferencia de la rugosidad superficial de la capa activa de poliamida puede aumentar y por lo tanto, su área superficial específica puede aumentar. Cuando la superficie específica de la capa activa de poliamida es grande, la anchura de la resistencia al cloro de una membrana de separación de tratamiento de agua puede disminuir, y la función de eliminación de la sal de la membrana de separación de tratamiento de agua se puede mantener durante un período de tiempo prolongado. Por lo tanto, el período de reemplazo de la membrana de tratamiento de agua puede aumentar en comparación con una membrana de separación de tratamiento de agua plana que tiene una superficie específica pequeña. Además, cuando se compara con un método de aumento de la rugosidad superficial por un tratamiento ácido, el grado de formación de una carga aniónica superficial es pequeño, y no es necesario un proceso de post-tratamiento separado tal como un revestimiento secundario en la presente invención.

Mientras tanto, la caída de la gota de la solución orgánica se puede realizar por medio de un dispositivo de goteo bien conocido en esta técnica, por ejemplo, una pipeta de goteo, una jeringa o una boquilla de pulverización.

Mientras tanto, en la presente invención, la cantidad de solución orgánica goteada sobre la capa de solución acuosa de amina se puede determinar para que esté en un intervalo tal que la solución orgánica se pueda aplanar, mientras que, naturalmente, cubra la superficie de la capa de solución acuosa de amina después del goteo, y la superficie de la capa activa no se pueda aplanar. En particular, la cantidad total de separación de la solución orgánica es de 50 ml a 500 ml por 1 m² de una unidad de superficie de, y preferentemente puede ser de 100 ml a 400 ml en la presente invención.

Además, el volumen de la solución orgánica por gota es de 0,001 ml a 5 ml, preferentemente es de 0,005 ml a 5 ml, y más preferentemente es de 0,01 ml a 1 ml en la presente invención. En caso de que el volumen de la solución orgánica por gota sea inferior a 0,001 ml, no se puede formar la capa activa de poliamida sobre toda la superficie de la membrana de separación, y en el caso de que el volumen de la solución orgánica por gota exceda los 5 ml, se puede aplanar la capa activa de poliamida, y la superficie específica de la membrana de separación puede disminuir.

La distancia de goteo es de 1 mm a 50 mm, y puede ser más preferentemente de 5 mm a 30 mm. Cuando la distancia de goteo está en el intervalo numérico, se puede obtener una capa activa de poliamida que tiene una buena rugosidad superficial.

Además, las gotas de la solución orgánica se pueden gotear sobre toda la capa de solución acuosa de amina simultáneamente o una a una en un intervalo en la presente invención. Como alternativa, las gotas de la solución orgánica se pueden gotear simultáneamente en una primera dirección, mientras se gotean una a una en un intervalo en una segunda dirección, que es perpendicular a la primera dirección.

Las FIGS. 4 a 6 proporcionan diagramas que ilustran los cambios en los estados de las gotas cuando las gotas de una solución orgánica se gotean en un intervalo, y las FIGS. 7 a 9 proporcionan diagramas que ilustran los cambios en los estados de las gotas cuando se gotea de forma simultánea una pluralidad de las gotas de una solución orgánica.

En referencia a las FIGS. 4 a 6 primero se explicarán los cambios en los estados de las gotas cuando las gotas se gotean una a una. La FIG. 4 proporciona diagramas que ilustran el estado cuando se gotea una primera gota con la capa de solución acuosa de amina y después de un cierto tiempo, una segunda gota apenas alcanza la capa de solución acuosa de amina, la FIG. 5 proporciona diagramas que ilustran el estado durante la planarización, y la FIG. 6 proporciona diagramas que ilustran el estado superficial de la capa activa de poliamida después de realizar el goteo varias veces. En cada uno de los dibujos, (a) es una vista lateral, (b) es una vista superior, y (c) es un gráfico que muestra el gradiente de concentración de un compuesto de haluro de acilo en una gota o el espesor de polimerización interfacial en una gota.

En el caso de que las gotas de una solución orgánica se goteen sobre la capa de solución acuosa de amina 120 en un intervalo, una gota 130a goteada previamente (que por conveniencia se denominará "la primera gota") se encuentra en estado de completar la polimerización interfacial con la capa de solución acuosa de amina cuando una gota 130b se gotea después (que por conveniencia se denominará "la segunda gota") alcanza la capa de solución acuosa de amina 120 (Véase FIG. 4). En este caso, la primera gota 130a en la que se completa la reacción de polimerización interfacial incluye una zona central en la que el grado de polimerización interfacial es alto y una zona crítica 134 en la que el grado de polimerización interfacial es bajo, como se ilustra en la FIG. 3. Mientras tanto, la segunda gota 130b comienza a propagarse y se planariza después de alcanzar la capa de solución acuosa de amina 120, y se forma una zona de solapamiento con la primera gota 130a goteada previamente durante la difusión y la planarización (véase FIG. 5). Sin embargo, la zona de solapamiento se encuentra en un estado en el que se completa la reacción con la capa de solución acuosa de amina con la primera gota 130a goteada previamente, o un estado en el que se forma la zona crítica y cubre la capa de solución acuosa de amina. Por lo tanto, a pesar de que el compuesto de haluro de acilo incluido en la segunda gota se introduce en la zona de solapamiento, la polimerización interfacial ocurre raramente. Por lo tanto, se forma la zona crítica 134 en la zona de solapamiento entre la primera gota y la segunda gota, como se ilustra en la FIG. 6 (b), y el espesor de una capa activa de poliamida en esta porción puede ser relativamente pequeño (véase FIG. 6). En el caso de que las gotas de la solución orgánica se goteen en un intervalo como se ha descrito anteriormente, el espesor de la capa de polimerización interfacial puede tener un gradiente como se ilustra en la FIG. 6 (c). Como resultado, se alcanzan una rugosidad superficial relativamente alta y una superficie específica alta. Además, puesto que en la zona crítica rara vez se forma la capa activa de poliamida, se puede obtener el efecto del incremento del flujo de permeación.

El goteo de las gotas de una en una como se ha descrito anteriormente se puede llevar a cabo goteando las gotas de la solución orgánica en un intervalo mientras se mueve un soporte poroso que incluye una capa de solución acuosa de amina formada en el mismo. En este caso, el método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua de la presente invención puede incluir la formación de una capa activa de poliamida goteando las gotas de una solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo en un intervalo sobre la capa de solución de amina acuosa, mientras se mueve un soporte poroso durante la formación de la capa activa de poliamida.

Cuando las gotas se gotean mientras se mueve el soporte poroso como se ha descrito anteriormente, se pueden generar defectos al ampliar excesivamente la zona en que no se produce la polimerización interfacial, según el período de goteo de las gotas en la dirección de movimiento (dirección DM) del soporte poroso y de la velocidad de movimiento del soporte poroso, deteriorando de este modo el rechazo de sales o aumentando excesivamente el espesor de la capa activa de poliamida por deterioro del flujo de permeación. Por lo tanto, es necesario controlar que el área de formación o el espesor de la capa activa de poliamida controlando apropiadamente la velocidad de movimiento del soporte poroso y el período de goteo de las gotas en la dirección DM. La velocidad de movimiento del soporte poroso y el período de goteo de las gotas en la dirección DM se puede controlar adecuadamente teniendo en cuenta el volumen de la gota, las propiedades de dispersión de la gota, las propiedades físicas de la membrana de separación de tratamiento de agua a formar, y similares, y preferentemente, se puede controlar en un intervalo que satisface la siguiente Ecuación 1.

$$\text{Ecuación 1: } 0,25 R \leq v \times \Delta t \leq 0,75 R$$

en la que, v es la velocidad de movimiento del soporte poroso, Δt es el período de goteo de la gota de la solución orgánica goteada en la dirección DM del soporte poroso, y R es la longitud de la cuerda más larga entre las cuerdas que pasan por el centro de la superficie inferior de la gota aplanada, es decir, el diámetro mayor de la superficie inferior de la gota de la solución orgánica después de completar la planarización.

