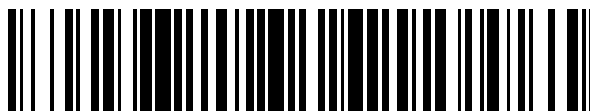


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 326**

51 Int. Cl.:

B01D 69/12 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
C02F 1/76 (2006.01)
C02F 103/08 (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/KR2013/010643**
87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14081232**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2013 E 13843066 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2759333**

54 Título: **Membrana de separación para tratamiento de agua de alto flujo con resistencia superior al cloro**

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:
20.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 690 326 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 para tratamiento de agua de alto flujo con resistencia superior al cloro

[Campo técnico]

5 La presente invención se refiere a una membrana de separación para tratamiento de agua, fabricada al dejar caer gotitas de una solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo sobre una capa acuosa de solución de amina formada sobre un soporte poroso.

[Técnica antecedente]

10 El movimiento de un disolvente entre dos soluciones separadas por una membrana semipermeable, desde una solución que tiene una concentración menor de un soluto a otra solución que tiene una mayor concentración de un soluto, se conoce como ósmosis. La presión aplicada a la solución que tiene la concentración más alta del soluto por el movimiento de la solución se conoce como presión osmótica. Cuando se aplica un nivel de presión externa, superior a la presión osmótica, el disolvente puede pasar de la solución que tiene la mayor concentración del soluto a la solución que tiene la menor concentración del soluto. Este fenómeno se conoce como ósmosis reversa. Al utilizar el principio de la ósmosis reversa, diversas sales y materiales orgánicos pueden separarse mediante la membrana semipermeable
15 mediante el uso de un gradiente de presión como fuerza motriz. Una membrana de separación para tratamiento de agua se utiliza para separar materiales a nivel molecular, eliminar sales de agua salina y agua de mar, y proporcionar agua para usos domésticos, comerciales e industriales mediante el uso del fenómeno de ósmosis reversa.

20 La función más importante requerida para la membrana de tratamiento de agua incluye la exposición del alto nivel de rechazo de sal con respecto a la membrana de separación y el mantenimiento del alto flujo de permeación de un disolvente a una presión relativamente baja. Para lograr las condiciones descritas anteriormente, se ha sugerido una membrana que tiene un buen rendimiento de rechazo de sal manteniendo un alto flujo de permeación, formando una película delgada de una capa de poliamida activa para eliminar sales sobre un soporte poroso para mantener la resistencia mecánica de la membrana de separación (Patente de los Estados Unidos 4,277,344). Más particularmente, la membrana de separación para tratamiento de agua se fabrica formando un soporte diminuto y poroso formando una
25 capa de polisulfona sobre un textil no tejido, impregnando el soporte diminuto y poroso con una solución acuosa de m-fenilendiamina (mPD) para formar una capa acuosa de solución de amina e impregnación del soporte diminuto y poroso con una solución orgánica que incluye cloruro de trimesoilo (TMC) de modo que la mPD entra en contacto con el TMC para permitir la polimerización interfases y formar una capa de poliamida. De acuerdo con el método descrito anteriormente, en el momento en que un disolvente polar, agua y una solución orgánica no polar entran en contacto, la polimerización de mPD y TMC ocurre solo en la interfase entre ellos. Por lo tanto, se puede formar una capa activa de poliamida muy delgada.

35 Sin embargo, dado que la membrana de separación para tratamiento de agua sugerida anteriormente tiene un grado decreciente rápido de resistencia al cloro con el tiempo, el período de reemplazo de la membrana es corto. Para retardar el grado decreciente de resistencia al cloro de la membrana de separación para tratamiento de agua, se ha sugerido un método para aumentar un área superficial específica de una capa activa. La Publicación de Patente Japonesa No Examinada No. Hei 10-337454 describe un método para aumentar el área superficial específica de la capa de recubrimiento de una membrana de separación para tratamiento de agua formando una capa activa e impregnando la capa activa con una solución ácida para formar gofrado o rugosidades sobre la capa de recubrimiento. La Publicación de Patente no Examinada Coreana No. 1998-0068304 describe un método para aumentar la rugosidad
40 superficial mediante el tratamiento posterior de una capa de material compuesto de ósmosis reversa con un ácido fuerte.

45 Sin embargo, como se describe en la Publicación de Patente Japonesa No Examinada No. Hei 10-337454, en el caso de impregnar una membrana de separación que incluye la capa activa en la solución ácida, la superficie de la membrana de separación puede presentar una carga aniónica y un material contaminante que exhibe una carga catiónica puede unirse a la membrana de separación, disminuyendo así la transmitancia de la membrana de separación. Por lo tanto, es necesario un proceso de postratamiento separado para recubrir la superficie del separador con un polímero eléctricamente neutro.

50 Además, de acuerdo con el método divulgado en la Publicación de Patente No Examinada Coreana No. 1998-0068304, una capa compuesta de poliamida se trata con ácido para superar los defectos relacionados con la generación de la carga aniónica en la superficie de la membrana de separación y aumentar la rugosidad superficial. Luego, la superficie se recubre en segundo lugar con una solución acuosa de amina y un compuesto de haluro. Por lo tanto, también es necesario un proceso de postratamiento por separado.

Los documentos WO2013085657 y US2001050252 describen membranas de poliamida obtenidas pulverizando la solución de cloruro de acilo sobre la capa de solución de amina formada sobre el soporte.

55 [Divulgación]

[Problema técnico]

Un aspecto de la presente invención proporciona una membrana de separación para tratamiento de agua que tiene un área superficial específica alta y una duración de tiempo mejorada de resistencia al cloro, y mantiene un alto grado de rechazo de sal y flujo de alta permeabilidad sin un proceso de postratamiento separado, y un método de fabricación de la misma.

5 [Solución técnica]

La invención proporciona una membrana de separación para tratamiento de agua como se define en la reivindicación 1.

[Efectos Ventajosos]

10 La membrana de separación para tratamiento de agua según la presente invención tiene una gran rugosidad superficial y tiene una larga duración de resistencia al cloro, pudiéndose mantener el alto grado de rechazo de sal y el alto flujo de permeación durante un período de tiempo prolongado.

[Descripción de los dibujos]

La FIG. 1 proporciona diagramas que ilustran el estado de una gotita cuando una gotita de una solución orgánica comienza a caer;

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

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

20 Las FIGURAS 4 a 6 proporcionan diagramas que ilustran los cambios en los estados de gotitas caídas cuando las gotitas de una solución orgánica caen en un intervalo;

Las FIGURAS 7 a 9 proporcionan diagramas que ilustran los cambios en los estados de gotitas caídas en una dirección de anchura cuando cae simultáneamente una pluralidad de las gotitas de una solución orgánica;

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

25 La FIG. 11 ilustra imágenes fotográficas tomadas después de teñir una membrana de separación para tratamiento de agua según la presente invención con una solución acuosa al 0.5% de Rodamina B; y

La FIG. 12 ilustra una imagen fotográfica tomada después de teñir una membrana de separación para tratamiento de agua fabricada mediante un método de recubrimiento de barra común con una solución acuosa al 0.5% de Rodamina B.

30 [Mejor Modo]

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

35 Los inventores de la presente invención encontraron que un método convencional para mejorar la rugosidad superficial de una membrana de separación mediante la impregnación de la membrana de separación en una solución ácida requiere un proceso de postratamiento separado, tal como un recubrimiento secundario. Los inventores estudiaron para resolver el defecto y encontraron que se podía obtener una membrana de separación para tratamiento de agua que tenía una rugosidad superficial deseada sin llevar a cabo un proceso posterior al tratamiento formando una capa acuosa de solución de amina sobre un soporte poroso y dejando caer gotitas de una solución orgánica de un haluro de acilo en la capa de solución de amina acuosa.

40 Más particularmente, el método se usa para fabricar una membrana de separación para tratamiento de agua que incluye formar una capa de solución de amina acuosa sobre un soporte poroso; y formar una capa activa de poliamida al dejar caer las gotitas de una solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo en la capa de solución de amina acuosa.

De acuerdo con el método de fabricación de una membrana de separación para tratamiento de agua, se forma primero una capa de solución de amina acuosa sobre un soporte poroso.

45 En este caso, los soportes bien conocidos de una membrana de separación para tratamiento de agua en esta técnica se pueden usar como soporte poroso sin limitación. Por ejemplo, se puede usar un soporte obtenido recubriendo 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, polieterétercetona, polipropileno, polimetilpenteno, cloruro de polimetilo y fluoruro de polivinilideno, sin embargo, no se limita a esto. Entre los materiales, 50 la polisulfona es particularmente preferible.

