

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 893 609**

51 Int. Cl.:

B01D 71/40	(2006.01) B01D 71/80	(2006.01)
B01D 69/02	(2006.01) B01D 71/34	(2006.01)
B01D 71/32	(2006.01)	
C08F 220/28	(2006.01)	
C08J 9/28	(2006.01)	
C08L 27/12	(2006.01)	
C08L 33/12	(2006.01)	
B01D 67/00	(2006.01)	
B01D 69/06	(2006.01)	
B01D 69/08	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2016** **PCT/JP2016/065734**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016** **WO16190416**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2016** **E 16800120 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.09.2021** **EP 3305397**

54 Título: **Película de fluoropolímero porosa hidrofílica**

30 Prioridad:

27.05.2015 JP 2015106985

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2022

73 Titular/es:

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8251, JP

72 Inventor/es:

HIKITA SHINGO;
TERAMACHI MASASHI;
SHINODA AMI;
SUENAGA NAOTAKA y
FUKUTA HIROKI

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 893 609 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

Película de fluoropolímero porosa hidrofílica

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una membrana porosa.

10 **Técnica anterior**

Las membranas porosas se utilizan en diversos campos, tales como los campos de tratamiento de aguas incluyendo la producción de agua potable, el tratamiento de purificación de agua y el tratamiento de aguas residuales.

15 En los últimos años, es necesario que las membranas porosas se fabriquen mediante un procedimiento sencillo, así como que tengan el rendimiento de membrana, tal como alto rendimiento de fraccionamiento e hidrofílicidad.

Como membranas porosas se conocen las siguientes.

20 El documento de patente 1 divulga una membrana porosa que incluye una mezcla de una resina basada en poli(fluoruro de vinilideno) con un copolímero de injerto en el que la cadena principal es un polímero basado en éster de acrilato y/o un polímero basado en éster de ácido metacrílico y la cadena lateral es un polímero basado en óxido de etileno y/o un polímero basado en óxido de propileno como componente principal.

25 El documento de patente 2 divulga una membrana porosa que incluye un copolímero al azar de metacrilato de metilo con metacrilato de metoxipoli(etilenglicol).

El documento de patente 3 divulga una membrana porosa que incluye una resina de poli(fluoruro de vinilideno) y un copolímero de metacrilato de metilo con ácido metacrílico.

30 El documento de patente 4 divulga una composición de resina que incluye componente (A): un polímero de formación de membrana; componente (B): un polímero obtenido polimerizando una composición que incluye un macromonomero de éster (met)acrílico (b1) y otro monómero (b2); y componente (C): un polímero que incluye una unidad de vinilpirrolidona. La resina se usa para preparar una membrana de fibra hueca y, posteriormente, un dispositivo para el tratamiento de aguas.

35 El documento de patente 5 divulga un copolímero que tiene bloques anfífilos que comprenden al menos un primer bloque hidrófilo, que puede obtenerse a partir de monómeros de acrilato de n-butilo y metacrilato de hidroxietilo, y un segundo bloque hidrófobo obtenido a partir de un monómero de metacrilato de metilo. Se dice que dicho copolímero es particularmente ventajoso para su uso como aditivo para fabricar una membrana polimérica de filtración, particularmente una membrana de PVDF, particularmente por medio de un método de inversión de fases.

40 El documento de patente 6 divulga una composición de polímero que contiene un polímero (B) obtenido polimerizando una composición que contiene lo siguiente: un macromonomero de éster de ácido metacrílico (b1); y otro monómero (b2). Además, se describe una membrana porosa que comprende un polímero de formación de membrana (A) y la composición de polímero anteriormente mencionada.

50 El documento no de patente 1 notifica un copolímero similar a un cepillo anfífilo, P(MMA-r-PEGMA), que se sintetizó mediante un método de polimerización por radicales y una membrana de fibra hueca de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) que se preparó después mediante el método de inversión de fases usando el copolímero como aditivo macromolecular.

Lista de referencias

Bibliografía de patentes

55 Documento de patente 1: JP 2007-723 A

Documento de patente 2: JP 2007-182571 A

60 Documento de patente 3: JP 2008-229612 A

Documento de patente 4: WO 2014/142311 A1

Documento de patente 5: WO 2014/139977 A1

65 Documento de patente 6: WO 2014 098234 A1

Documento no de patente 1: Liu F. *et al.*, "Preparation of hydrophilic and fouling resistant poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes", Journal of Membrane Science, 2009, 345(1-2), págs. 331-339.

5 Sumario de la invención

Problema que va a resolverse mediante la invención

10 Sin embargo, aunque la membrana porosa descrita en el documento de patente 1 muestra una excelente propiedad de incrustación baja en comparación con una membrana porosa formada a partir de una resina de poli(fluoruro de vinilideno), la membrana porosa apenas ejerce una alta hidrofiliicidad puesto que en la misma se usa un polímero que tiene óxido de etileno u óxido de propileno.

15 La membrana porosa descrita en el documento de patente 2 tiene un alto ángulo de contacto de la superficie con agua pura (específicamente, más de 70°) y ejerce hidrofiliicidad, que es únicamente la del poli(metacrilato de metilo) que es un polímero de metacrilato de metilo copolimerizado en la membrana porosa.

20 La membrana porosa descrita en el documento de patente 3 incluye un copolímero de ácido metacrílico que es fuertemente ácido, y el elemento metálico de un aparato para el tratamiento de aguas se corroe cuando la membrana porosa entra en contacto con el elemento metálico en algunos casos. Así, se tiene la preocupación de que los materiales que van a usarse son limitados, de modo que se usa un material resistente a la corrosión en el elemento metálico.

25 Un objeto de la invención es proporcionar una membrana porosa que muestre alta hidrofiliicidad y permeabilidad al agua y apenas corroe un metal.