En este caso, el producto de la velocidad de movimiento v del soporte poroso y el período de goteo Δt en la dirección DM significa la distancia de movimiento del soporte poroso durante el tiempo Δt , y la distancia es la distancia de goteo entre las gotas goteadas en un intervalo. Es decir, según la Ecuación 1 anterior, la distancia entre las gotas es de 0,25 a 0,75 veces el diámetro mayor de la superficie inferior de la gota después de completar la planarización. Según el estudio de los presentes inventores, cuando la distancia entre las gotas en la dirección DM satisface el intervalo descrito anteriormente, todas las propiedades de la superficie específica, la rugosidad superficial, el flujo de permeación y el rechazo de sales eran buenas. Mientras tanto, cuando se considera la productividad, Δt preferentemente es de 1/60 segundos a 1,5 segundos.

Mientras tanto, cuando las gotas se gotean mientras se mueve el soporte poroso, las gotas de la solución orgánica en dirección transversal (dirección DT) del soporte poroso se pueden eliminar con un intervalo de tiempo constante, así como la dirección DM del soporte poroso. En este caso, el intervalo de tiempo (es decir, un período de goteo) de las gotas goteadas en la dirección DT puede variar según el número de las gotas o el volumen de las gotas goteadas en la dirección DT. Sin embargo, al considerar la productividad, el período de goteo de las gotas de la solución orgánica goteada en la dirección DT del soporte poroso preferentemente puede ser más corto que el período de goteo de las gotas de la solución orgánica goteada en la dirección DM del soporte poroso. Más en particular, el período de goteo en la dirección DT puede ser de 0,5 veces a 0,8 veces el período de goteo en la

dirección DM.

A continuación, en referencia a las FIGS. 7 a 9, se explicarán los cambios en los estados de las gotas cuando las gotas gotean simultáneamente. Particularmente, la FIG. 7 proporciona diagramas que ilustran el estado de las gotas inmediatamente después de que las gotas de la solución orgánica alcancen una capa activa de poliamida, la FIG. 8 ilustra diagramas para mostrar el proceso de planarización de las gotas de la solución orgánica, y la FIG. 9 proporciona diagramas que ilustran el estado de las gotas después de completar la planarización y la reacción de polimerización interfacial. En cada uno de los dibujos, (a) es una vista lateral, (b) es una vista superior, y (c) es un gráfico que muestra el gradiente de concentración de un compuesto de haluro de acilo en gotas o el espesor de polimerización interfacial en las gotas.

Como se ilustra en las FIGS. 7 a 9, se pueden formar zonas de solapamiento durante la dispersión de las gotas goteadas simultáneamente en todas las direcciones. En las zonas de solapamiento, están presentes todos los compuestos de haluro de acilo incluidos en dos gotas, y la concentración del compuesto de haluro de acilo es relativamente mayor que una zona de no solapamiento periférica (véase FIG. 8 (b)). Por lo tanto, la reacción de polimerización interfacial se puede realizar de forma activa en la zona de solapamiento de las gotas, así como en la zona central de la gota. Como resultado, se puede formar una capa activa de poliamida que tiene un gradiente de espesor como se ilustra en la FIG. 8 (c). Es decir, se forma la zona crítica 134 en la parte más externa de las gotas goteadas simultáneamente, y no se forma la zona crítica en la zona de solapamiento de las gotas, a diferencia de las gotas goteadas una a una. Por lo tanto, se puede formar una capa activa de poliamida relativamente más densa a partir de las gotas goteadas una a una, en comparación con las gotas goteadas en un intervalo, y se puede realizar un rechazo de sales relativamente elevado. Sin embargo, el incremento de la rugosidad superficial se puede deteriorar relativamente cuando se compara con el método de goteo de una en una.

Como se ha descrito anteriormente, cada uno de los métodos de goteo de forma simultánea, y el método de goteo de una en una tiene ventajas respectivas, y se puede utilizar un método adecuado según el uso o las propiedades físicas requeridas de la membrana de tratamiento de agua. Por ejemplo, se puede utilizar una membrana de separación de tratamiento de agua fabricada por el método de goteo de forma simultánea sobre toda el área cuando se requiere un alto rechazo de sales, y se puede utilizar una membrana de separación de tratamiento de agua fabricada por el método de goteo de una en una cuando se requiere una alta resistencia al cloro.

Como alternativa, en vista de la productividad, las propiedades de flujo de permeación, y el rechazo de sales de la membrana de separación de tratamiento de aguas, se pueden llevar a cabo juntos el goteo simultáneamente y el goteo una a una. Es decir, se puede llevar a cabo el goteo de una en una en una dirección, por ejemplo, en la dirección DM, y el goteo en otra dirección, por ejemplo, en la dirección DT se puede realizar de forma simultánea durante la fabricación de la membrana de separación de tratamiento de agua. Más en particular, se puede llevar a cabo la formación de la capa activa de poliamida de la presente invención goteando las gotas de la solución orgánica goteada en la dirección DM del soporte poroso con un intervalo de tiempo constante y goteando las gotas de la solución orgánica goteada en la dirección DT del soporte poroso de forma simultánea.

En este caso, el goteo de las gotas de la solución orgánica goteada en la dirección DM preferentemente puede satisfacer la ecuación anterior 1, y la distancia de goteo (D) de las gotas de la solución orgánica goteada en la dirección DT puede satisfacer preferentemente la siguiente ecuación 2.

$$\text{Ecuación 2: } R' \leq D \leq 3/16 (R^2h)$$

En la Ecuación 2, R' es el diámetro mayor de una gota inmediatamente antes de alcanzar la capa de solución acuosa de amina, D es la distancia de goteo de las gotas goteadas, en anchura, R es el diámetro mayor de una gota de una solución orgánica después de completar la planarización, y h es la altura de una gota de una solución orgánica después de completar la planarización.

Donde "el diámetro mayor" significa la longitud de la cuerda más larga entre las cuerdas que pasan por el centro de una gota, la distancia de goteo (D) de las gotas se puede medir por la distancia de disposición de un dispositivo de goteo de la gota tal como una pipeta de goteo, una boquilla, y similares. En particular, la distancia de goteo (D) de las gotas puede ser de 1 mm a 50 mm, por ejemplo, de 1 mm a 30 mm, de 10 mm a 30 mm, o de 20 mm a 40 mm.

En la FIG. 10, se ilustra una realización de un aparato de fabricación para realizar el método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua. Como se ilustra en la FIG. 10, el método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua según la presente invención se pueden realizar usando un aparato que incluye un tanque de almacenamiento de una solución orgánica 10 para almacenar una solución orgánica, un dispositivo de goteo de gotas 20 para el goteo de gotas de una solución orgánica en una capa de solución acuosa de amina, un dispositivo de movimiento 30 para mover un soporte poroso 50 en el que se forma la capa de solución acuosa de amina, y un dispositivo de secado 40. En este caso, el dispositivo de goteo de gotas 20 preferentemente se fabrica de tal manera como para el goteo de una pluralidad de gotas en la dirección DT del soporte poroso de

forma simultánea.

La capa de poliamida activa de la membrana de separación de tratamiento de agua de la presente invención fabricada por el método de goteo descrita anteriormente incluye una zona central en la que el grado de polimerización interfacial de un compuesto de amina formado durante la planarización de las gotas goteadas es alto y una zona crítica en la que el grado de polimerización interfacial con el compuesto de amina es bajo. En este caso, la zona central y la zona crítica pueden tener diferentes espesores de polimerización debido a la diferencia del grado de polimerización interfacial. Como resultado, se puede obtener una capa activa que tiene una mayor rugosidad superficial cuando se compara con membrana de separación de tratamiento de agua a base de poliamida común de que tiene grado de polimerización interfacial similar a través de toda el área de una capa activa de poliamida. Más en particular, la membrana de separación de tratamiento de agua de la presente invención tiene la rugosidad media aritmética alta (Ra) de la superficie de la capa activa de poliamida de 60 nm a 100 nm. Como resultado, la disminución de la resistencia al cloro es pequeña después de su uso durante un período de tiempo prolongado, y se pueden obtener buenas propiedades de flujo de permeación y rechazo de sales. En este caso, la rugosidad media aritmética (Ra) se puede medir mediante el uso de, por ejemplo, AFM (Digital instruments Nanoscope V MMAFM-8 Multimode).