- Entre tanto, la solución de amina acuosa se obtiene disolviendo un compuesto de amina en un disolvente polar. El compuesto de amina puede incluir cualquier compuesto de amina usado para la fabricación de una membrana de separación para tratamiento de agua sin limitación, 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 la misma; N,N-dimetil-1,3-fenilendiamina, xilendiamina, bencidina, un derivado de bencidina o una mezcla de los mismos. El disolvente de la solución acuosa de amina es preferiblemente un disolvente polar tal como agua, y se puede añadir adicionalmente un aditivo tal como trietilamina y ácido canforsulfónico en la solución acuosa de amina según lo requiera la ocasión.
- Entre tanto, la formación de la capa acuosa de solución de amina sobre el soporte poroso puede incluir poner en contacto el soporte poroso con una solución acuosa de amina y eliminar una cantidad excesiva de la solución acuosa de amina.
- En este caso, el 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 recubrimiento, un método de inmersión, un método de caída, y similares, sin limitación específica.
- Luego, la eliminación de la cantidad excesiva de la solución de amina acuosa se lleva a cabo para formar una capa activa de poliamida más uniformemente, y se puede llevar a cabo usando un método bien conocido en este campo tal como un método que usa una esponja, una cuchilla de aire, soplado con gas nitrógeno, secado natural o rodillo de compresión, sin limitación específica.
- Cuando se forma una capa acuosa de solución de amina en el soporte poroso a través del proceso descrito anteriormente, se forma una capa activa de poliamida dejando caer gotitas de una solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo en la capa acuosa de solución de amina.
- 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 está limitada a esto.
- Entre tanto, el disolvente de la solución orgánica puede ser un disolvente no polar y puede ser, por ejemplo, una solución de un compuesto de alcano que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, pero no se limita a estos.
- Entre tanto, la formación de la capa activa de poliamida incluye un método para dejar caer gotitas de una solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo en una capa de solución de amina acuosa para aumentar el área superficial específica de la capa activa de poliamida formada por polimerización en la interfase.
- En general, se forma una capa activa de poliamida a través de un método de inmersión de un soporte poroso que incluye una capa de solución de amina acuosa 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 deposita como recubrimiento uniformemente sobre la capa de solución de amina acuosa. Luego, la solución orgánica de haluro de acilo y la capa de solución de amina acuosa forman un flujo laminar, y se lleva a cabo una reacción de polimerización en una interfase 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, dado que la capa activa de poliamida plana tiene un área superficial activa específica 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 reemplazo es rápido.
- Por el contrario, cuando las gotitas de la solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo se dejan caer sobre la capa de solución de amina acuosa, se puede formar una interfase irregular cuando se compara con el caso utilizando un método tal como inmersión o recubrimiento debido a las propiedades de un método de caída. Como resultado, se puede formar una capa activa de poliamida que tiene una rugosidad superficial relativamente grande y un área superficial específica.
- En las FIGURAS 1 a 3, se ilustran los cambios en los estados de una gotita al dejar caer la gotita de una solución orgánica sobre una capa acuosa de solución de amina. Más particularmente, la FIG. 1 proporciona diagramas que ilustran el estado de una gotita cuando la gotita de una solución orgánica comienza a caer desde una boquilla, la FIG. 2 proporciona diagramas que ilustran el estado de una gotita inmediatamente después de que la gotita de una solución orgánica alcanza una capa acuosa de solución de amina, y la FIG. 3 proporciona diagramas que ilustran el estado de una gotita después de completar la reacción de polimerización en la interfase 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 gotita o el grosor de la polimerización en la interfase en una gotita.
- De aquí en adelante, el estado de la superficie de una capa activa de poliamida formada por un método de caída se explicará con más detalle con referencia a las FIGURAS 1 a 3.

En primer lugar, al comienzo de la caída de una gotita desde una boquilla, los compuestos 132 de haluro de acilo se dispersan en una gotita 130 de manera relativamente uniforme (véase a FIG. 1). La gotita 130 que incluye compuestos 132 de haluro de acilo se vierte desde la boquilla sobre una capa 120 de solución acuosa de amina. Cuando la gotita 130 alcanza la capa 120 de solución acuosa de amina, la gotita se extiende en todas las direcciones sobre la superficie de la capa de solución acuosa de amina que va a ser aplanada (Véase la FIGURA 2). En este caso, puesto que la velocidad de movimiento de un solvente orgánico es más rápida que el soluto, es decir, el compuesto de haluro de acilo, relativamente más compuesto de haluro puede estar presente en la porción central, y la concentración de los compuestos de haluro puede reducirse relativamente en la porción periférica instantáneamente. Entre tanto, dado que la reacción polimérica en la interfase del compuesto de amina y el compuesto de haluro de acilo es muy rápida, la reacción de polimerización en la interfase se completa principalmente antes de que la concentración del compuesto de haluro de acilo en la gotita alcance el reequilibrio. Por lo tanto, la polimerización en la interfase se realiza principalmente en la porción central, y rara vez se realiza en porciones periféricas. Como se describió anteriormente, cuando la solución orgánica entra en contacto con la capa de solución de amina acuosa mediante el método de caída, la polimerización en la interfase del compuesto de amina y el compuesto de haluro de acilo se puede realizar principalmente en la porción central, y raramente se puede realizar en las porciones periféricas de la gotita, es decir, a través del aplanamiento de la gotita, pueden formarse una porción central en donde el grado de polimerización en la interfase del compuesto de amina y el compuesto de haluro de acilo es alto, y un área 134 (a la que se hará referencia como área crítica a continuación) en donde el grado de polimerización en la interfase del compuesto de amina y el compuesto de haluro de acilo es bajo (véanse las FIGURAS 3 (a) y (b)). Como resultado, el espesor de la polimerización en la interfase, es decir, el grosor de una capa activa de poliamida, puede disminuir desde la porción central a la porción periférica de la gotita, como se ilustra En la FIG. 3 (c).

Como se describió anteriormente, cuando se usa el método de dejar caer la gotita de una solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo en una capa de solución de amina acuosa, el espesor de una capa activa de poliamida puede ser diferente según la distancia desde el centro de la gotita. Por lo tanto, la diferencia en la rugosidad superficial de la capa activa de poliamida puede aumentar y, por lo tanto, el área superficial específica de la misma puede aumentar. Cuando el área superficial específica de la capa activa de poliamida es grande, la anchura de la resistencia al cloro de una membrana de separación para tratamiento de agua puede disminuir, y la función de eliminación de sal de la membrana de separación para tratamiento de agua puede mantenerse durante un período de tiempo prolongado. Por lo tanto, el período de sustitución de la membrana de tratamiento de agua puede aumentar cuando se compara con una membrana plana de separación para tratamiento de agua que tiene un área superficial específica pequeña. Además, cuando se compara con un método para aumentar la rugosidad superficial mediante un tratamiento con ácido, el grado de formación de una carga aniónica superficial es pequeño, y no es necesario un proceso de postratamiento separado, como un recubrimiento secundario.

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

Entre tanto, puede determinarse que la cantidad de la solución orgánica que cae sobre la capa de solución de amina acuosa está en un rango tal que la solución orgánica puede aplanarse mientras que de forma natural cubre la superficie de la capa de solución de amina acuosa después de caer, y la superficie de la capa activa puede no estar aplanada. En particular, la cantidad de goteo de la solución orgánica es de 50 ml a 500 ml por 1 m² de un área unitaria de, y puede ser preferiblemente de 100 ml a 400 ml.

Además, el volumen de la solución orgánica por gotita es de 0.001 ml a 5 ml, preferiblemente de 0.005 ml a 5 ml, y más preferiblemente es de 0.01 ml a 1 ml. En el caso de que el volumen de la solución orgánica por gotita sea menor a 0.001 ml, la capa activa de poliamida puede no formarse en toda la superficie de la membrana de separación, y en el caso de que el volumen de la solución orgánica por gotita exceda 5 ml, la capa activa de poliamida puede estar aplanada, y el área superficial específica de la membrana de separación puede disminuir.

Entre tanto, la distancia de caída de las gotitas de la solución orgánica no está específicamente limitada, y las gotitas de la solución orgánica pueden caer a una distancia regular, o a una distancia irregular. Además, la distancia de caída de las gotitas de la solución orgánica puede ser diferente o igual según la dirección de caída. Por ejemplo, la distancia de caída puede ser igual o diferente en una dirección de anchura o en la dirección de altura de la membrana de separación para tratamiento de agua. Alternativamente, las gotitas pueden caer a una distancia regular en una dirección, y con una distancia irregular en otra dirección.