Medios para resolver el problema

30 La invención tiene los siguientes aspectos.

[1] Una membrana porosa que comprende un polímero de formación de membrana (A), en la que el polímero de formación de membrana (A) es un polímero que contiene flúor; y un polímero (B) que contiene una unidad de metacrilato de metilo y una unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), en la que el contenido de la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) en el polímero (B) es de desde el 20 hasta el 60% en masa, en la que el polímero (B) es un copolímero al azar obtenido copolimerizando una composición de monómeros que contiene metacrilato de metilo y la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), en la que la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) es un monómero seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, poli((met)acrilato de etilenglicol) y poli((met)acrilato de propilenglicol);

40 caracterizada porque la proporción del polímero (B) con respecto a la suma del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) en la membrana porosa es de desde el 0,1 hasta el 40% en masa..

45 [2] La membrana porosa según el punto [1], en la que un flujo de agua pura para permear la membrana porosa es de 10 (m³/m²/MPa/h) o más y menos de 200 (m³/m²/MPa/h).

[3] La membrana porosa según uno cualquiera de los puntos [1] o [2], en la que el polímero (B) contiene otra unidad de monómero (b2).

50 [4] La membrana porosa según el punto [3], en la que la otra unidad de monómero (b2) es una unidad de (met)acrilato que contiene nitrógeno.

55 [5] La membrana porosa según el punto [4], en la que la unidad de (met)acrilato que contiene nitrógeno es o bien una unidad de metacrilato de dimetilaminoetilo o bien una sal cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo.

[6] La membrana porosa según uno cualquiera de los puntos [3] a [5], en la que la unidad de metacrilato de metilo, la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) y la otra unidad de monómero (b2) en el polímero (B) son todas ellas unidades de metacrilato.

60 [7] La membrana porosa según uno cualquiera de los puntos [3] a [6], en la que la unidad de metacrilato de metilo es de desde el 20 hasta el 60% en masa, la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) es de desde el 20 hasta el 60% en masa y la otra unidad de monómero (b2) es de desde el 1 hasta el 60% en masa en el polímero (B).

65 [8] La membrana porosa según uno cualquiera de los puntos [3] a [7], en la que el peso molecular promedio en número del otro monómero que constituye el polímero (B) es de 300 o menos.

[9] La membrana porosa según uno cualquiera de los puntos [1] a [8], en la que un ángulo de contacto de una superficie exterior de la membrana porosa con agua pura es de desde 1 hasta 70°.

[10] La membrana porosa según uno cualquiera de los puntos [1] a [9], en la que un diámetro de poro promedio de una superficie de la membrana porosa es de 300 nm o menos.

[11] La membrana porosa según el punto [10], en la que un diámetro de poro promedio de una superficie de la membrana porosa es de 150 nm o menos.

[12] La membrana porosa según uno cualquiera de los puntos [1] a [11], en la que una forma de la membrana porosa es una forma de fibra hueca.

[13] Un aparato para el tratamiento de aguas que usa la membrana porosa con forma de fibra hueca según el punto [12].

Efecto de la invención

Según la invención, es posible proporcionar una membrana porosa que muestra alta hidrofiliicidad y permeabilidad al agua y apenas corroe un metal.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra un aparato para fabricar una membrana porosa de la invención.

Modo(s) para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle una realización de la invención.

Por cierto, en la presente memoria descriptiva, el término “(met)acrilato” es un término genérico para un acrilato y un metacrilato, y el término “ácido (met)acrílico” es un término genérico para ácido acrílico y ácido metacrílico.

“Membrana porosa”

La membrana porosa de la invención se forma usando una disolución madre de formación de membrana que contiene un polímero de formación de membrana (A) y un polímero (B) que se describirán más adelante. Dicho de otro modo, la membrana porosa de la invención incluye el polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B).

<Polímero de formación de membrana (A)>

El polímero de formación de membrana (A) es uno de los constituyentes de la membrana porosa.

El polímero de formación de membrana (A) es para mantener la estructura de la membrana porosa, y es posible seleccionar la composición del polímero de formación de membrana (A) según las propiedades requeridas para la membrana porosa.

Puesto que se requiere que la membrana porosa muestre resistencia química, resistencia al deterioro oxidativo y resistencia al calor, se usa un polímero que contiene flúor como polímero de formación de membrana (A). Es más preferible que el polímero de formación de membrana (A) sea hidrófobo desde el punto de vista de dificultar la disolución de la membrana en agua pura y facilitar el mantenimiento de la estructura de la membrana.

Por cierto, la hidrofobicidad en la invención se refiere a que el ángulo de contacto de la masa del polímero de formación de membrana (A) con agua pura es de 60° o más. El ángulo de contacto de la masa se refiere a un ángulo de contacto cuando el polímero de formación de membrana (A) se disuelve en un disolvente (S), que se describirá más adelante, se forma una membrana lisa al hacer gotear la disolución y después evaporar el disolvente (S), y se adhieren gotitas de agua a la superficie de la membrana lisa. En la invención, el ángulo de contacto de la masa del polímero de formación de membrana (A) se refiere al ángulo de contacto medido mediante el siguiente método de medición usando una membrana formada recubriendo una disolución, que se obtiene disolviendo el polímero de formación de membrana (A) en un disolvente (S) a una concentración de desde el 1 hasta el 25% en masa, sobre un sustrato para tener un grosor de desde 50 hasta 200 μm y después secando la disolución recubierta.

Se toman fotografías del estado de las gotitas de agua en 3 segundos después de que las gotitas de agua (10 μl) de agua pura se hacen gotear sobre la superficie exterior de la pieza de ensayo de membrana porosa y se determina el ángulo de contacto de las gotitas de agua en la fotografía obtenida de ese modo mediante medición automática usando un programa de procesamiento de imágenes.

Los ejemplos del polímero que contiene flúor pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de

PVDF-hexafluoropropileno (HFP), un copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE), poli(fluoruro de vinilo) y politetrafluoroetileno (PTFE). Entre estos, es preferible el PVDF desde el punto de vista de que puede conferir la resistencia al deterioro oxidativo y durabilidad mecánica a la membrana porosa.