Mientras tanto, los presentes inventores realizaron los siguientes experimentos para asegurar la desviación del grado de polimerización de la capa activa de poliamida de la membrana de separación de tratamiento de agua según la presente invención. En primer lugar, la superficie de la capa activa de poliamida fue tratada con ácido usando una solución de HCl para reemplazar todos los grupos -COCl presentes en la capa activa de poliamida con grupos -COOH. A continuación, se midieron los datos de IR de la superficie de la capa activa de poliamida tratada con ácido usando un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier. Usando de los datos de IR medidos, se midió la relación de la altura de pico del doble enlace C=O de un grupo carboxilo (-COOH) con respecto a la altura de pico del doble enlace C=O combinado con un grupo amida (-CONH-).

En el experimento, se utilizó un FTS-7000 de Varian, un equipo FT-IR de ATR (Ge), como espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier. El pico del doble enlace C=O combinado con el grupo amida aparece cerca de 1663 cm^{-1} , y el pico del doble enlace C=O del grupo carboxilo se aparece muestra cerca de 1709 cm^{-1} .

De los resultados experimentales, la relación del valor máximo con respecto al valor mínimo de la relación de la altura de pico del doble enlace C=O del grupo carboxilo con respecto a la altura de pico del doble enlace C=O combinado con el grupo amida era de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 4, y preferentemente era de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4.

Mientras tanto, en la presente invención, la relación del valor máximo con respecto al valor mínimo de la relación de la altura de pico del doble enlace C=O del grupo carboxilo con respecto a la altura de pico del doble enlace C=O combinado con el grupo amida preferentemente puede calcularse usando los datos de IR medidos para un área de al menos $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$, por ejemplo, para un área de $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$, $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$, o $15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$. En este caso, la diferencia de medida de los datos de IR preferentemente es de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 10 mm, por ejemplo, de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 5 mm, o de aproximadamente 3 mm, a aproximadamente 10 mm en la dirección de anchura y dirección de altura.

Más en particular, en la membrana de separación de tratamiento de agua de la presente invención, se forman la zona central en la que el grado de polimerización interfacial con el compuesto de amina es alto y la zona crítica en la que el grado de polimerización interfacial con el compuesto de amina es bajo cuando las gotas goteadas sobre la capa activa de poliamida están planarizadas, como se ha descrito anteriormente. Puesto que la relación del grupo amida formado por polimerización interfacial en la zona crítica es baja, la relación de la altura de pico del doble enlace C=O del grupo carboxilo con respecto a la altura de pico del doble enlace C=O combinado con el grupo amida es alta. Además, puesto que la relación del grupo amida en la zona central es relativamente alta, la relación de la altura de pico del doble enlace C=O del grupo carboxilo con respecto a la altura de pico del doble enlace C=O combinado con el grupo amida es baja. Por ejemplo, en la membrana de separación de tratamiento de agua de la presente invención, la relación de la altura de pico del doble enlace C=O del grupo carboxilo con respecto a la altura de pico del doble enlace C=O combinado con el grupo amida que aparece en la zona crítica (es decir, el valor máximo) puede ser de aproximadamente 0,17 a aproximadamente 0,19, y la relación de la altura de pico del doble enlace C=O del grupo carboxilo con respecto a la altura de pico del doble enlace C=O combinado con el grupo amida mostrado en la zona central (es decir, el valor mínimo) puede ser de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,07.

Por el contrario, en la membrana de separación de tratamiento de agua convencional en la que se forma una capa activa de poliamida mediante el revestimiento de una solución orgánica de haluro de acilo en una capa de solución acuosa de amina o mediante la inmersión en la solución orgánica, la relación del valor máximo con respecto al valor mínimo de la relación de la altura de pico del doble enlace C=O del grupo carboxilo con respecto a la altura de pico del doble enlace C=O combinado con el grupo amida en el grupo activo de poliamida era muy baja. Más en particular, en la membrana de separación de tratamiento de agua convencional, la relación de la altura de pico del

doble enlace C=O del grupo carboxilo con respecto a la altura de pico del doble enlace C=O combinado con el grupo amida era relativamente uniforme sobre toda la zona y entre 0,13 y 0,16. Además, la relación del valor máximo con respecto al valor mínimo de la relación de la altura de pico del doble enlace C=O del grupo carboxilo con respecto a la altura de pico del doble enlace C=O combinado con el grupo amida fue de aproximadamente 1,13.

- 5 Como se ha descrito anteriormente, para la capa activa de poliamida de la membrana de tratamiento de agua de la presente invención, la desviación del grado de polimerización según la posición es grande, y como resultado, la rugosidad superficial y la superficie específica activa son altas, y el tiempo de duración de la resistencia al cloro es largo. Como resultado, se puede mantener un alto rechazo de sales y un elevado flujo de permeación durante un período de tiempo prolongado.
- 10 Mientras tanto, en la membrana de separación de tratamiento de agua de la presente invención, cuando la capa activa de poliamida se tiñe usando una solución acuosa del 0,5 % de rodamina B por Sigma Aldrich, se muestra al menos un patrón de la curva formada a través de la conexión de dos o más arcos en al menos una zona parcial de la capa activa de poliamida. En este caso, el término "arco" significa una curva que conecta dos puntos e incluye porciones de curva obtenida mediante la conexión de los dos puntos extremos y los dos puntos extremos. El arco
- 15 puede ser, por ejemplo, una curva circular cerrada tal como un círculo, una elipse, y similares; sin embargo, no se limita a ello. En este caso, la curva circular cerrada corresponde a la forma de una superficie inferior de una estructura formada mediante planarización después de gotear una gota y no tendrá que cumplir la definición matemática de un círculo (es decir, el conjunto de todos los puntos en un plano que están a una distancia dada desde el centro). El concepto de la curva circular cerrada debe entenderse que incluye de todos los tipos, tales como
- 20 una elipse, un semicírculo, un círculo distorsionado, o círculos cerrados irregulares. Además, las formas de las curvas circulares cerradas que forman el patrón de la curva pueden ser los mismos o diferentes.

Mientras tanto, el diámetro mayor de la curva circular cerrada se puede modificar según la distancia de goteo de las gotas, la concentración del haluro de acilo en la solución orgánica, y el volumen por gota goteada, y similares, y pueden no estar limitados específicamente. Sin embargo, el diámetro mayor preferentemente puede ser de

25 aproximadamente 5 mm a aproximadamente 100 mm cuando se consideran las propiedades físicas de la membrana de separación de tratamiento de agua, y más preferentemente puede ser de aproximadamente 15 mm a aproximadamente 35 mm.

Además, en general, la distancia entre los centros de las curvas circulares cerradas se obtiene de manera similar a la distancia de goteo de las gotas, y preferentemente es de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 50 mm, por

30 ejemplo, de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 30 mm, de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 30 mm, o de aproximadamente 20 mm a aproximadamente 40 mm. Mientras tanto, el centro de la curva circular cerrada significa el punto correspondiente a la posición goteada de la gota.

Además, en la presente invención, las curvas circulares cerradas pueden estar dispuestas de forma regular o irregular. En este caso, la disposición de las curvas circulares cerradas que forman el patrón de la curva se puede

35 modificar por la distancia de goteo de las gotas, y se puede formar un patrón de la curva que tiene una forma de patrón deseado controlando la distancia de goteo.