Cuando las gotitas de la solución orgánica se dejan caer a una distancia regular, la distancia de caída puede ser de 1 mm a 50 mm, y puede ser más preferiblemente de 5 mm a 30 mm. Cuando la distancia de caída está en el rango numérico, se puede obtener una capa activa de poliamida que tenga una buena rugosidad superficial.

Además, las gotitas de la solución orgánica se pueden dejar caer sobre la capa de solución de amina acuosa de forma simultánea o una por una en un intervalo. Alternativamente, las gotitas de la solución orgánica pueden caer simultáneamente en una primera dirección, mientras se dejan caer una por una en un intervalo en una segunda dirección, que es perpendicular a la primera dirección.

Las FIG. 4 a 6 proporcionan diagramas que ilustran los cambios en los estados de las gotitas cuando las gotitas de una solución orgánica se dejan caer en un intervalo, y las FIG. 7 a 9 proporcionan diagramas que ilustran los cambios en los estados de las gotitas cuando cae simultáneamente una pluralidad de las gotitas de una solución orgánica.

5 Con referencia a las FIG. 4 a 6 primero, se explicarán los cambios en los estados de las gotitas cuando se eliminen las gotitas una a una. La FIG. 4 proporciona diagramas que ilustran el estado en donde se cae una primera gotita con la capa acuosa de solución de amina y, después de un cierto tiempo, una segunda gotita apenas llega a la capa acuosa de solución de amina. La FIG. 5 proporciona diagramas que ilustran el estado durante el aplanamiento, y la FIG. 6 proporciona diagramas que ilustran el estado de la superficie 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 gotita o el grosor de la polimerización en la interfase en una gotita.

10 En el caso de que las gotitas de una solución orgánica caigan sobre la capa 120 de solución acuosa de amina en un intervalo, una gotita 130a dejada caer (se hará referencia como "la primera gotita" por conveniencia) es un estado de completar la polimerización en la interfase con la capa acuosa de solución de amina cuando una gotita 130b cayó más tarde (se hará referencia a ella como "la segunda gotita" por conveniencia) llega a la capa 120 de solución acuosa de amina (véase La FIG. 4). En este caso, la primera gotita 130a en donde se completa la reacción de polimerización en la interfase incluye una porción central en donde el grado de polimerización en la interfase es alto y un área 134 crítica en donde el grado de polimerización en la interfase es bajo, como se ilustra En la FIG. 3. Entre tanto, la segunda gotita 130b comienza a extenderse y aplanarse después de alcanzar la capa 120 de solución acuosa de amina, y se forma un área solapante con la primera gotita 130a caída durante la dispersión y aplanamiento (véase La FIG. 5). Sin embargo, el área de solapamiento está en un estado en donde la reacción con la capa de solución de amina acuosa es completada por la primera gotita 130a caída por adelantado, o un estado en donde se forma el área crítica y cubre la capa de solución de amina acuosa. De este modo, aunque el compuesto de haluro de acilo incluido en la segunda gotita se introduce en el área de solapamiento, la polimerización en la interfase raramente ocurre. Por lo tanto, el área 134 crítica se forma en el área de superposición entre la primera gotita y la segunda gotita, como se ilustra En la FIG. 6 (b), y el espesor de una capa activa de poliamida en esta parte puede ser relativamente pequeño (véase La FIG. 6). En el caso de que las gotitas de la solución orgánica caigan en un intervalo como se describió anteriormente, el espesor de la capa de polimerización en la interfase puede tener un gradiente como se ilustra En la FIG. 6 (c). Como resultado, se obtienen una rugosidad superficial relativamente alta y un área superficial específica alta. Además, dado que la capa activa de poliamida se forma raramente en el área crítica, puede obtenerse el efecto del aumento del flujo de permeación.

15 La caída de las gotitas una por una como se describió anteriormente se puede llevar a cabo dejando caer las gotitas de la solución orgánica a un intervalo mientras se mueve un soporte poroso que incluye una capa acuosa de solución de amina formada sobre el mismo. En este caso, el método de fabricación de una membrana de separación para tratamiento de agua de la presente invención puede incluir formar una capa activa de poliamida dejando caer gotitas de una solución orgánica que incluye un compuesto de haluro de acilo en un intervalo en la capa de solución de amina acuosa, mientras se mueve un soporte poroso durante la formación de la capa activa de poliamida.

20 Cuando se dejan caer las gotitas mientras se mueve el soporte poroso como se describió anteriormente, pueden generarse defectos de ampliación excesiva del área en donde no se produce la polimerización en la interfase, de acuerdo con el período de caída de las gotitas en la dirección de movimiento (dirección MD) del soporte poroso y la velocidad de movimiento del soporte poroso, deteriorando así el rechazo de sal o aumentando excesivamente el espesor de la capa activa de poliamida para deteriorar el flujo de permeación. Por lo tanto, se requiere que el área de formación o el espesor de la capa activa de poliamida se controle controlando apropiadamente la velocidad de movimiento del soporte poroso y el período de caída de las gotitas en la dirección MD. La velocidad de movimiento del soporte poroso y el período de caída de las gotitas en la dirección MD pueden controlarse adecuadamente considerando el volumen de la gotita, las propiedades de dispersión de la gotita, las propiedades físicas de la membrana de separación para tratamiento de agua que se formará, y similares, y preferiblemente, se pueden controlar en un rango que satisfaga la siguiente Ecuación 1.

$$\text{Ecuación 1: } 0.25R \leq v \times \Delta t \leq 0.75R$$

25 donde, v es la velocidad de movimiento del soporte poroso, Δt es el período de caída de la gotita de la solución orgánica caída en la dirección MD del soporte poroso, y R es la longitud de la cuerda más largo entre las cuerdas que pasan por el centro de la superficie inferior de la gotita aplanada, es decir, el diámetro principal de la superficie inferior de la gotita de la solución orgánica después de completar el aplanamiento.

30 En este caso, el producto de la velocidad de movimiento v del soporte poroso y el período de caída Δt en la dirección MD significa la distancia de movimiento del soporte poroso durante el tiempo de Δt , y la distancia es la distancia de caída entre las gotitas caídas en un intervalo. Es decir, de acuerdo con la ecuación 1 anterior, la distancia entre las gotitas es de 0.25 a 0.75 veces el diámetro principal de la superficie inferior de la gotita después de completar el aplanamiento. Según el estudio de los presentes inventores, cuando la distancia entre las gotitas en la dirección MD

satisface el intervalo descrito anteriormente, todas las propiedades del área superficial específica, la rugosidad superficial, el flujo de permeación y el rechazo de sal eran buenos. Entre tanto, cuando se considera la productividad, Δt es preferiblemente de 1/60 segundos a 1.5 segundos.

5 Entre tanto, cuando caen las gotitas mientras se mueve el soporte poroso, las gotitas de la solución orgánica en la dirección de la anchura (dirección TD) del soporte poroso pueden caer con un intervalo de tiempo constante así como la dirección MD del soporte poroso. En este caso, el intervalo de tiempo (es decir, un período de caída) de las gotitas caídas en la dirección TD puede variar de acuerdo con el número de gotitas o el volumen de las gotitas caídas en la dirección TD. Sin embargo, cuando se considera la productividad, el período de caída de las gotitas de la solución orgánica caída en la dirección TD del soporte poroso puede ser preferiblemente más corto que el período de caída de las gotitas de la solución orgánica caída en la dirección MD del soporte poroso. Más particularmente, el período de caída en la dirección TD puede ser de 0.5 veces a 0.8 veces el período de caída en la dirección MD.

10 A continuación, haciendo referencia a las FIGURAS 7 a 9, se explicarán los cambios en los estados de las gotitas al dejar caer las gotitas simultáneamente. Particularmente, la FIG. 7 proporciona diagramas que ilustran el estado de las gotitas inmediatamente después de que las gotitas de la solución orgánica alcanzan una capa activa de poliamida, la FIG. 8 ilustra diagramas para mostrar el proceso de aplanamiento de las gotitas de la solución orgánica, y la FIG. 9 proporciona diagramas que ilustran el estado de las gotitas después de completar el aplanamiento y la reacción de polimerización en la interfase. 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 gotitas o el espesor de polimerización en la interfase en las gotitas.