5 El polímero de formación de membrana (A) puede usarse solo o en combinación de dos o más clases del mismo.

Como polímero de formación de membrana (A), es preferible un polímero que sea soluble en el disolvente (S), que se describirá más adelante, pero que apenas se disuelva en agua pura.

10 Entre los polímeros descritos anteriormente, es preferible el PVDF desde el punto de vista de solubilidad favorable en el disolvente (S), resistencia química y resistencia al calor.

El peso molecular promedio en masa (Mw) del polímero de formación de membrana (A) es preferiblemente de desde 100.000 hasta 2.000.000. La resistencia mecánica de la membrana porosa tiende a ser favorable cuando el Mw del polímero de formación de membrana (A) es de 100.000 o más, y la solubilidad del polímero de formación de membrana (A) en el disolvente (S) tiende a ser favorable cuando el Mw del polímero de formación de membrana (A) es de 2.000.000 o menos. El valor de límite inferior del Mw del polímero de formación de membrana (A) es más preferiblemente de 300.000 o más y el valor de límite superior del mismo es más preferiblemente de 1.500.000 o menos.

20 Por cierto, en el caso de usar aquellos que tienen el Mw descrito anteriormente como polímero de formación de membrana (A), es posible obtener el polímero de formación de membrana (A) que tiene un Mw predeterminado mezclando aquellos que tienen Mw diferentes.

25 El Mw del polímero de formación de membrana (A) se determina mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) usando poliestireno como muestra patrón.

<Polímero (B)>

30 El polímero (B) es uno de los constituyentes de la membrana porosa.

El polímero (B) es un copolímero que contiene una unidad de metacrilato de metilo y una unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), y es un copolímero al azar obtenido copolimerizando una composición de monómeros que contiene metacrilato de metilo y un (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1).

35 El polímero (B) puede contener una unidad (otra unidad de monómero (b2)) distinta de la unidad de metacrilato de metilo y la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1).

(Metacrilato de metilo)

40 El metacrilato de metilo es uno de los constituyentes del polímero (B). Al contener la unidad de metacrilato de metilo en el polímero (B), se potencia la compatibilidad entre el polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) y puede obtenerse de manera eficiente una membrana porosa que incluye el polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B).

45 El contenido de la unidad de metacrilato de metilo es preferiblemente de desde el 10 hasta el 80% en masa cuando la suma de todas las unidades constitucionales (unidades de monómero) que constituyen el polímero (B) se toma como el 100% en masa. La compatibilidad con el polímero de formación de membrana (A) tiende a potenciarse cuando el contenido de la unidad de metacrilato de metilo es del 10% en masa o más, y tiende a obtenerse fácilmente una membrana porosa cuando el contenido de la unidad de metacrilato de metilo es del 80% en masa o menos. El valor de límite inferior del contenido de la unidad de metacrilato de metilo es más preferiblemente del 15% en masa o más, todavía más preferiblemente del 18% en masa o más y de manera particularmente preferible del 20% en masa o más. Mientras tanto, el valor de límite superior del contenido de la unidad de metacrilato de metilo es preferiblemente del 60% en masa o menos.

55 ((Met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1))

El (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) es uno de los constituyentes del polímero (B). Al contener la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) en el polímero (B), es posible obtener una membrana porosa que muestra alta hidrofiliidad.

En la presente invención, el (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, poli((met)acrilato de etilenglicol) y poli((met)acrilato de propilenglicol).

65 El (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) puede usarse solo o en combinación de dos o más clases del

mismo.

El contenido de la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) es de desde el 20 hasta el 60% en masa cuando la suma de todas las unidades constitucionales (unidades de monómero) que constituyen el polímero (B) se toma como el 100% en masa. La superficie de la membrana porosa tiende a ser hidrófila cuando el contenido del (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) es del 20% en masa o más, y es menos probable que el polímero (B) se disuelva en agua, de modo que la hidrofiliidad de la membrana porosa que va a obtenerse tiende a mantenerse fácilmente cuando el contenido del (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) es del 60% en masa o menos. El valor de límite superior del contenido de la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) es más preferiblemente del 58% en masa o menos y todavía más preferiblemente del 55% en masa o menos.

(Otro monómero (b2))

El otro monómero (b2) es uno de los constituyentes que pueden estar contenidos en el polímero (B).

El otro monómero (b2) no está particularmente limitado siempre que sea copolimerizable con metacrilato de metilo y el (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), pero desde el punto de vista de la solubilidad del polímero (B) en el disolvente (S), los ejemplos del mismo pueden incluir (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, metacrilato de isoamilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, PLACCEL FM (nombre comercial, fabricado por DAICEL CORPORATION; monómero con caprolactona añadida), metacrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo, (met)acrilato de n-butoxietilo, (met)acrilato de isobutoxietilo, (met)acrilato de t-butoxietilo, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de nonilfenoxietilo, (met)acrilato de 3-metoxibutilo, BLEMMER PME-100 (nombre comercial, fabricado por NOF CORPORATION; metacrilato de metoxipolietilenglicol (la cadena de etilenglicol es 2)), BLEMMER PME-200 (nombre comercial, fabricado por NOF CORPORATION; metacrilato de metoxipolietilenglicol (la cadena de etilenglicol es 4)), metacrilato de dimetilaminoetilo, sal de cloruro de metacrilato de dimetilaminoetilo y metilo, sulfato de dimetilaminoetilo y metilo de ácido metacrílico, cloruro de 3-(metacrilamido)propiltrimetilamonio, sulfato de 3-(metacrilamido)propiltrimetilamonio y metilo y una sal cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo.

El otro monómero (b2) es preferiblemente una unidad de (met)acrilato que contiene nitrógeno.