Mientras tanto, en la presente invención, el espesor del patrón de la curva preferentemente es de aproximadamente el 4 % a aproximadamente el 25 % del diámetro mayor de la curva circular cerrada. En este caso, el espesor del patrón de la curva significa el ancho de la línea media de la curva definida por la coloración. Cuando el diámetro

40 mayor y el espesor de la curva circular cerrada satisfacen el intervalo anterior, pueden obtenerse una alta rugosidad superficial y un comportamiento de purificación de agua.

Mientras tanto, el patrón de la curva se muestra en la zona crítica en la que el grado de poliamida de polimerización es bajo. Dado que el grado de polimerización en la zona crítica es bajo, la capa activa de poliamida se forma a una

45 estructura menos densa. Por lo tanto, se puede absorber una cantidad de colorante relativamente grande y la coloración en la zona crítica se puede llevar a cabo relativamente bien en comparación con la zona central en la que se forma la capa activa de poliamida a una estructura densa. Es decir, la presencia de la zona crítica que tiene un grado de polimerización particularmente bajo en la capa activa de poliamida de la membrana de tratamiento de agua de la presente invención se puede verificar por el patrón de coloración.

La forma del patrón de la curva puede ser diferente según el método de goteo y la distancia de goteo de las gotas. La FIG. 11 ilustra formas del patrón de la capa activa de poliamida de una membrana de separación de tratamiento

50 de agua fabricada por el método de goteo según la presente invención con una solución acuosa al 0,5 % de rodamina B.

La FIG. 11 (a) ilustra una forma del patrón obtenido cuando se gotean las gotas en la dirección DT y la dirección DM una a una mientras se mueve el soporte poroso en la dirección DM. En el patrón de la curva de la presente

55 invención, los dos puntos extremos de cada arco se pueden conectar a la parte curva de otro arco, como se ilustra

en la FIG. 11 (a). En este caso, preferentemente se disponen al menos dos arcos de manera convexa en la misma dirección (por ejemplo en una dirección descendente).

5 Mientras tanto, la FIG. 11 (b) ilustra una forma del patrón obtenido cuando se gotean las gotas en la dirección DT simultáneamente con una separación constante y goteando las gotas en la dirección DM una a una. Como se ilustra en la FIG. 11 (b), en el patrón de la curva de la presente invención, dos o más arcos están dispuestos en una fila, y los arcos adyacentes están conectados en sus puntos extremos. En este caso, los dos o más arcos preferentemente pueden estar dispuestos de forma convexa en la misma dirección (por ejemplo, en una dirección descendente). En la dirección vertical (es decir, la dirección DM) con respecto a la dirección dispuesta de los dos o más arcos (es decir, la dirección DT), los patrones de la curva se pueden formar repetidamente.

10 Además, cuando las gotas se gotean simultáneamente sobre toda el área de la membrana de separación de tratamiento de agua, el patrón puede no formarse en la zona central de la capa activa de poliamida; sin embargo, los patrones curvados pueden formarse solamente en los cuatro bordes más exteriores, a pesar de que no se ilustre. Más en particular, en este caso, se pueden formar dos patrones de la curva en la que dos o más arcos están dispuestos en una fila en la dirección DM, y arcos adyacentes están conectados en sus puntos extremos, y dos patrones de la curva en la que dos o más arcos están dispuestos en una fila en la dirección DT, y arcos adyacentes están conectados en sus puntos extremos.

15 Mientras tanto, la FIG. 12 es una imagen fotográfica tomada después de la coloración de una capa activa de poliamida fabricada por revestimiento por ranura de una solución orgánica de haluro de acilo en una capa de solución acuosa de amina, con una solución acuosa al 0,5 % de rodamina B. Como se ilustra en la FIG. 12, en la capa activa de poliamida fabricada por el método de la convención, no se muestra ningún patrón específico incluso después de colorarse utilizando la solución acuosa de rodamina B.

Mientras tanto, la membrana de separación de tratamiento de agua de la presente invención se puede utilizar en micro-filtración, ultra-filtración, nano-filtración, u ósmosis inversa, y se puede utilizar preferentemente en ósmosis inversa.

25 Además, en la presente invención se proporciona un módulo de tratamiento de agua que incluye al menos una membrana de separación de tratamiento de agua según la presente invención. Los tipos particulares del módulo de tratamiento de agua de la presente invención no están limitados específicamente, e incluyen un módulo de placa y marco, un módulo tubular, un módulo de hueco y la fibra, o un módulo en espiral. Además, el método de constitución y fabricación del módulo de tratamiento de agua de la presente invención no se limita específicamente para que solo incluya la membrana de separación de tratamiento de agua de la presente invención, y puede incluir sin limitación métodos comúnmente conocidos.

El módulo de tratamiento de agua de la presente invención se puede utilizar de manera útil en un aparato de tratamiento de agua tal como una pieza de equipo doméstico/industrial de purificación de agua, una pieza de equipo de tratamiento de aguas residuales, una pieza de equipo de tratamiento de agua fresca/agua de mar, y similares.

35 De aquí en adelante la presente invención se explicará en más detalle con referencia a realizaciones particulares.

Modo de la invención

Ejemplo 1

40 Se añadió el 18 % en peso del contenido sólido de polisulfona a una solución de N,N-dimetilformamida (DMF) y se disolvieron de 80 °C a 85 °C durante 12 horas o más para obtener una fase líquida homogénea. Esta solución se moldeó a un espesor de 45 µm a 50 µm en una tela no tejida que tiene un espesor de 95 µm a 100 µm para formar un soporte de polisulfona poroso.

45 El soporte de polisulfona poroso fabricado de este modo se sumergió en una solución acuosa que incluye el 2 % en peso de metafenilendiamina, el 1 % en peso de trietilamina y el 2,3 % en peso de ácido alcanforsulfónico durante 2 minutos y se sacó. El exceso de solución acuosa sobre el soporte se eliminó usando un rodillo de 25 psi (172 kPa), y el soporte se secó a temperatura ambiente durante 1 minuto.

50 A continuación, se goteó una solución orgánica que incluye el 0,1 % en volumen de cloruro de trimesoílo en un disolvente orgánico no polar (un compuesto alcano que tiene de 5 a 12 átomos de carbono), ISOL-C (n.º CAS, fabricado por SKC) sobre un soporte poroso en que se formó una capa de solución acuosa de amina en una cantidad de 100 ml por 1 m² del soporte poroso, mientras se mueve el soporte poroso a una velocidad lineal de 1 m/min. En este caso, el volumen de la solución orgánica por gota fue de 0,01 ml, las gotas se gotearon simultáneamente con una separación de 1 cm en la dirección de la anchura del soporte poroso, y la gota se goteó con un período de 1,7 veces/s en la dirección de movimiento. Después del goteo, se llevó a cabo el secado en un

horno a 60 °C durante 10 minutos para fabricar de una membrana de separación de tratamiento de agua.

Ejemplo 2

5 Se fabricó una membrana de separación de tratamiento de agua mediante la realización del mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto porque el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,05 ml, y el goteo de la gota se realizó con un período de 0,34 veces/s en la dirección de movimiento del soporte poroso.

Ejemplo 3

Se fabricó una membrana de separación de tratamiento de agua mediante la realización del mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto porque el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,1 ml, y el goteo de la gota se realizó con un período de 0,17 veces/s en la dirección de movimiento del soporte poroso.

10 **Ejemplo 4**

Se fabricó una membrana de separación de tratamiento de agua mediante la realización del mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto porque el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,2 ml, y el goteo de la gota se realizó con un período de 0,09 veces/s en la dirección de movimiento del soporte poroso.

Ejemplo 5

15 Se fabricó una membrana de separación de tratamiento de agua mediante la realización del mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1 excepto porque se gotearon 200 ml de la solución orgánica por 1 m² del soporte poroso, y el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,02 ml.