15 Como se ilustra en las FIGURAS 7 a 9, se pueden formar porciones solapantes durante la dispersión de las gotitas caídas simultáneamente en todas las direcciones. En las partes solapantes, están presentes todos los compuestos de haluro de acilo incluidos en dos gotitas, y la concentración del compuesto de haluro de acilo es relativamente más alta que una porción periférica que no se solapa (véase La FIG. 8 (b)). Por lo tanto, la reacción de polimerización en la interfase se puede realizar activamente en la porción de superposición de las gotitas así como en la parte central de la gotita. Como resultado, puede formarse una capa activa de poliamida que tiene un gradiente de espesor como se ilustra En la FIG. 8 (c). Es decir, el área crítica se forma en la porción más externa de las gotitas caídas simultáneamente, y el área crítica no se forma en la parte de superposición de las gotitas, diferente de las gotitas caídas una a una. De este modo, se puede formar una capa activa de poliamida relativamente más densa a partir de las gotitas caídas una por una cuando se compara con las gotitas caídas en un intervalo, y se puede realizar un rechazo de sal relativamente alto. Sin embargo, el incremento de la rugosidad de la superficie puede estar relativamente deteriorado si se compara con el método de caída de una en una.

20 Como se describió anteriormente, cada uno de los métodos de caída simultáneamente, y el método de caída una por una tiene sus respectivos méritos, y se puede usar un método apropiado de acuerdo con el uso o las propiedades físicas requeridas de la membrana de tratamiento de agua. Por ejemplo, una membrana de separación para tratamiento de agua fabricada mediante el método de caída simultánea en toda el área puede usarse cuando se requiere un alto rechazo de sal, y una membrana de separación para tratamiento de agua fabricada por el método de gotita una por una puede usarse cuando se requiere resistencia al cloro.

25 Alternativamente, en vista de la productividad, las propiedades de flujo de permeación y el rechazo de sal de la membrana de separación para tratamiento de agua, la caída simultánea y la caída de una en una pueden realizarse juntas. Es decir, la caída puede realizarse una por una en una dirección, por ejemplo, en la dirección MD, y la caída en otra dirección, por ejemplo, en la dirección TD, puede realizarse simultáneamente durante la fabricación de la membrana de separación para tratamiento de agua. Más particularmente, la formación de la capa activa de poliamida de la presente invención puede realizarse dejando caer las gotitas de la solución orgánica caída en la dirección MD del soporte poroso con un intervalo de tiempo constante y dejando caer las gotitas de la solución orgánica caída en TD dirección del soporte poroso al mismo tiempo.

30 En este caso, la caída de las gotitas de la solución orgánica caída en la dirección MD puede satisfacer preferiblemente la Ecuación 1 anterior, y la distancia de caída (D) de las gotitas de la solución orgánica caída en la dirección TD puede preferiblemente satisfacer la siguiente Ecuación 2.

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

35 En la Ecuación 2, R' es el diámetro principal de una gotita inmediatamente antes de alcanzar la capa de solución de amina acuosa, D es la distancia de caída de las gotitas caídas en la anchura, R es el diámetro principal de una gotita de una solución orgánica después de completar el aplanamiento, y h es la altura de una gotita de una solución orgánica después de completar el aplanamiento.

40 Cuando "el diámetro principal" significa la longitud de la cuerda más larga entre las cuerdas que pasan por el centro de una gotita, la distancia de caída (D) de las gotitas puede medirse por la distancia de disposición de un dispositivo de caída de la gotita, una pipeta, una boquilla, y similares de goteo. Particularmente, la distancia de caída (D) de las gotitas 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 para tratamiento de agua. Como se ilustra En la FIG. 10, el método de fabricación de una membrana de separación para tratamiento de agua según la presente invención se puede realizar usando un aparato que incluye un tanque 10 de almacenamiento de solución orgánica para almacenar una solución orgánica, un dispositivo 20 de caída de gotitas para dejar caer gotitas de una solución orgánica en una capa de solución de amina acuosa, un dispositivo 30 móvil para mover un soporte 50 poroso sobre el que se forma la capa acuosa de solución de amina, y un dispositivo 40 de secado. En este caso, el dispositivo 20 de caída de gotitas se fabrica preferiblemente para dejar caer una pluralidad de gotitas en la dirección TD del soporte poroso simultáneamente.

La capa activa de poliamida de la membrana de separación para tratamiento de agua de la presente invención fabricada mediante el método de caída descrito anteriormente incluye una porción central en donde el grado de polimerización de interfase de un compuesto de amina formado durante el aplanamiento de gotitas caídas es alto y un área crítica en donde el grado de polimerización de la interfase con el compuesto de amina es bajo. En este caso, la parte central y el área crítica pueden tener diferentes espesores de polimerización debido a la diferencia del grado de polimerización de la interfase. Como resultado, puede obtenerse una capa activa que tiene una mayor rugosidad superficial cuando se compara con una membrana de separación para tratamiento de agua basada en poliamida común que tiene un grado similar de polimerización de interfase en toda el área de una capa activa de poliamida. Más particularmente, la membrana de separación para tratamiento de agua de la presente invención tiene la alta rugosidad media aritmética (R_a) 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 sal. En este caso, la rugosidad media aritmética (R_a) puede medirse utilizando, por ejemplo, AFM (Digital instruments Nanoscope V MMAFM-8 Multimode).

Entre 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 para tratamiento de agua según la presente invención. Primero, la superficie de la capa activa de poliamida se trató con ácido usando una solución de HCl para reemplazar todos los grupos $-COCl$ presentes en la capa activa de poliamida con grupos $-COOH$. Luego, los datos de IR de la superficie de la capa activa de poliamida tratada con ácido se midieron usando un espectrómetro de infrarrojo con transformadas de Fourier. Utilizando los datos de IR medidos, se midió la relación de la altura del pico del doble enlace $C=O$ de un grupo carboxilo ($-COOH$) con respecto a la altura del pico del doble enlace $C=O$ combinada con un grupo amida ($-CONH-$).

En el experimento, se usó un FTS-7000 de Varian, una pieza de equipo ATR (Ge) FT-IR, como espectrómetro infrarrojo con transformadas de Fourier. El pico del doble enlace $C=O$ combinado con el grupo amida apareció cerca de 1663 cm^{-1} , y el pico del doble enlace $C=O$ del grupo carboxilo apareció cerca de 1709 cm^{-1} .

A partir de los resultados experimentales, la relación del valor máximo con respecto al valor mínimo de la relación de la altura del pico del doble enlace $C=O$ del grupo carboxilo con respecto a la altura del pico del doble enlace $C=O$ combinado con el grupo amida era de aproximadamente 1.2 a aproximadamente 4, y era preferiblemente de aproximadamente 1.5 a aproximadamente 4.

Entre tanto, la relación del valor máximo con respecto al valor mínimo de la relación de la altura del pico del doble enlace $C=O$ del grupo carboxilo con respecto a la altura del pico del doble enlace $C=O$ combinado con el grupo amida se puede calcular preferiblemente utilizando los datos IR medidos para el área de al menos $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$, por ejemplo, para el 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, el espacio medido de los datos IR es preferiblemente 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 altura.

Más particularmente, en la membrana de separación para tratamiento de agua de la presente invención, la porción central en donde el grado de polimerización de interfase con el compuesto de amina es alto y el área crítica en donde el grado de polimerización de interfase con el compuesto de amina es bajo cuando las gotitas caídas sobre la capa activa de poliamida están aplanadas, como se describió anteriormente. Dado que la relación del grupo amida formado por la polimerización en la interfase en el área crítica es baja, la relación de la altura máxima del doble enlace $C=O$ del grupo carboxilo con respecto a la altura del pico del doble enlace $C=O$ combinado con el grupo de amida es alto. Además, dado que la relación del grupo amida en la porción central es relativamente alta, la relación de la altura del pico del doble enlace $C=O$ del grupo carboxilo con respecto a la altura del pico del doble enlace $C=O$ combinado con el grupo amida es bajo. Por ejemplo, en la membrana de separación para tratamiento con agua de la presente invención, la relación de la altura del pico del doble enlace $C=O$ del grupo carboxilo con respecto a la altura del pico del doble enlace $C=O$ combinada con el grupo amida se muestra en el área crítica (es decir, el valor máximo) puede ser de aproximadamente 0.17 a aproximadamente 0.19, y la relación de la altura del pico del doble enlace $C=O$ del grupo carboxilo con respecto a la altura del pico de $C=O$ el doble enlace combinado con el grupo amida mostrado en la parte central (es decir, el valor mínimo) puede ser de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 0.07.

Por el contrario, en la membrana de separación para tratamiento de agua convencional en donde se forma una capa activa de poliamida recubriendo una solución orgánica de haluro de acilo en una capa de solución de amina acuosa o sumergiéndola en la solución orgánica, la relación del valor máximo con respecto a el valor mínimo de la relación de la altura del pico del doble enlace $C=O$ del grupo carboxilo con respecto a la altura del pico del doble enlace $C=O$

combinado con el grupo amida en el grupo activo de poliamida fue muy baja. Más particularmente, en la membrana de separación para tratamiento de agua convencional, la relación de la altura del pico del doble enlace C=O del grupo carboxilo con respecto a la altura del pico del doble enlace C=O combinada con el grupo amida fue relativamente uniforme en toda el área y de 0.13 a 0.16. Además, la relación del valor máximo con respecto al valor mínimo de la relación de la altura del pico del doble enlace C=O del grupo carboxilo con respecto a la altura del pico del doble enlace C=O combinado con la amida el grupo era aproximadamente 1.13.