El otro monómero (b2) puede usarse solo o en combinación de dos o más clases del mismo.

Por cierto, es preferible que el polímero (B) no contenga una unidad de ácido (met)acrílico como la otra unidad de monómero (b2). Cuando el polímero (B) no contiene una unidad de ácido (met)acrílico, el elemento metálico apenas se corroe incluso si la membrana porosa que va a obtenerse entra en contacto con un elemento metálico cuando se usa en un aparato para el tratamiento de aguas y similares, de modo que el material que va a usarse en el elemento metálico apenas está limitado.

El contenido de la otra unidad de monómero (b2) es preferiblemente del 60% en masa o menos cuando la suma de todas las unidades constitucionales (unidades de monómero) que constituyen el polímero (B) se toma como el 100% en masa. La superficie de la membrana porosa que va a obtenerse tiende a ser hidrófila cuando el contenido del otro monómero (b2) es del 60% en masa o menos. El valor de límite inferior del contenido de la otra unidad de monómero (b2) es más preferiblemente del 1% en masa o más y todavía más preferiblemente del 5% en masa o más desde el punto de vista de la flexibilidad de la membrana porosa que va a obtenerse. Mientras tanto, el valor de límite superior del contenido de la otra unidad de monómero (b2) es más preferiblemente del 55% en masa o menos y todavía más preferiblemente del 50% en masa o menos.

Además, el peso molecular promedio en número (Mn) del otro monómero (b2) es preferiblemente de desde 30 hasta 300. Es menos probable que la disolución madre de formación de membrana sea turbia cuando el peso molecular del otro monómero es de 300 o menos.

(Composición de polímero (B))

Es preferible que la unidad de metacrilato de metilo, la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) y la otra unidad de monómero (b2) en el polímero (B) sean todas ellas unidades de metacrilato.

Es preferible que la unidad de metacrilato de metilo sea de desde el 20 hasta el 60% en masa, la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) sea de desde el 20 hasta el 60% en masa y la otra unidad de monómero (b2) sea de desde el 1 hasta el 60% en masa en el polímero (B).

Por cierto, el contenido de la unidad de metacrilato de metilo, la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) y la otra unidad de monómero (b2) en el polímero (B) se calcula a partir de la intensidad de señal en el espectro

de ^1H -RMN.

Además, la suma del contenido de la unidad de metacrilato de metilo, la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) y la otra unidad de monómero (b2) es del 100% en masa en el polímero (B).

(Propiedades físicas del polímero (B))

El peso molecular promedio en número (M_n) del polímero (B) es preferiblemente de desde 1.000 hasta 5.000.000. La estabilidad térmica del polímero (B) y la resistencia mecánica de la membrana porosa que va a obtenerse y la hidrofiliicidad de la superficie exterior de la membrana porosa tienden a potenciarse cuando el M_n del polímero (B) está dentro del intervalo anterior. El valor de límite inferior del M_n del polímero (B) es más preferiblemente de 2.000 o más y todavía más preferiblemente de 5.000 o más. Mientras tanto, el valor de límite superior del M_n del polímero (B) es más preferiblemente de 300.000 o menos.

El polímero (B) puede usarse solo o en combinación de dos o más clases de polímeros que tienen diferentes razones de composición, distribuciones de peso molecular o pesos moleculares.

El polímero (B) es un copolímero al azar. En el caso de usar un copolímero de bloque o un copolímero de injerto, la disolución madre de formación de membrana es turbia cuando se prepara la disolución madre de formación de membrana, y la membrana porosa que va a obtenerse no es uniforme cuando la cadena del (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) que va a estar contenido en la cadena de bloque o de injerto supera un M_n de 10.000.

(Método de fabricación del polímero (B))

Los ejemplos de un método de fabricación del polímero (B) pueden incluir un método de polimerización en disolución.

El disolvente (S) que va a usarse cuando se fabrica el polímero (B) mediante el método de polimerización en disolución no está particularmente limitado siempre que el polímero (B) que va a obtenerse sea soluble en el mismo, pero son preferibles aquellos que pueden disolver el polímero de formación de membrana (A) en el caso de usar el líquido polimerizado (C) después de la polimerización como disolución madre de formación de membrana como tal. Los ejemplos de un disolvente (S) de este tipo pueden incluir acetona, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metilpirrolidona (NMP), triamida de ácido hexametilfosfórico (HMPA), tetrametilurea (TMU), fosfato de trietilo (TEP), fosfato de trimetilo (TMP) y etanol. Entre estos, son preferibles acetona, DMF, DMAc, DMSO y NMP desde el punto de vista de ser fáciles de manipular y obtener una excelente solubilidad del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B).

El disolvente (S) puede usarse solo o en combinación de dos o más clases del mismo.

Es posible usar un agente de transferencia de cadena y un iniciador de polimerización por radicales cuando se fabrica el polímero (B).

El agente de transferencia de cadena ajusta el peso molecular del polímero (B), y los ejemplos del agente de transferencia de cadena pueden incluir mercaptano, hidrógeno, dímero de α -metilestireno y un terpenoide.

El agente de transferencia de cadena puede usarse solo o en combinación de dos o más clases del mismo.

Los ejemplos del iniciador de polimerización por radicales pueden incluir un peróxido orgánico y un compuesto azoico.

Los ejemplos específicos del peróxido orgánico pueden incluir peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, peroxipivalato de t-butilo, peróxido de o-metilbenzoílo, peróxido de bis-3,5,5-trimetilhexanoílo, peróxido de octanoílo, hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de benzoílo, peróxido de metil etil cetona, peróxido de dicumilo, peróxido de lauroílo, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de t-butilo y peróxido de di-t-butilo.

Los ejemplos específicos del compuesto azoico pueden incluir 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo).

Como iniciador de polimerización por radicales, son preferibles peróxido de benzoílo, AIBN, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo) desde el punto de vista de estar fácilmente disponibles y tener una temperatura de semivida adecuada para las condiciones de polimerización.