Ejemplo 6

20 Se fabricó una membrana de separación de tratamiento de agua mediante la realización del mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto porque se gotearon 200 ml de la solución orgánica por 1 m² del soporte poroso, y el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,1 ml.

Ejemplo 7

25 Se fabricó una membrana de separación de tratamiento de agua mediante la realización del mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 3 excepto porque se gotearon 200 ml de la solución orgánica por 1 m² del soporte poroso, y el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,2 ml.

Ejemplo 8

Se fabricó una membrana de separación de tratamiento de agua mediante la realización del mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 4, excepto porque se gotearon 200 ml de la solución orgánica por 1 m² del soporte poroso y el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,4 ml.

30 **Ejemplo 9**

Se fabricó una membrana de separación de tratamiento de agua mediante la realización del mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 3, excepto porque la velocidad de movimiento del soporte poroso en el que se formó una capa de solución acuosa de amina fue de 2 m/min, y se gotearon 200 ml de la solución orgánica por 1 m² del soporte poroso.

35 **Ejemplo 10**

Se fabricó una membrana de separación de tratamiento de agua mediante la realización del mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 4, excepto porque la velocidad de movimiento del soporte poroso en el que se formó una capa de solución acuosa de amina fue de 2 m/min, y se gotearon 200 ml de la solución orgánica por 1 m² del soporte poroso.

40 **Ejemplo 11**

Se añadió el 18 % en peso del contenido sólido de polisulfona a una solución de N,N-dimetilformamida (DMF) y se disolvieron de 80 °C a 85 °C durante 12 horas o más para obtener una fase líquida homogénea. Esta solución se moldeó a un espesor de 45 µm a 50 µm en una tela no tejida que tiene un espesor de 95 µm a 100 µm, para formar

un soporte de polisulfona poroso.

5 El soporte de polisulfona poroso fabricado de este modo se sumergió en una solución acuosa que incluye el 2 % en peso de metafenilendiamina, el 1 % en peso de trietilamina y el 2,3 % en peso de ácido alcanforsulfónico durante 2 minutos y se sacó. El exceso de solución acuosa sobre el soporte se eliminó usando un rodillo de 25 psi (172 kPa), y el soporte se secó a temperatura ambiente durante 1 minuto.

10 A continuación, se goteó una solución orgánica que incluye el 0,1 % en volumen de cloruro de trimesoílo en un disolvente orgánico no polar (un compuesto alcano que tiene de 5 a 12 átomos de carbono), ISOL-C (n.º CAS 64741-66-8, fabricado por SKC) simultáneamente a través de una boquilla de pulverización sobre un soporte poroso en el que se formó una capa de solución acuosa de amina para llevar a cabo una reacción de polimerización interfacial. En este caso, la solución orgánica se goteó en una cantidad de 250 ml por 1 m² de la superficie del soporte poroso, el volumen de la solución orgánica por gota fue de 0,005 ml, y el área de goteo fue de 10 cm x 10 cm. Después del goteo, se llevó a cabo el secado en un horno a 60 °C durante 10 minutos para fabricar una capa de revestimiento.

Ejemplo 12

15 Se realizó un experimento mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto porque el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,01 ml.

Ejemplo 13

Se realizó un experimento mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto porque el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,02 ml.

20 Ejemplo 14

Se realizó un experimento mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto porque el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,03 ml.

Ejemplo 15

25 Se realizó un experimento mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto porque el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,05 ml.

Ejemplo 16

Se realizó un experimento mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto porque el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,07 ml.

Ejemplo 17

30 Se realizó un experimento mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto porque el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,1 ml.

Ejemplo 18

Se realizó un experimento mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto porque el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 0,15 ml.

35 Ejemplo 19

Se realizó un experimento mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto porque el volumen de goteo de la solución orgánica por gota fue de 2,0 ml.

Ejemplo comparativo

40 Se añadió el 18 % en peso del contenido sólido de polisulfona a una solución de N,N-dimetilformamida (DMF) y se disolvió a una temperatura de 80 °C a 85 °C durante 12 horas o más para obtener una fase líquida homogénea. Esta solución se moldeó a un espesor de 45 µm a 50 µm en una tela no tejida que tiene un espesor de 95 µm a 100 µm, para formar un soporte de polisulfona poroso.

El soporte de polisulfona poroso fabricado de este modo se sumergió en una solución acuosa que incluye el 2 % en peso de metafenilendiamina, el 1 % en peso de trietilamina y el 2,3 % en peso de ácido alcanforsulfónico durante 2 minutos y se sacó. El exceso de solución acuosa sobre el soporte se eliminó usando un rodillo de 25 psi (172 kPa), y el soporte se secó a temperatura ambiente durante 1 minuto.

5 A continuación, una solución orgánica que incluye el 0,1 % en volumen de cloruro de trimesoilo en un disolvente orgánico no polar (un compuesto alcano que tiene de 5 a 12 átomos de carbono), ISOL-C (n.º CAS 64741-66-8, fabricado por SKC) se recubrió uniformemente sobre un soporte poroso en el que se formó una capa de solución acuosa de amina para llevar a cabo una reacción de polimerización interfacial. Después del revestimiento, se llevó a cabo el secado en un horno a 60 °C durante 10 minutos para fabricar una capa de revestimiento.

10 Experimento 1 - Evaluación del rendimiento de purificación de agua

El rechazo de sales inicial y el flujo de permeación inicial de membranas de ósmosis inversa fabricadas por los Ejemplos 1 a 19 y el Ejemplo comparativo se midieron bajo una presión de 800 psi (5,51 MPa). El rechazo de sales inicial y el flujo inicial de permeación se midieron a 25 °C mientras se suministraba una solución de cloruro sódico acuosa de 32.000 ppm a un caudal de 4500 ml/min. Un aparato de celda de membrana de ósmosis inversa utilizado para la evaluación de las membranas se equipó con una célula de permeación de tipo plano, una bomba de alta presión, un baño de almacenamiento y un dispositivo de refrigeración, y la estructura de la celda de permeación de tipo plano tenía una manera de flujo cruzado y un área de permeación efectiva de 28 cm². Después de instalar una membrana de ósmosis inversa lavada en la celda de permeación, se realizó una conducción preliminar suficiente durante aproximadamente 1 hora usando agua ultra pura, es decir, agua destilada terciaria para la estabilización del aparato para su evaluación. A continuación, el agua ultra pura se sustituyó por la solución de cloruro de sodio acuoso de 32.000 ppm, y el aparato se hizo funcionar durante 1 hora hasta que la presión y el flujo de permeación alcanzaron un estado estacionario. A continuación, se calculó el flujo midiendo la cantidad de agua permeada durante 10 minutos, y se calculó la concentración de sal analizando la concentración de una sal antes y después de la permeación usando un medidor de conductividad.

25 Los resultados medidos se ilustran en la siguiente Tabla 1.

[Tabla 1]

	Rechazo de sales inicial (%)	Flujo de permeación inicial (galones/pie ² · día)
Ejemplo 1	97,05	48,66
Ejemplo 2	99,65	40,23
Ejemplo 3	99,71	38,90
Ejemplo 4	99,66	36,84
Ejemplo 5	99,58	37,16
Ejemplo 6	99,51	36,09
Ejemplo 7	99,48	35,53
Ejemplo 8	99,47	35,47
Ejemplo 9	99,47	37,57
Ejemplo 10	99,23	40,51
Ejemplo 11	98,89	31,69
Ejemplo 12	99,00	31,92
Ejemplo 13	99,15	36,34
Ejemplo 14	99,29	41,64
Ejemplo 15	99,18	42,82
Ejemplo 16	99,16	40,55
Ejemplo 17	99,22	38,71
Ejemplo 18	98,74	36,45
Ejemplo 19	94,21	30,01

	Rechazo de sales inicial (%)	Flujo de permeación inicial (galones/pie ² · día)
Ejemplo comparativo	98,87	25,25

5 Como se ilustra en la Tabla 1 anterior, se encontró que las membranas de separación de tratamiento de agua de los Ejemplos 1 a 19 fabricadas por el método de goteo de la solución orgánica sobre el soporte poroso sobre el que se formó la capa de solución acuosa de amina, tenía un buen flujo de permeación y rechazo de sales en comparación con la fabricada en el Ejemplo comparativo a través del revestimiento uniforme. Dado que la gota cae libremente, la solución orgánica puede penetrar en la parte interior profunda del soporte, y se puede formar una capa de poliamida densa en el poro de la superficie del soporte, y la superficie de la capa de poliamida puede tener una gran área superficial específica activa.