Como se describió 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 el área superficial 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 sal y un alto flujo de permeación durante un período de tiempo prolongado.

Entre tanto, en la membrana de separación para tratamiento de agua de la presente invención, cuando la capa activa de poliamida se tiñe usando una solución acuosa de Rodamina B al 0.5% por Sigma Aldrich, se muestra al menos un patrón de curva formado mediante la conexión de dos o más arcos en al menos un área 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 obtenidas al conectar ambos puntos extremos y ambos puntos finales. El arco puede ser, por ejemplo, una curva circular cerrada tal como un círculo, una elipse y similares, sin embargo, no está limitado a esto. En este caso, la curva circular cerrada corresponde a la forma de una superficie inferior de una estructura formada mediante aplanamiento después de dejar caer una gotita y no necesita satisfacer la definición matemática de un círculo (es decir, el conjunto de todos los puntos de un plano que están a una distancia dada del centro). El concepto de la curva circular cerrada debe entenderse con la inclusión de todo tipo, como una elipse, un semicírculo, un círculo distorsionado o círculos cerrados desiguales. Además, las formas de las curvas circulares cerradas que forman el patrón de curva pueden ser iguales o diferentes.

Entre tanto, el diámetro principal de la curva circular cerrada puede cambiarse de acuerdo con la distancia de caída de las gotitas, la concentración del haluro de acilo en la solución orgánica y el volumen por gotita caída, y similares, y puede no estar específicamente limitado. Sin embargo, el diámetro principal puede ser preferiblemente de aproximadamente 5 mm a aproximadamente 100 mm cuando se consideran las propiedades físicas de la membrana de separación para tratamiento de agua, y puede ser más preferiblemente de aproximadamente 15 mm a aproximadamente 35 mm.

Además, la distancia entre los centros de las curvas circulares cerradas se obtiene de forma similar a la distancia de caída de las gotitas, y es de 1 mm a 50 mm, por 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. Entre tanto, el centro de la curva circular cerrada significa el punto correspondiente a la posición de caída de la gotita.

Además, en la presente invención, las curvas circulares cerradas pueden disponerse regular o irregularmente. En este caso, la disposición de las curvas circulares cerradas que forman el patrón de curva puede cambiarse por la distancia de caída de las gotitas, y se puede formar un patrón de curva que tiene una forma de patrón deseada controlando la distancia de caída.

Entre tanto, en la presente invención, el grosor del patrón de curva es preferiblemente de aproximadamente 4% a aproximadamente 25% del diámetro principal de la curva circular cerrada. En este caso, el grosor del patrón de curva significa la anchura de línea media de la curva definida por la tinción. Cuando el diámetro principal y el grosor de la curva circular cerrada satisfacen el rango anterior, se puede obtener una alta rugosidad superficial y un rendimiento de purificación del agua.

Entre tanto, el patrón de curva se muestra en el área crítica en donde el grado de polimerización de la poliamida es bajo. Dado que el grado de polimerización en el área crítica es bajo, la capa activa de poliamida se conforma a una estructura menos densa. Por lo tanto, se puede absorber una cantidad relativamente grande del tinte y la tintura en el área crítica se puede realizar relativamente bien cuando se compara con la porción central en donde la capa activa de poliamida se conforma a una estructura densa. Es decir, la presencia del área crítica que tiene un grado de polimerización particularmente bajo en la capa activa de poliamida de la membrana de tratamiento con agua de la presente invención se puede verificar mediante el patrón teñido.

La forma del patrón de curva puede ser diferente según el método de caída y la distancia de caída de las gotitas. La FIG. 11 ilustra formas de patrón de la capa activa de poliamida de una membrana de separación para tratamiento de agua fabricada mediante el método de caída de acuerdo con la presente invención con una solución acuosa al 0.5% de Rodamina B.

La FIG. 11 (a) ilustra una forma de patrón obtenida al dejar caer las gotitas en la dirección TD y la dirección MD una a una mientras se mueve el soporte poroso en la dirección MD. En el patrón de curva de la presente invención, ambos extremos de cada arco pueden estar conectados a la porción curva de otro arco, como se ilustra En la FIG. 11 (a). En este caso, al menos dos arcos están dispuestos preferiblemente de forma convexa en la misma dirección (por ejemplo, en una dirección hacia abajo).

Entre tanto, la FIG. 11 (b) ilustra una forma de patrón obtenida al dejar caer las gotitas en la dirección TD simultáneamente con un espacio constante y dejar caer las gotitas en la dirección MD una por una. Como se ilustra En la FIG. 11 (b), en el patrón de 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 pueden estar
5 dispuestos preferiblemente de forma convexa en la misma dirección (por ejemplo, en una dirección hacia abajo). En la dirección vertical (es decir, la dirección MD) con respecto a la dirección dispuesta de los dos o más arcos (es decir, la dirección TD), los patrones de curva pueden formarse repetidamente.

Además, cuando las gotitas se dejan caer simultáneamente sobre toda el área de la membrana de separación para tratamiento de agua, el patrón puede no formarse en la parte central de la capa activa de poliamida; sin embargo, los
10 patrones curvos pueden formarse solo en los cuatro bordes exteriores, aunque no se ilustren. Más particularmente, en este caso, pueden formarse dos patrones de curva en los que dos o más arcos están dispuestos en una fila en la dirección MD, y los arcos adyacentes están conectados en sus puntos extremos, y dos patrones de curva en los que dos o más arcos están dispuestos en una fila en la dirección TD, y los arcos adyacentes están conectados en los puntos finales de la misma.

Entre tanto, la FIG. 12 es una imagen fotográfica tomada después de la tinción de una capa activa de poliamida fabricada mediante recubrimiento por ranura de una solución orgánica de haluro de acilo en una capa de solución de amina acuosa, con una solución acuosa al 0.5% de Rodamina B. Como se ilustra En la FIG. 12, en la capa activa de poliamida fabricada mediante el método convencional, no se muestra ningún patrón específico incluso después de teñir usando la solución acuosa de Rodamina B.

Entre tanto, la membrana de separación para tratamiento de agua de la presente invención se puede usar en microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis reversa, y se puede usar preferiblemente en ósmosis reversa.

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

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

En lo sucesivo, la presente invención se explicará con más detalle haciendo referencia a realizaciones particulares.

[Modo de invención]

Ejemplo 1

Se añadió 18% en peso del contenido sólido de polisulfona a una solución de N,N-dimetilformamida (DMF) y se disolvió a entre 80°C y 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 sobre una tela no tejida que tenía un espesor de 95 μm a 100 μm para formar un soporte de polisulfona porosa.

El soporte de polisulfona porosa así fabricado se sumergió en una solución acuosa que incluía 2% en peso de metafenilendiamina, 1% en peso de trietilamina y 2.3% en peso de ácido canforsulfónico durante 2 minutos y se extrajo. Se eliminó a solución acuosa en exceso sobre el soporte usando un rodillo de 1.7 bar (25 psi), y el soporte se secó a temperatura ambiente durante 1 minuto.

Luego, se dejó caer una solución orgánica que incluye 0.1% en volumen de cloruro de trimesoilo en un disolvente orgánico no polar (un compuesto de alcano que tiene de 5 a 12 átomos de carbono), ISOL-C (No. CAS 64741-66-8, fabricado por SKC), sobre un soporte poroso sobre el que se formó una capa acuosa de solución de amina con la cantidad de 100 ml por 1 m² del soporte poroso, a la vez que se movía el soporte poroso con velocidad lineal de 1 m/min. En este caso, el volumen de la solución orgánica por gotita fue de 0.01 ml, las gotitas se dejaron caer simultáneamente con el espacio de 1 cm en la dirección de la anchura del soporte poroso, y la gotita se dejó caer con el período de 1.7 veces/segundo en la dirección de movimiento. Después de la caída, el secado se realizó en un horno a 60°C durante 10 minutos para fabricar una membrana de separación para tratamiento de agua.

Ejemplo 2

Se fabricó una membrana de separación para tratamiento de agua realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.05 ml, y la caída de la gotita se realizó con el período de 0.34 veces/seg en la dirección de movimiento del soporte poroso.