El iniciador de polimerización por radicales puede usarse solo o en combinación de dos o más clases del mismo.

La cantidad del iniciador de polimerización por radicales añadido es preferiblemente de desde 0,0001 hasta 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la suma de metacrilato de metilo, el (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) y el otro monómero (b2).

La temperatura de polimerización cuando se fabrica el polímero (B) es preferiblemente de desde -100°C hasta 250°C, por ejemplo, teniendo en cuenta el punto de ebullición del disolvente (S) que va a usarse y el intervalo de temperatura en el que se usa el iniciador de polimerización por radicales. El valor de límite inferior de la temperatura de polimerización es más preferiblemente de 0°C o superior y el valor de límite superior de la misma es más preferiblemente de 200°C o inferior.

Es posible usar un líquido polimerizado (C) después de la polimerización como disolución madre de formación de membrana como tal en el caso de fabricar el polímero (B) mediante el método de polimerización en disolución.

<Propiedades físicas y estructura de la membrana porosa>

La membrana porosa de la invención incluye el polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) que se han descrito anteriormente.

La superficie exterior de la membrana porosa se vuelve hidrófila ya que la membrana porosa incluye el polímero (B). La membrana porosa de la invención puede tener una superficie exterior que tiene un ángulo de contacto con agua pura de 70° o menos. La membrana porosa de la invención tiene preferiblemente un ángulo de contacto con agua pura de desde 1 hasta 70°. El ángulo de contacto de la superficie exterior de la membrana porosa es un índice que representa la hidrofiliidad de la superficie exterior de la membrana porosa. La superficie exterior de la membrana porosa muestra una mayor hidrofiliidad y es más probable que ejerza un mayor rendimiento de permeación al agua ya que el ángulo de contacto de la superficie exterior de la membrana porosa es más pequeño. La membrana porosa puede mostrar una permeabilidad al agua más favorable ajustando el ángulo de contacto de la superficie exterior de la membrana porosa con agua pura a 70° o menos.

El valor de límite superior del ángulo de contacto de la superficie exterior de la membrana porosa con agua pura es más preferiblemente de 60° o menos.

Además, el valor de límite inferior del ángulo de contacto de la superficie exterior de la membrana porosa con agua pura es preferiblemente lo más bajo posible y, en general, es de 1° o más. El valor de límite inferior del ángulo de contacto de la superficie exterior de la membrana porosa con agua pura varía dependiendo de la clase del polímero de formación de membrana (A) que va a usarse, pero, en general, es de 20° o más en el caso de usar PVDF como polímero de formación de membrana (A).

El ángulo de contacto de la superficie exterior de la membrana porosa con agua pura puede ajustarse mediante la clase del polímero de formación de membrana (A) y la composición del polímero (B). Tiende a obtenerse fácilmente una membrana porosa que tiene un ángulo de contacto de 70° o menos, por ejemplo, cuando el contenido de la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) en el polímero (B) es del 60% en masa o menos.

El flujo de agua pura para permear la membrana porosa de la invención es preferiblemente de 10 (m³/m²/MPa/h) o más y menos de 200 (m³/m²/MPa/h). La membrana porosa es preferible como aplicación de membrana para el tratamiento de aguas puesto que puede tratarse una gran cantidad de agua dentro de un determinado periodo de tiempo cuando el flujo de agua pura para permear la membrana porosa es de 10 (m³/m²/MPa/h) o más, y la membrana porosa puede utilizarse en una amplia gama de campos tales como agua corriente y aguas residuales puesto que es posible disminuir los defectos en la membrana ajustando el flujo a menos de 200 (m³/m²/MPa/h).

En la invención, el flujo de agua pura para permear la membrana porosa es el valor obtenido dividiendo el valor promedio obtenido midiendo la cantidad de agua pura que fluye hacia el exterior cuando se aplica una presión neumática de 100 kPa a la membrana porosa para permitir que el agua pura (25°C) fluya hacia el exterior a través de la membrana porosa durante un minuto tres veces entre el área de superficie de la membrana porosa y expresando el valor obtenido de ese modo en cuanto a una presión de 1 MPa.

El contenido del polímero (B) con respecto a la suma del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) que va a estar contenido en la membrana porosa es de desde el 0,1 hasta el 40% en masa y más preferiblemente de desde el 0,1 hasta el 20% en masa. La superficie de la membrana porosa tiende a volverse hidrófila cuando el contenido del polímero (B) con respecto a la suma del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) que va a estar contenido en la membrana porosa es del 0,1% en masa o más. Cuando el contenido del polímero (B) es del 40% en masa o menos, el interior de la membrana apenas se bloquea por el polímero (B), el agua puede pasar a través de la membrana y, por tanto, tiende a obtenerse fácilmente una membrana porosa en la que el flujo de agua pura para permear la membrana porosa es de 10 (m³/m²/MPa/h) o más.

El contenido del polímero (B) con respecto a la suma del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) que va a estar contenido en la membrana porosa se calcula a partir de la intensidad de señal en el espectro de ¹H-RMN.

El diámetro de poro promedio de los poros en la superficie de la membrana porosa es preferiblemente de desde 1 hasta 1200 nm desde el punto de vista de poder utilizarse en la eliminación de bacterias y virus, la purificación de

proteínas o enzimas o la aplicación de agua corriente. Existe una tendencia de que no se requiere una alta presión de percolación en el momento del tratamiento de agua cuando el diámetro de poro promedio de los poros es de 1 nm o más, y existe una tendencia de que pueden eliminarse fácilmente las bacterias y los virus, y las sustancias suspendidas y similares, en agua corriente cuando el diámetro de poro promedio es de 1200 nm o menos.

5 Además, el diámetro de poro promedio de los poros en la superficie de la membrana porosa es más preferiblemente de 500 nm o menos, todavía más preferiblemente de 300 nm o menos y de manera particularmente preferible de 150 nm o menos desde el punto de vista anterior.