Ejemplo experimental 2 - Evaluación de la resistencia al cloro con el tiempo

10 Se evaluaron las membranas de ósmosis inversa fabricadas en el Ejemplo 2, el Ejemplo 14 y el Ejemplo comparativo. El rechazo de sales inicial y el flujo de permeación inicial se midieron a 800 psi (5,51 MPa) utilizando una solución de mezcla acuosa de NaCl de 32.000 ppm y NaOCl de 2000 ppm. A continuación, se midieron el rechazo de sales y el flujo de permeación después de 6 horas y 12 horas. Los resultados medidos se ilustran en la siguiente Tabla 2.

15 [Tabla 2]

	Rechazo de sales (%)			Flujo de permeación ((galones/pie ² · día))		
	Justo después de la adición de NaOCl	Después de exponer a NaOCl durante 6 h	Después de exponer a NaOCl durante 12 h	Justo después de la adición de NaOCl	Después de exponer a NaOCl durante 6 h	Después de exponer a NaOCl durante 12 h
Ejemplo 2	99,65	99,49	99,38	40,23	40,85	41,07
Ejemplo 14	99,31	96,03	95,47	41,82	40,35	39,84
Ejemplo comparativo	98,85	94,31	76,39	25,38	25,08	24,15

20 Como se muestra en la Tabla 2 anterior, la disminución del rechazo de sales después de exponer a NaOCl durante 6 horas y 12 horas fue, respectivamente, del 4,59 % y el 22,7 % para el Ejemplo comparativo. Por el contrario, la disminución del rechazo de sales después de exponer a NaOCl durante 6 horas y 12 horas fue, respectivamente, del 0,16 % y el 0,27 % para el Ejemplo 2, y del 3,3 % y el 3,87 % para el Ejemplo 14. Es decir, la disminución de las propiedades de purificación del agua debido a la exposición al cloro de la membrana de separación de tratamiento de agua de la presente invención es muy pequeña en comparación con la del Ejemplo comparativo.

Ejemplo experimental 3 - Medición de la rugosidad superficial

25 Se fabricaron muestras que tienen membranas de separación de tratamiento de agua de 5 µm x 5 µm fabricadas por el Ejemplo 14, Ejemplo 15, Ejemplo 17 y el Ejemplo comparativo, y se realizó el análisis de la rugosidad para todo el tamaño de las muestras usando AFM (Digital instruments Nanoscope V MMAFM-8 Multimode) para medir el valor Ra. Los resultados medidos se ilustran en la siguiente Tabla 3.

[Tabla 3]

Muestra	Ra (nm)
Ejemplo 14	68,65
Ejemplo 15	69,40
Ejemplo 17	65,45
Ejemplo comparativo	38,65

A partir de los resultados de la Tabla 3, se encontró que el valor de la rugosidad media aritmética (Ra) de la membrana de separación de tratamiento de agua fabricada por el método de la presente invención es mayor que la de la membrana de separación de tratamiento de agua del Ejemplo comparativo.

Ejemplo experimental 4 - Análisis de datos de IR

5 Las membranas de tratamiento de agua fabricadas por el Ejemplo 2 y el Ejemplo comparativo se cortaron en el tamaño de 5 cm x 5 cm para formar muestras, y las muestras se trataron con ácido mediante la inmersión en una solución de HCl. A continuación, se midieron los datos de IR en la superficie de la muestra tratada por 5 mm de distancia de longitud y anchura usando un FTS7000 de Varian, que es un equipo de FT-IR ATR (Ge), y se calculó la relación de la altura de pico del doble enlace C=O de un grupo carboxilo con respecto a la altura de pico del doble enlace C=O combinado con un grupo amida. Se aseguraron el valor mínimo y el valor máximo de los valores calculados. Los resultados se ilustran en la siguiente Tabla 4.

[Tabla 4]

División	Valor mínimo	Valor máximo
Ejemplo 2	0,057	0,191
Ejemplo comparativo	0,1391	0,1575

15 Como se ilustra en la Tabla 4 anterior, el grado de polimerización del compuesto de amina y el compuesto de haluro de acilo es muy diferente según la posición de la capa activa de poliamida del Ejemplo 2. Por el contrario, se encontró que el grado de polimerización de la capa activa de poliamida del Ejemplo comparativo es relativamente uniforme en toda el área.

Explicación de los números de referencia

10: tanque de solución orgánica

20 20: medios de goteo

30: medios de movimiento

40: medios de secado

50: soporte poroso que incluye una capa de solución acuosa de amina formada sobre el mismo

130, 130a, 130b: compuesto de haluro de acilo

25 132: gotas de la solución orgánica

134: zona crítica

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua, comprendiendo el método:
la formación de una capa de solución acuosa de amina sobre un soporte poroso; y
la formación de una capa activa de poliamida al gotear una gota de una solución orgánica que comprende un compuesto de haluro de acilo en la capa de solución acuosa de amina,
5 en la que un volumen de la solución orgánica por gota es de 0,001 ml a 5 ml,
una cantidad de goteo de la solución orgánica por una unidad de superficie de 1 m² es de 50 ml a 500 ml,
una distancia de goteo (D) de la gota de la solución orgánica es de 1 mm a 50 mm medida por la distancia de disposición de un dispositivo de goteo de la gota,
- 10 en el que la capa activa de poliamida tiene zonas centrales y áreas críticas correspondientes a las zonas centrales y las zonas periféricas de las gotas formadas durante la planarización de las gotas, respectivamente, y
el grado de polimerización interfacial del compuesto de amina en las zonas centrales es mayor que el grado de polimerización interfacial con el compuesto de amina en las áreas críticas, y
el espesor de la capa activa de poliamida disminuye desde las zonas centrales a las áreas críticas.
- 15 2. El método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua de la reivindicación 1, en el que el goteo se lleva a cabo usando una pipeta de goteo, una jeringa o una boquilla de pulverización.
3. El método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua de la reivindicación 1, en el que la distancia de goteo de la gota de la solución orgánica es regular o irregular.
- 20 4. El método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua de la reivindicación 1, en el que las gotas de la solución orgánica se gotean simultáneamente o de una en una.
5. El método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua de la reivindicación 1, en el que las gotas de la solución orgánica se gotean de forma simultánea en una primera dirección, y se gotean de una en una en una segunda dirección que es perpendicular a la primera dirección.
- 25 6. El método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua de la reivindicación 1, en el que la formación de la capa activa de poliamida se realiza goteando las gotas de la solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo con un intervalo de tiempo constante sobre la capa de solución acuosa de amina mientras se mueve el soporte poroso.
7. El método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua de la reivindicación 6, en el que la formación de la capa de poliamida activa se lleva a cabo a fin de satisfacer siguiente Ecuación 1:
- 30
$$\text{Ecuación 1: } 0,25 R \leq v \times \Delta t \leq 0,75 R$$
- en la que v es una velocidad de movimiento del soporte poroso, Δt es el período de goteo de la gota de la solución orgánica goteada en una dirección de movimiento del soporte poroso y R es
un diámetro mayor de una superficie inferior de la gota de la solución orgánica después de completar la planarización.
- 35 8. El método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua de la reivindicación 7, en el que el Δt es de 1/60 segundos a 1,5 segundos.
9. El método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua de la reivindicación 6, en el que la formación de la capa de poliamida activa comprende:
gotear las gotas de la solución orgánica con un intervalo de tiempo constante en una dirección de movimiento (dirección DM) del soporte poroso y gotear las gotas de la solución orgánica simultáneamente en la dirección de anchura (dirección DT) del soporte poroso.
- 40

10. El método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua de la reivindicación 9, en el que la distancia de goteo (D) de las gotas de la solución orgánica goteada en la dirección DT del soporte poroso satisface siguiente Ecuación 2:

$$\text{Ecuación 2: } R' \leq D \leq 3/16 (R^2h)$$

5 donde R' es un diámetro mayor de una gota justo antes de alcanzar la capa de solución acuosa de amina, D es la distancia de goteo de las gotas goteadas en la dirección DT, R es el diámetro mayor de una gota de una solución orgánica después de completar la planarización y h es la altura de una gota de una solución orgánica después de completar la planarización.