Ejemplo 3

Se fabricó una membrana de separación para tratamiento de agua realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.1 ml, y la caída de la gotita se realizó con el período de 0.17 veces/seg en la dirección de movimiento del soporte poroso.

5 **Ejemplo 4**

Se fabricó una membrana de separación para tratamiento de agua realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.2 ml, y la caída de la gotita se realizó con el período de 0.09 veces/seg en la dirección de movimiento del soporte poroso.

Ejemplo 5

- 10 Se fabricó una membrana de separación para tratamiento de agua realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que se dejaron caer 200 ml de la solución orgánica por 1 m² del soporte poroso, y el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.02 ml.

Ejemplo 6

- 15 Se fabricó una membrana de separación para tratamiento de agua realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto que se dejaron caer 200 ml de la solución orgánica por 1 m² del soporte poroso, y el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.1 ml.

Ejemplo 7

- 20 Se fabricó una membrana de separación para tratamiento de agua realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 3, excepto que se dejaron caer 200 ml de la solución orgánica por 1 m² del soporte poroso, y el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.2 ml.

Ejemplo 8

Se fabricó una membrana de separación para tratamiento de agua realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 4, excepto que se dejaron caer 200 ml de la solución orgánica por 1 m² del soporte poroso, y el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.4 ml.

25 **Ejemplo 9**

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

Ejemplo 10

- 30 Se fabricó una membrana de separación para tratamiento de agua realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 4, excepto que la velocidad de movimiento del soporte poroso sobre el que se formó una capa acuosa de solución de amina fue de 2 m/min y se dejaron caer 200 ml de la solución orgánica por 1 m² del soporte poroso.

Ejemplo 11

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

- 40 El soporte de polisulfona porosa así fabricado se sumergió en una solución acuosa que incluía 2% en peso de metafenilendiamina, 1% en peso de trietilamina y 2.3% en peso de ácido canforsulfónico durante 2 minutos y se extrajo. Se eliminó la solución acuosa en exceso sobre el soporte usando un rodillo de 1.7 bar (25 psi), y el soporte se secó a temperatura ambiente durante 1 minuto.

- 45 Luego, se dejó caer una solución orgánica que incluye 0.1% en volumen de cloruro de trimesoilo en un disolvente orgánico no polar (un compuesto de alcano que tiene de 5 a 12 átomos de carbono), ISOL-C (No. CAS 64741-66-8, fabricado por SKC) simultáneamente a través de una boquilla de pulverización sobre un soporte poroso sobre el que se formó una capa acuosa de solución de amina para realizar una reacción de polimerización en la interfase. En este caso, la solución orgánica se dejó caer con la cantidad de 250 ml por 1 m² del área superficial del soporte poroso, el volumen de la solución orgánica por gotita fue de 0.005 ml, y el área de caída fue de 10 cm x 10 cm. Después de la caída, el secado se realizó en un horno a 60°C durante 10 minutos para fabricar una capa de recubrimiento.

Ejemplo 12

Se realizó un experimento por el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto que el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.01 ml.

Ejemplo 13

5 Se realizó un experimento por el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto que el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.02 ml.

Ejemplo 14

Se realizó un experimento por el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto que el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.03 ml.

Ejemplo 15

10 Se realizó un experimento por el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto que el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.05 ml.

Ejemplo 16

Se realizó un experimento por el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto que el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.07 ml.

15 **Ejemplo 17**

Se realizó un experimento por el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto que el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.1 ml.

Ejemplo 18

20 Se realizó un experimento por el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto que el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 0.15 ml.

Ejemplo 19

Se realizó un experimento por el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 11, excepto que el volumen de caída de la solución orgánica por gotita fue de 2.0 ml.

Ejemplo Comparativo

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

30 El soporte de polisulfona porosa así fabricado se sumergió en una solución acuosa que incluía 2% en peso de metafenilendiamina, 1% en peso de trietilamina y 2.3% en peso de ácido canforsulfónico durante 2 minutos y se extrajo. Se eliminó la solución acuosa en exceso sobre el soporte usando un rodillo de 1.7 bar (25 psi), y el soporte se secó a temperatura ambiente durante 1 minuto.

35 Luego, una solución orgánica que incluye 0.1% en volumen de cloruro de trimesoilo en un disolvente orgánico no polar (un compuesto de alcano que tiene de 5 a 12 átomos de carbono), ISOL-C (No. de CAS 64741-66-8, fabricado por SKC), fue uniformemente depositada como recubrimiento sobre un soporte poroso sobre el que se formó una capa acuosa de solución de amina para realizar una reacción de polimerización en la interfase. Después del recubrimiento, el secado se realizó en un horno a 60°C durante 10 minutos para fabricar una capa de recubrimiento.

Experimento 1 - Evaluación del rendimiento de purificación de agua

40 El rechazo de sal inicial y el flujo de permeación inicial de las membranas de ósmosis reversa fabricadas por los Ejemplos 1 a 19 y el Ejemplo Comparativo se midieron bajo la presión de 55 bar (800 psi). El rechazo de sal inicial y el flujo de permeación inicial se midieron a 25°C mientras se suministraba una solución acuosa de cloruro de sodio de 32000 ppm a la velocidad de flujo de 4500 mL/min. Un aparato de celda de membrana de ósmosis reversa utilizado para la evaluación de las membranas estaba equipado con una celda de permeación de tipo plano, una bomba de alta presión, un baño de almacenamiento y un dispositivo de enfriamiento, y la estructura de la celda de permeación de tipo plano tenía un flujo cruzado y un área de penetración efectiva de 28 cm². Después de instalar una membrana de ósmosis reversa lavada en la celda de permeación, se realizó una conducción preliminar de manera suficiente durante aproximadamente 1 hora usando agua ultrapura, es decir, agua destilada terciaria para la estabilización del aparato para la evaluación. Luego, el agua ultrapura se reemplazó con la solución acuosa de cloruro de sodio de 32000 ppm, y el aparato se hizo funcionar durante 1 hora hasta que la presión y el flujo de permeación alcanzaron un estado de papelería. Luego, el flujo se calculó midiendo la cantidad de agua impregnada durante 10 minutos, y la concentración

ES 2 690 326 T3

de sal se calculó analizando la concentración de sal antes y después de la permeación usando un medidor de conductividad.

Los resultados medidos se ilustran en la siguiente Tabla 1.

[Tabla 1]

	Rechazo inicial de sal (%)	Flujo de permeación inicial (galón/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
Ejemplo Comparativo	98.87	25.25

5

Como se ilustra en la Tabla 1 anterior, se encontraría que las membranas de separación de tratamiento de agua de los Ejemplos 1 a 19 fabricadas mediante el método de caída de la solución orgánica sobre el soporte poroso sobre el

que se formó la capa de solución de amina acuosa, tenían buen flujo de permeación y rechazo de sal cuando se comparan con la fabricada en el Ejemplo Comparativo a través del recubrimiento uniforme. Dado que la gotita cae libre, la solución orgánica puede penetrar en la parte interna profunda del soporte, y puede formarse 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.

5

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

Se evaluaron las membranas de ósmosis reversa fabricadas en el Ejemplo 2, el Ejemplo 14 y el Ejemplo Comparativo. El rechazo de sal inicial y el flujo de permeación inicial se midieron a 55 bar (800 psi) usando una solución de mezcla acuosa de NaCl de 32000 ppm y NaOCl de 2000 ppm. Luego, el rechazo de sal y el flujo de permeación se midieron después de 6 horas y 12 horas. Los resultados medidos se ilustran en la siguiente Tabla 2.

10

[Tabla 2]

	Rechazo de sal (%)			Flujo de permeación ((galón/pie ² ·día))		
	Justo después de agregar NaOCl	Después de exponer a NaOCl durante 6 horas	Después de exponer a NaOCl durante 12 horas	Justo después de agregar NaOCl	Después de exponer a NaOCl durante 6 horas	Después de exponer a NaOCl durante 12 horas
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

Como se muestra en la Tabla 2 anterior, la disminución del rechazo de sal después de exponer a NaOCl durante 6 horas y 12 horas fue, respectivamente, del 4.59% y del 22.7% para el Ejemplo Comparativo. Por el contrario, la disminución del rechazo de sal después de exponer a NaOCl durante 6 horas y 12 horas fue, respectivamente, 0.16% y 0.27% para el Ejemplo 2, y 3.3% y 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 para tratamiento de agua de la presente invención es muy pequeña cuando se compara con las del Ejemplo Comparativo.