10 El diámetro de poro promedio de los poros en la superficie de la membrana porosa es el valor determinado observando la parte de la superficie exterior de la membrana porosa usando un microscopio electrónico de barrido, seleccionando al azar 30 poros, midiendo el diámetro más largo de cada poro y obteniendo el promedio de los diámetros más largos de los 30 poros.

15 Los ejemplos de la forma de la membrana porosa pueden incluir una membrana plana y una membrana de fibra hueca.

En un caso en el que la membrana porosa es una membrana plana, el grosor de la membrana plana es preferiblemente de desde 10 hasta 1.000 μm . Existe una tendencia de que se muestra una alta estirabilidad y la durabilidad es favorable cuando el grosor de la membrana plana es de 10 μm o más, y la membrana tiende a fabricarse a bajo coste cuando el grosor es de 1.000 μm o menos. El valor de límite inferior de la membrana plana es más preferiblemente de 20 μm o más y todavía más preferiblemente de 30 μm o más. Mientras tanto, el valor de límite superior del grosor de la membrana plana es más preferiblemente de 900 μm o menos y todavía más preferiblemente de 800 μm o menos.

25 En un caso en el que la membrana porosa es una membrana plana, los ejemplos de la estructura interna de la membrana pueden incluir una estructura graduada en la que el tamaño de los poros disminuye en una dirección específica en la sección transversal de la membrana y una estructura que tiene poros homogéneos.

En un caso en el que la membrana porosa es una membrana plana, es posible tener un macrohueco o una estructura de esferocristal en la membrana.

30 En un caso en el que la membrana porosa es una membrana de fibra hueca, el diámetro exterior de la membrana de fibra hueca es preferiblemente de desde 20 hasta 2.000 μm . Apenas tiende a producirse la rotura de hilo en el momento de la formación de membrana cuando el diámetro exterior de la membrana de fibra hueca es de 20 μm o más, y existe una tendencia de que es fácil mantener la forma hueca y, particularmente, la membrana apenas se aplana incluso si se aplica una presión externa a la misma cuando el diámetro exterior es de 2.000 μm o menos. El valor de límite inferior del diámetro exterior de la membrana de fibra hueca es más preferiblemente de 30 μm o más y todavía más preferiblemente de 40 μm o más. Mientras tanto, el valor de límite superior del diámetro exterior de la membrana de fibra hueca es más preferiblemente de 1.800 μm o menos y todavía más preferiblemente de 1.500 μm o menos.

40 En un caso en el que la membrana porosa es una membrana de fibra hueca, el grosor de pared de la membrana de fibra hueca es preferiblemente de desde 5 hasta 500 μm . Apenas tiende a producirse la rotura de hilo en el momento de la formación de membrana cuando el grosor de pared de la membrana de fibra hueca es de 5 μm o más, y tiende a mantenerse fácilmente la forma hueca cuando el grosor de pared es de 500 μm o menos. El valor de límite inferior del grosor de pared de la membrana de fibra hueca es preferiblemente de 10 μm o más y todavía más preferiblemente de 15 μm o más. Mientras tanto, el valor de límite superior del grosor de pared de la membrana de fibra hueca es más preferiblemente de 480 μm o menos y todavía más preferiblemente de 450 μm o menos.

<Método de fabricación de la membrana porosa>

50 A continuación se describirá un ejemplo de un método de fabricación de la membrana porosa de la invención.

En primer lugar, se prepara una disolución madre de formación de membrana (disolución para preparar una membrana porosa) disolviendo el polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) en el disolvente (S) (etapa de preparación). Posteriormente, se coagula la disolución madre de formación de membrana obtenida de ese modo sumergiéndola en un líquido de coagulación, obteniendo de ese modo un precursor de membrana porosa (etapa de coagulación). Posteriormente, se retiran una parte del disolvente (S) y polímero (B) que permanecen en el precursor de membrana porosa mediante lavado (etapa de lavado) y se seca el precursor de membrana porosa lavado (etapa de secado), obteniendo de ese modo una membrana porosa.

60 (Disolución madre de formación de membrana)

La disolución madre de formación de membrana se obtiene disolviendo el polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) en el disolvente (S). Además, el polímero de formación de membrana (A) puede añadirse directamente al líquido polimerizado (C) después de la polimerización y disolverse en el mismo en el caso de fabricar el polímero (B) mediante el método de polimerización en disolución usando el disolvente (S). En ese momento, el líquido

polimerizado (C) puede diluirse añadiendo adicionalmente el disolvente (S) para tener una concentración deseada.

Por cierto, la disolución madre de formación de membrana es uniforme incluso cuando una parte del polímero de formación de membrana (A) o polímero (B) no se disuelve pero se dispersa en el disolvente (S), y la disolución madre de formación de membrana puede estar en un estado dispersado siempre que pueda mantenerse la uniformidad.

Además, cuando se prepara la disolución madre de formación de membrana, el polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) pueden disolverse mientras se calienta el disolvente (S) siempre que la temperatura sea igual o inferior al punto de ebullición del disolvente (S). Además, el líquido polimerizado (C) puede enfriarse si es necesario.

El contenido del polímero de formación de membrana (A) en el 100% en masa de la disolución madre de formación de membrana es preferiblemente de desde el 5 hasta el 40% en masa. Existe una tendencia de que es posible formar fácilmente una membrana porosa a partir de la disolución madre de formación de membrana cuando el contenido del polímero de formación de membrana (A) es del 5% en masa o más, y existe una tendencia de que es posible disolver fácilmente el polímero de formación de membrana (A) en el disolvente (S) cuando el contenido del polímero de formación de membrana (A) es del 40% en masa o menos. El valor de límite inferior del contenido del polímero de formación de membrana (A) es más preferiblemente del 8% en masa o más y todavía más preferiblemente del 10% en masa o más. Mientras tanto, el valor de límite superior del contenido del polímero de formación de membrana (A) es más preferiblemente del 30% en masa o menos, todavía más preferiblemente del 25% en masa o menos y de manera particularmente preferible del 20% en masa o menos.