10 11. El método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua de la reivindicación 6, en el que la formación de la capa de poliamida activa comprende:

gotear las gotas de la solución orgánica en un intervalo constante de tiempo en la dirección de movimiento (dirección DM) del soporte poroso y la dirección de anchura (dirección DT) del soporte poroso,

15 en el que un intervalo de tiempo de goteo de las gotas de la solución orgánica goteada en la dirección DT del soporte poroso es más corto que el intervalo de tiempo de goteo de las gotas de la solución orgánica goteada en la dirección DM del soporte poroso.

12. El método de fabricación de una membrana de separación de tratamiento de agua de la reivindicación 11, en el que el período de goteo de las gotas de la solución orgánica goteada en la dirección DT del soporte poroso es de 0,5 veces a 0,8 veces el período de goteo de las gotas de la solución orgánica goteada en la dirección DM del soporte poroso.

20 13. Una membrana de separación de tratamiento de agua que comprende una capa activa de poliamida sobre un soporte poroso,
 en la que la capa activa de poliamida se forma al gotear gotas de una solución orgánica que comprende un compuesto de haluro de acilo en una capa de solución acuosa de amina, y
 la rugosidad media aritmética (Ra) de una superficie de la capa activa de poliamida es de 60 nm a 100 nm,
 25 en la que la membrana se obtiene mediante el proceso de la reivindicación 1,
 la capa activa de poliamida tiene zonas centrales y áreas críticas correspondientes a las zonas centrales y las zonas periféricas de las gotas formadas durante la planarización de las gotas, respectivamente, y el grado de polimerización interfacial del compuesto de amina en las zonas centrales es mayor que el grado de polimerización interfacial con el compuesto de amina en las áreas críticas, y
 30 el espesor de la capa activa de poliamida disminuye desde la zona central a las áreas críticas periféricas.

14. Un módulo de tratamiento de agua que comprende al menos una membrana de separación de tratamiento de agua de la reivindicación 13.