15

20 Ejemplo Experimental 3: - Medición de la rugosidad superficial

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

25

[Tabla 3]

Espécimen	Ra (nm)
Ejemplo 14	68.65
Ejemplo 15	69.40
Ejemplo 17	65.45

Espécimen	Ra (nm)
Ejemplo Comparativo	38.65

De los resultados de la Tabla 3, se deduce que el valor aritmético de la rugosidad media (Ra) de la membrana de separación para tratamiento de agua de la presente invención es mayor que el de la membrana de separación para tratamiento de agua del Ejemplo Comparativo.

5 Ejemplo Experimental 4: análisis de datos IR

10 Las membranas de tratamiento con agua fabricadas por el Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo se cortaron en un tamaño de 5 cm x 5 cm para formar especímenes, y los especímenes se trataron con ácido sumergiéndolos en una solución de HCl. Luego, se midieron los datos de IR en la superficie del espécimen tratado en una distancia de 5 mm de largo y ancho utilizando un FTS7000 de Varian, que es un equipo ATR (Ge) FT-IR, y se calculó la relación de la altura máxima del doble enlace C=O de un grupo carboxilo con respecto a la altura del pico del doble enlace C=O combinado con un grupo amida. El valor mínimo y el valor máximo de los valores calculados fueron asegurados. 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 ampliamente diferente según la posición de la capa activa de poliamida del Ejemplo 2. Por el contrario, se encontraría 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]

20 10: tanque de solución orgánica

20: medios de caída

30: medios de movimiento

40: medios de secado

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

25 130, 130a, 130b: un compuesto de haluro de acilo

132: una gotita de la solución orgánica

134: área crítica

REIVINDICACIONES

1. Una membrana de separación para tratamiento de agua que comprende:
una capa activa de poliamida formada sobre un soporte poroso;
5 en donde la formación de la capa activa de poliamida consiste en dejar caer gotitas de una solución orgánica incluyendo un compuesto de haluro de acilo en una capa de solución de amina acuosa formada en el soporte poroso, caracterizado porque la capa activa de poliamida tiene porciones centrales y áreas críticas correspondientes a las porciones centrales y porciones periféricas de las gotitas formadas durante el aplanamiento de las gotitas, respectivamente, donde el grado de polimerización de la interfase con un compuesto de amina en las porciones centrales es mayor que el grado de polimerización en interfase con el compuesto de amina en las áreas críticas, el espesor de una capa activa de poliamida disminuye desde las porciones centrales hasta las áreas críticas,
10 en donde se forma al menos un patrón de curva formado por la conexión de dos o más arcos en las áreas críticas de la capa activa de poliamida cuando la capa activa de poliamida se tiñe usando un 0,5% de solución acuosa de Rodamina B,
15 en donde el arco es una porción de una curva circular cerrada y la distancia entre los centros de las curvas circulares cerradas es de 1 mm a 50 mm.
2. La membrana de separación para tratamiento de agua de la reivindicación 1, en donde el patrón de curva tiene una forma obtenida al conectar ambos extremos de cada arco con porciones de curva respectivas de otros arcos.
3. La membrana de separación para tratamiento de agua de la reivindicación 1, en donde el patrón de curva tiene una forma obtenida disponiendo los dos o más arcos en una fila, y conectando puntos extremos de los arcos para conectar arcos adyacentes.
20
4. La membrana de separación para tratamiento de agua de la reivindicación 2 o 3, en donde los dos o más arcos están dispuestos convexos en la misma dirección.
5. La membrana de separación para tratamiento de agua de la reivindicación 3, en donde los patrones de curva se forman repetidamente en una dirección perpendicular con respecto a una dirección de disposición de los dos o más arcos.
25
6. La membrana de separación para tratamiento de agua de la reivindicación 1, en donde el diámetro principal de la curva circular cerrada es de 5 mm a 100 mm.
7. La membrana de separación para tratamiento de agua de la reivindicación 1, en donde la curva circular cerrada se proporciona en plural y está dispuesta de forma irregular o regular.
- 30 8. La membrana de separación para tratamiento de agua de la reivindicación 1, en donde un grosor del patrón de curva es de 4% a 25% de un diámetro principal de la curva circular cerrada.
9. La membrana de separación para tratamiento de agua de la reivindicación 1, en donde una rugosidad media aritmética de una superficie de la capa activa de poliamida es de 60 nm a 100 nm.
- 35 10. Módulo de tratamiento de agua que comprende al menos una membrana de separación para tratamiento de agua de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
11. Un aparato de tratamiento de agua que comprende al menos un módulo de tratamiento de agua de la reivindicación 11.