El contenido del polímero (B) en el 100% en masa de la disolución madre de formación de membrana es preferiblemente de desde el 1 hasta el 30% en masa. Existe una tendencia de que es posible formar fácilmente una membrana porosa a partir de la disolución madre de formación de membrana cuando el contenido del polímero (B) es del 1% en masa o más, y la solubilidad del polímero de formación de membrana (A) en el disolvente (S) tiende a potenciarse cuando el contenido del polímero (B) es del 30% en masa o menos. El valor de límite inferior del contenido del polímero (B) es más preferiblemente del 2% en masa o más y todavía más preferiblemente del 5% en masa o más. Mientras tanto, el valor de límite superior del contenido del polímero (B) es más preferiblemente del 20% en masa o menos y todavía más preferiblemente del 15% en masa o menos.

Por cierto, es preferible que la disolución madre de formación de membrana no contenga un homopolímero o copolímero de ácido (met)acrílico. Cuando la disolución madre de formación de membrana no contiene un homopolímero o copolímero de ácido (met)acrílico, el elemento metálico apenas se corroe incluso si la membrana porosa que va a obtenerse entra en contacto con un elemento metálico cuando se usa en un aparato para el tratamiento de aguas y similares, de modo que el material que va a usarse en el elemento metálico apenas está limitado.

(Líquido de coagulación)

Como líquido de coagulación que va a usarse en la obtención del precursor de membrana porosa, es preferible una disolución acuosa de un disolvente (S) que tiene una concentración de desde el 0 hasta el 50% en masa desde el punto de vista de controlar el diámetro de poro de la membrana.

El disolvente (S) que va a estar contenido en el líquido de coagulación y el disolvente (S) que va a estar contenido en la disolución madre de formación de membrana pueden ser de la misma clase o de clases diferentes, pero estos son preferiblemente de la misma clase.

La temperatura del líquido de coagulación es preferiblemente de desde 10 hasta 90°C. El rendimiento de permeación al agua de la membrana porosa tiende a mejorarse cuando la temperatura del líquido de coagulación es de 10°C o superior, y la resistencia mecánica de la membrana porosa tiende a mantenerse de manera favorable cuando la temperatura del líquido de coagulación es de 90°C o inferior.

(Etapa de lavado)

Es preferible retirar una parte del disolvente (S) y el polímero (B) que permanecen en el precursor de membrana porosa mediante lavado sumergiendo el precursor de membrana porosa obtenido en la etapa de coagulación en cualquiera o ambas de agua caliente y una disolución acuosa de disolvente (S) que están a desde 40 hasta 100°C.

Tiende a obtenerse un alto efecto de lavado del precursor de membrana porosa cuando las temperaturas del agua caliente o de la disolución acuosa de disolvente (S) son de 40°C o, y el precursor de membrana porosa apenas tiende a fundirse cuando las temperaturas de los mismos son de 100°C o inferior.

(Etapa de secado)

Es preferible secar el precursor de membrana porosa después de la etapa de lavado a desde 60 hasta 120°C durante de 1 minuto a 24 horas.

Cuando la temperatura de secado es de 60°C o superior, es posible acortar el tiempo para el tratamiento de secado y suprimir el coste de producción y, por tanto, es preferible desde el punto de vista de producción industrial. Mientras tanto, cuando la temperatura de secado es de 120°C o inferior, es posible suprimir una contracción excesiva del precursor de membrana porosa en la etapa de secado y, por tanto, apenas tienden a generarse microgrietas en la superficie exterior de la membrana porosa.

<Efecto>

La membrana porosa de la invención descrita anteriormente muestra alta hidrofiliicidad puesto que incluye el polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) que se han descrito anteriormente. El polímero (B) se obtiene mediante un método de polimerización por radicales habitual y, por tanto, puede fabricarse fácilmente una membrana porosa.

Además, en la invención, no se requiere el uso de ácido (met)acrílico como materia prima para la membrana porosa. Así, la membrana porosa de la invención apenas corroe un metal y, por tanto, el elemento metálico apenas se corroe incluso si la membrana porosa de la invención entra en contacto con un elemento metálico cuando se usa en un aparato para el tratamiento de aguas y similares, de modo que el material que va a usarse en el elemento metálico apenas está limitado.

<Aplicación>

La membrana porosa de la invención es adecuada como membrana porosa que va a usarse en los campos de tratamiento de aguas, tales como la producción de agua potable, el tratamiento de purificación de agua y el tratamiento de aguas residuales.

Además, la membrana porosa de la invención también es adecuada como membrana porosa que va a usarse en, por ejemplo, un soporte de una disolución electrolítica, además de lo anterior. En particular, es adecuada como soporte hinchado con una disolución electrolítica de iones de litio de una batería de iones de litio.

Ejemplos

A continuación en el presente documento, la invención se describirá en más detalle con referencia a los ejemplos, pero la invención no se limita a los mismos.

Por cierto, los términos “partes” y “%” en la siguiente descripción indican “partes en masa” y “% en masa”, respectivamente.

Se analizaron la composición y la estructura del polímero mediante el siguiente método. Se midieron el Mw, el Mn y Mw/Mn del polímero mediante el siguiente método.

“Medición”

(1) Análisis de la composición y la estructura del polímero (B) o polímero (B')

Se analizaron la composición y la estructura del polímero (B) o del polímero (B') mediante ¹H-RMN (“JNM-EX 270” (nombre de producto) fabricado por JEOL Ltd.). Por cierto, se usó N,N-dimetilacetamida-d9 a la que se le añadió TMS (tetrametilsilano) como disolvente deuterado.