15. Un aparato de tratamiento de agua que comprende al menos un módulo de tratamiento de agua de la reivindicación 14.

35

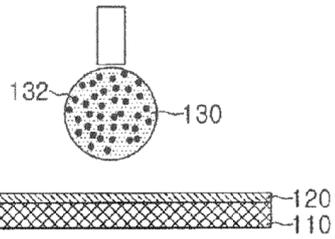


FIG. 1A

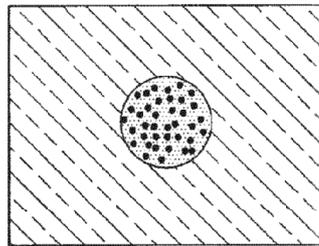


FIG. 1B

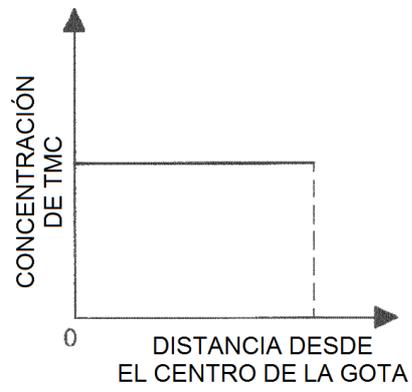


FIG. 1C

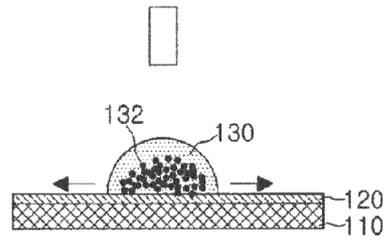


FIG. 2A

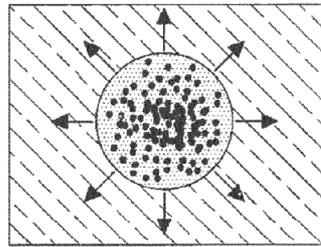


FIG. 2B

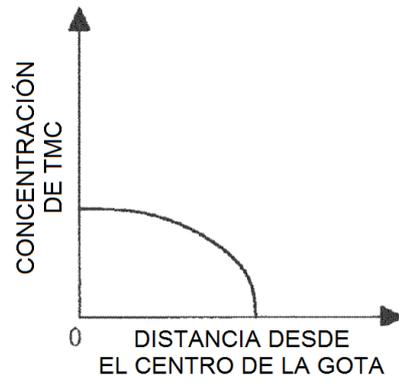


FIG. 2C

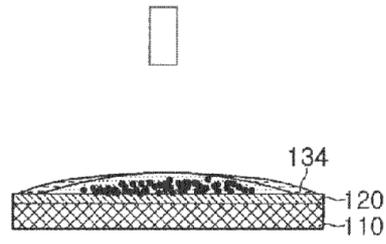


FIG. 3A

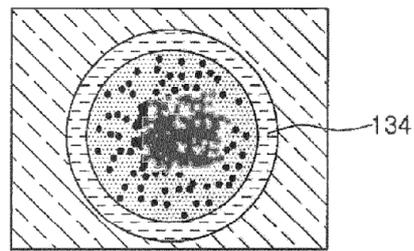


FIG. 3B

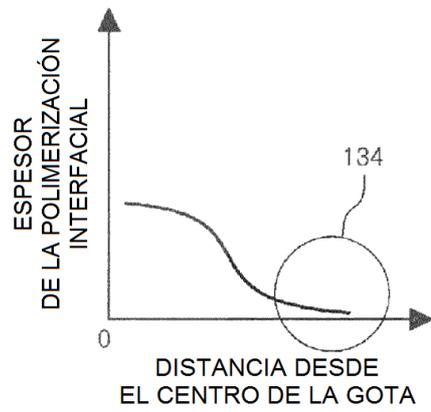


FIG. 3C

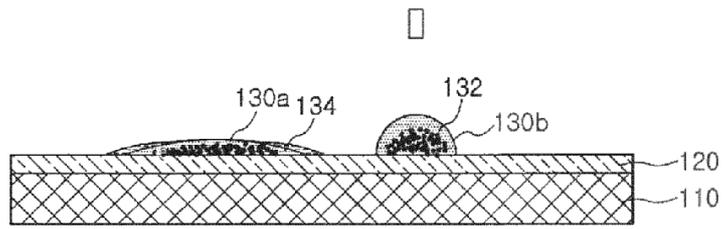


FIG. 4A

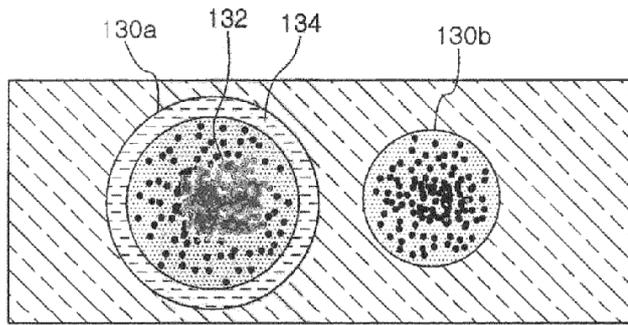


FIG. 4B

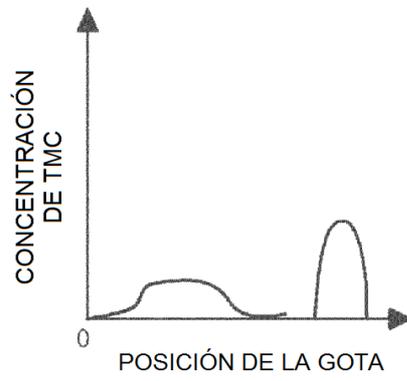


FIG. 4C

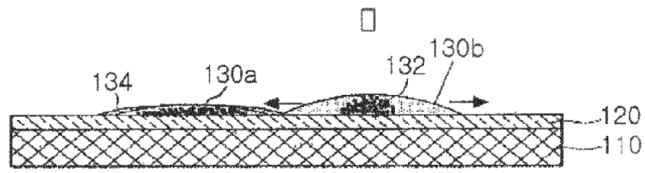


FIG. 5A

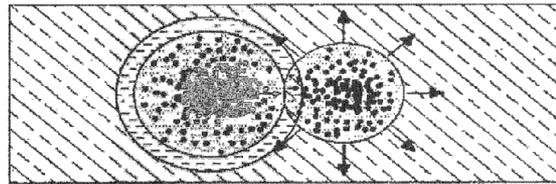


FIG. 5B

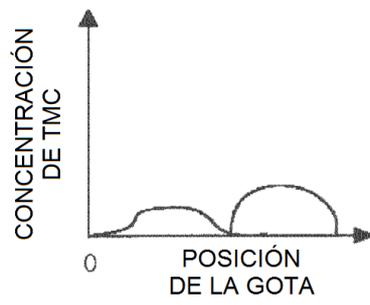


FIG. 5C

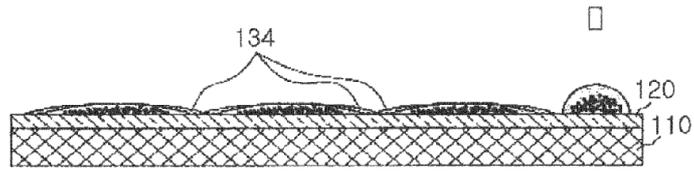


FIG. 6A

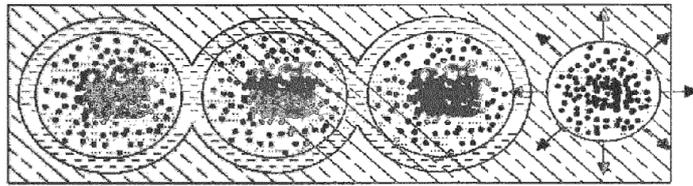


FIG. 6B

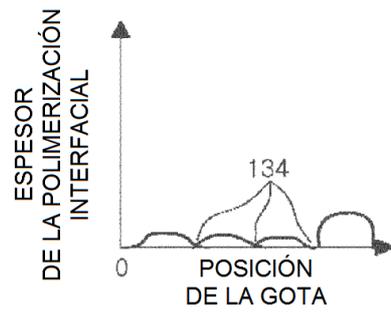


FIG. 6C

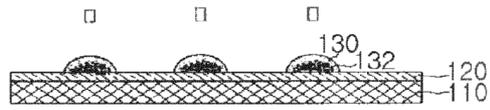


FIG. 7A

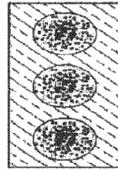


FIG. 7B

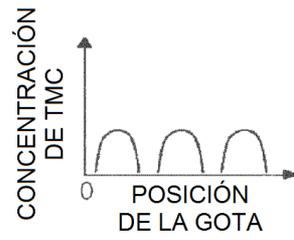


FIG. 7C

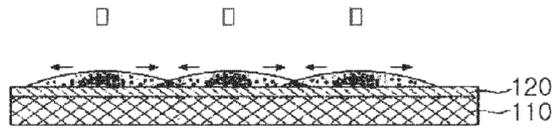


FIG. 8A

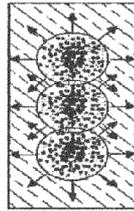


FIG. 8B

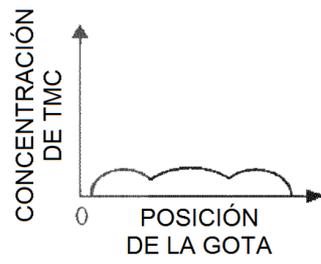


FIG. 8C

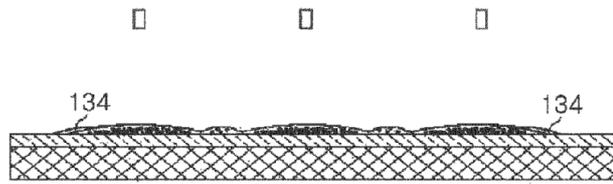


FIG. 9A

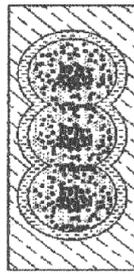


FIG. 9B

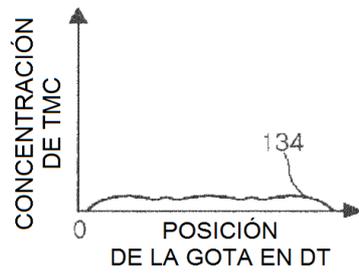


FIG. 9C

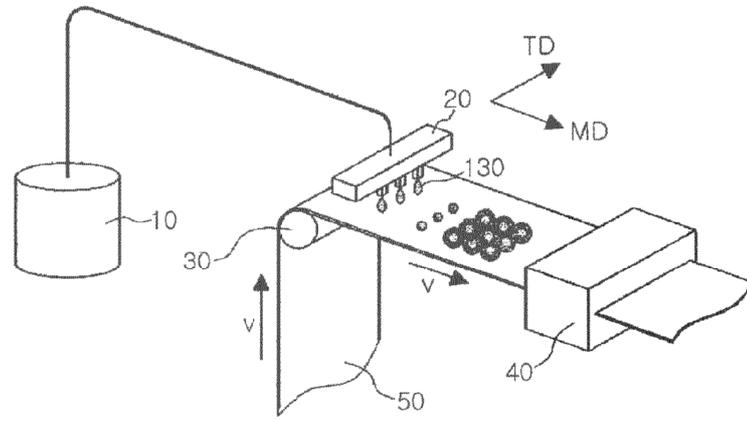


FIG. 10

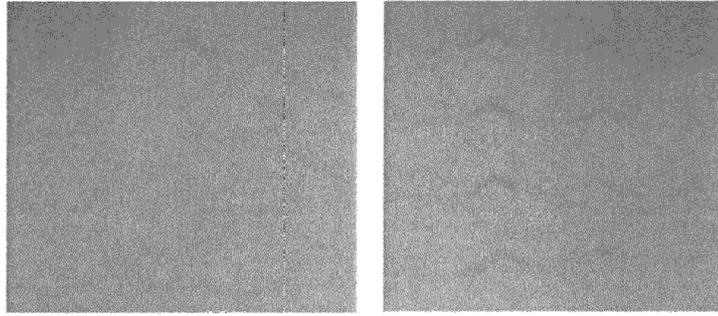


FIG. 11A

FIG. 11B

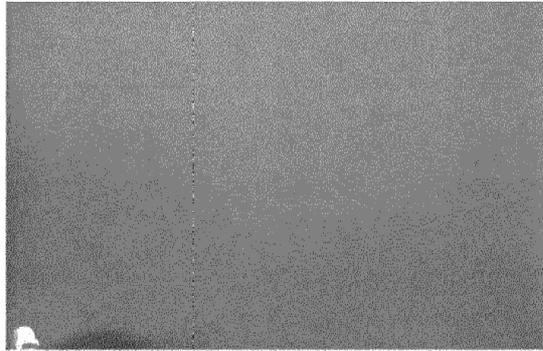


FIG. 12