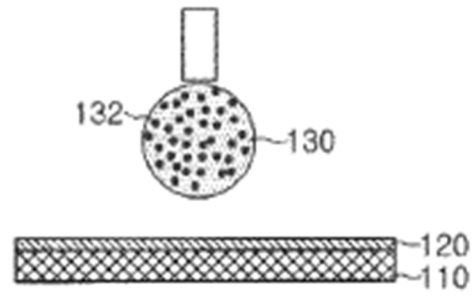


FIG. 1A

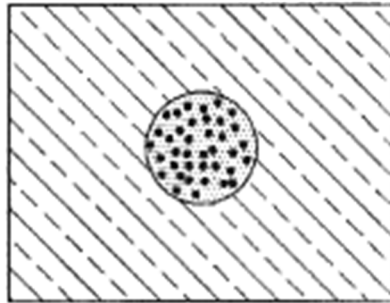


FIG. 1B



FIG. 1C

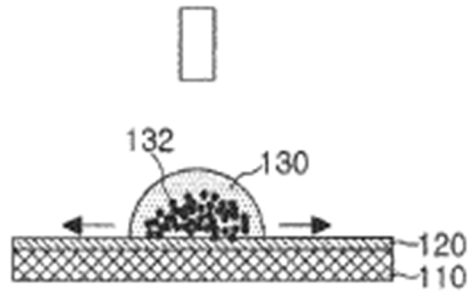


FIG. 2A

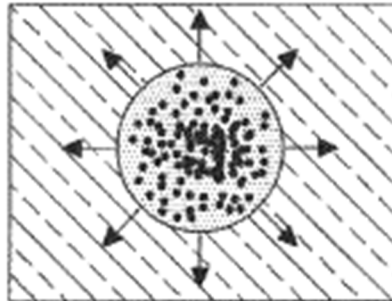


FIG. 2B



FIG. 2C



FIG. 3A

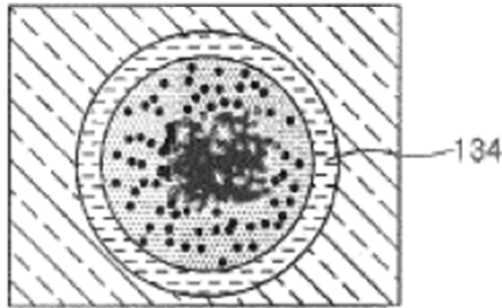


FIG. 3B

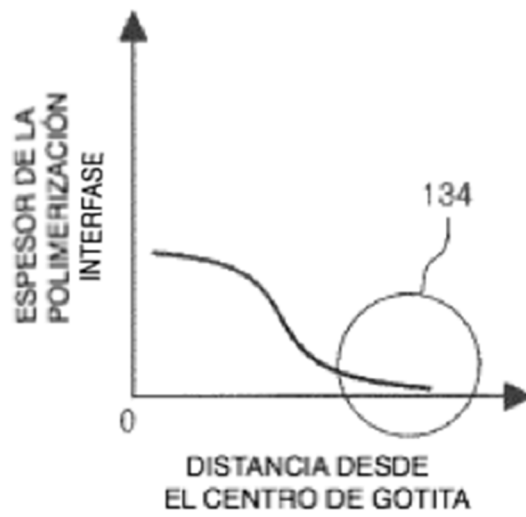


FIG. 3C

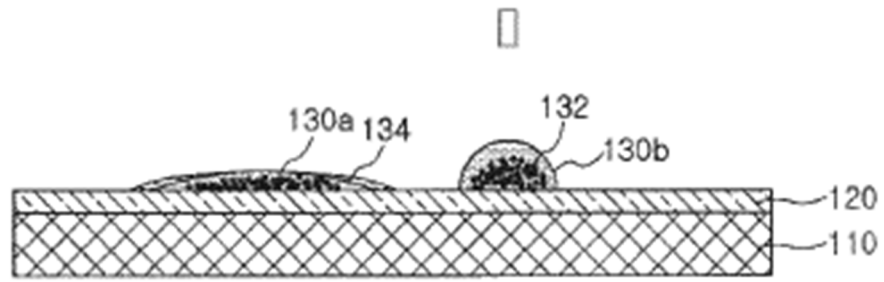


FIG. 4A

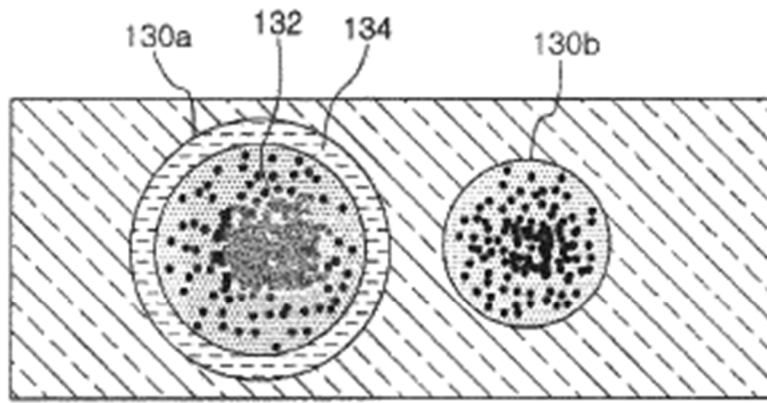


FIG. 4B

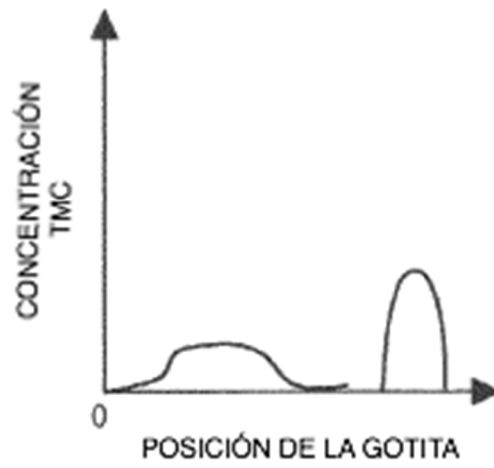


FIG. 4C

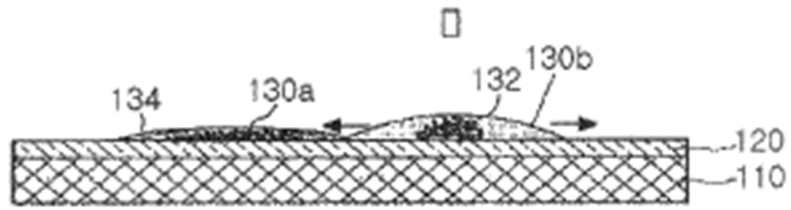


FIG. 5A

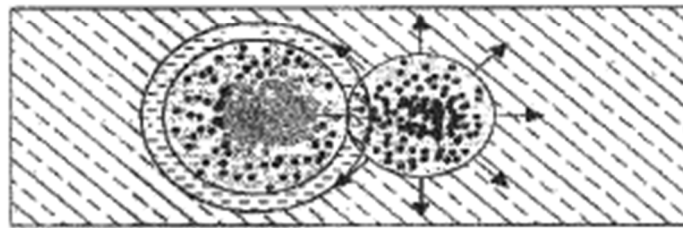


FIG. 5B

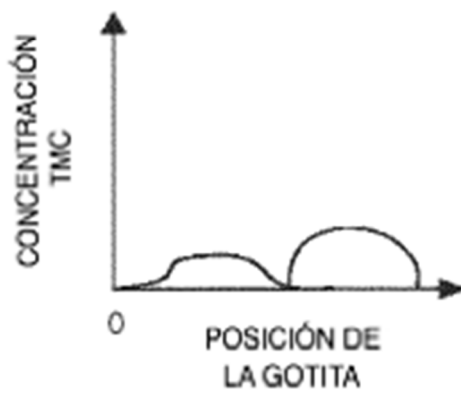


FIG. 5C

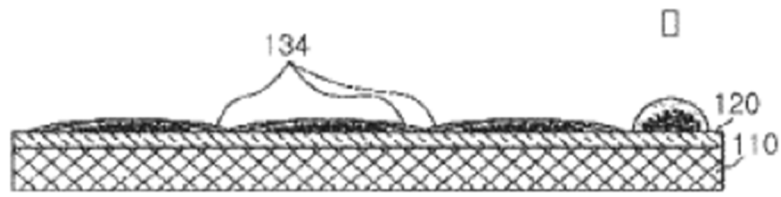


FIG. 6A

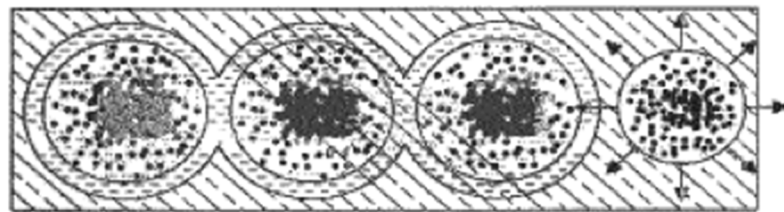


FIG. 6B

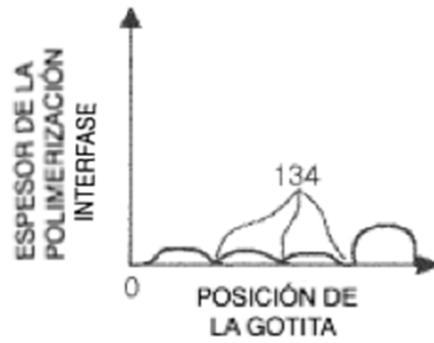


FIG. 6C

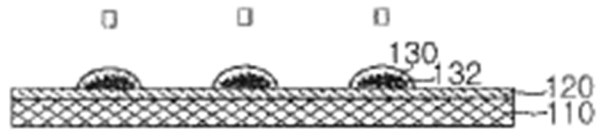


FIG. 7A



FIG. 7B

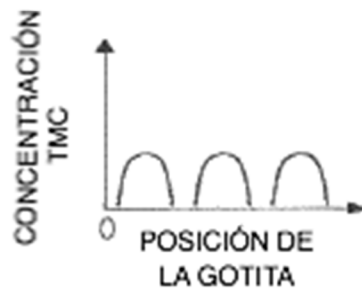


FIG. 7C

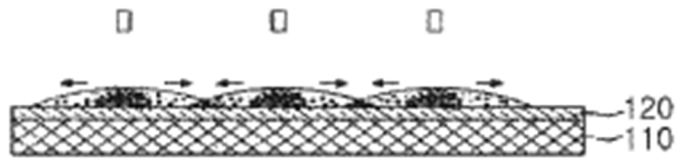


FIG. 8A



FIG. 8B

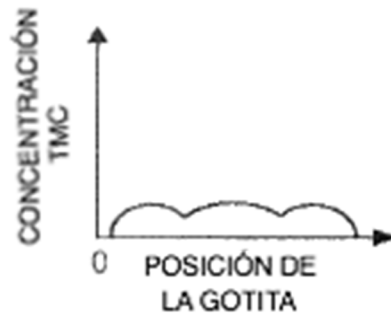


FIG. 8C



FIG. 9A



FIG. 9B

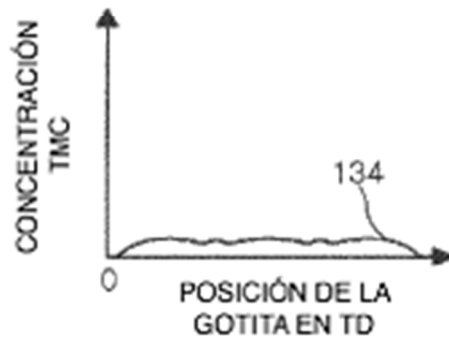


FIG. 9C

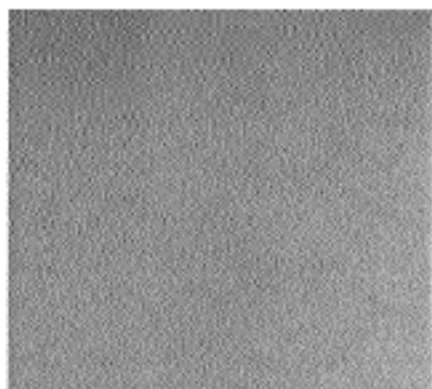


FIG. 11A

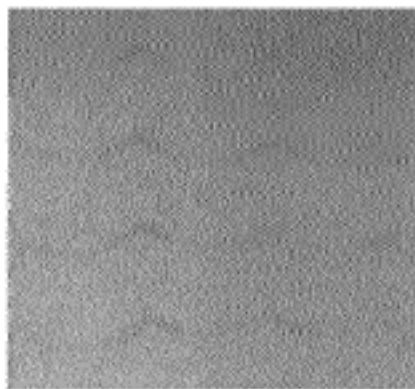


FIG. 11B



FIG. 12