Además, se calculó la composición del (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) y del otro monómero (b2) en el polímero (B) o el polímero (B') con referencia a la base de datos espectral (SDBS) de compuestos orgánicos proporcionada por el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología Industrial Avanzada.

(2) Medición del Mw del polímero de formación de membrana (A)

Se determinó el Mw del polímero de formación de membrana (A) usando CPG (“HLC-8020” (nombre de producto) fabricado por Tosoh Corporation) en las siguientes condiciones.

- Columna: TSK GUARD COLUMN α (7,8 mm × 40 mm) conectada con tres TSK-GEL α-M (7,8 × 300 mm) en serie
- Eluyente: disolución en N,N-dimetilformamida (DMF) (concentración de LiBr: 20 mM) de bromuro de litio (LiBr)
- Temperatura de medición: 40°C
- Velocidad de flujo: 0,1 ml/min

Por cierto, se determinó el Mw del polímero de formación de membrana (A) usando la curva de calibración creada usando patrones de poliestireno (Mp (peso molecular superior máximo) = ocho clases de 76.969.900, 2.110.000, 1.260.000, 775.000, 355.000, 186.000, 19.500 y 1.050) fabricados por Tosoh Corporation y un monómero de estireno (M (peso molecular) = 104) fabricado por NS Styrene Monomer Co., Ltd.

(3) Medición del Mn y Mw/Mn del polímero (B) o polímero (B')

Se determinaron el Mn y Mw/Mn del polímero (B) o del polímero (B') usando CPG ("HLC-8220" (nombre de producto) fabricado por Tosoh Corporation) en las siguientes condiciones.

- Columna: TSK GUARD COLUMN SUPER H-L (4,6 × 35 mm) conectada con dos TSK-GEL SUPER HZM-H (4,6 × 150 mm) en serie
- Eluyente: disolución en DMF (concentración de LiCl: 0,01 M) de cloruro de litio (LiCl)
- Temperatura de medición: 40°C
- Velocidad de flujo: 0,6 ml/min

Por cierto, se determinaron el Mn y Mw/Mn del polímero (B) o del polímero (B') usando la curva de calibración creada usando patrones de poliestireno (Mp (peso molecular superior máximo) = 12 clases de 6.200.000, 2.800.000, 1.110.000, 707.000, 354.000, 189.000, 98.900, 37.200, 9.830, 5.870, 870 y 500) fabricados por Tosoh Corporation.

(4) Medición del ángulo de contacto

Se midió el ángulo de contacto de la membrana porosa con agua pura mediante el siguiente método.

Se colocó una pieza de ensayo de membrana porosa en la mesa de muestras de un aparato de medición del ángulo de contacto ("DSA-10" (nombre de producto) fabricado por Kruss). Posteriormente, se tomaron fotografías del estado de gotitas de agua en 3 segundos después de hacer gotear gotitas de agua (10 µl) de agua pura (para CL/EM, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) sobre la superficie exterior de la pieza de ensayo de membrana porosa usando la cámara CCD acoplada al aparato. Se determinó el ángulo de contacto de las gotitas de agua en la fotografía obtenida de ese modo mediante medición automática usando un programa de procesamiento de imágenes incorporado en el aparato de medición del ángulo de contacto.

(5) Medición del diámetro de poro promedio

Se midió el diámetro de poro promedio de los poros en la superficie de la membrana porosa mediante el siguiente método.

Se seleccionó un intervalo de 500 µm × 500 µm en una zona arbitraria en la superficie exterior de la pieza de ensayo de membrana porosa al menos en cinco zonas, se midieron los diámetros más largos de 30 poros seleccionados al azar de entre los poros presentes en los intervalos seleccionados en las cinco zonas usando un microscopio electrónico de barrido ("JSM-7400" (nombre de producto) fabricado por JEOL Ltd.), y se tomó el valor promedio de los valores medidos como el diámetro de poro promedio.

(6) Contenido de polímero (B) o polímero (B') con respecto a la suma de polímero de formación de membrana (A) y polímero (B) o polímero (B') en la membrana porosa

Se disolvió la membrana porosa obtenida en N,N-dimetilsulfóxido-d6 al que se le añadió TMS (tetrametilsilano) y se analizaron la composición y la estructura del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) o el polímero (B') mediante ¹H-RMN ("JNM-EX 270" (nombre de producto) fabricado por JEOL Ltd.).

Se calculó la composición del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) o el polímero (B') con referencia a la base de datos espectral (SDBS) de compuestos orgánicos proporcionada por el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología Industrial Avanzada.

(7) Medición del flujo de agua pura

Se cortó la membrana porosa hueca de cada uno de los ejemplos en una longitud de 4 cm y se selló una abertura de una cara terminal con una resina de poliuretano, preparando de ese modo una muestra. Se colocó agua pura (25°C) en un recipiente, se conectó una cara terminal (cara terminal abierta) de la muestra al recipiente a través de un tubo, se aplicó una presión neumática de 100 kPa al recipiente para permitir que el agua pura fluyera hacia el exterior a través de los poros de la muestra y se midió la cantidad de agua pura que fluía hacia el exterior durante 1 minuto. Esto

se midió tres veces y se determinó el valor promedio de los mismos. Se dividió este valor numérico entre el área de superficie de la muestra, se expresó el valor obtenido de ese modo en cuanto a una presión de 1 MPa y se tomó el valor finalmente obtenido como el rendimiento de permeación al agua de la membrana porosa hueca.

5 "Síntesis de polímero"

<Síntesis de polímero (B-1)>

En un matraz equipado con un tubo de refrigeración, se colocó una composición de monómeros que contenía 50 partes de metacrilato de metilo, 50 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo ("ACRYESTER HO" (nombre comercial) fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) como (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) y 150 partes de N,N-dimetilacetamida (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., reactivo de calidad especial) como disolvente (S) y se purgó el interior del matraz con nitrógeno mediante burbujeo de nitrógeno. Posteriormente, se añadieron 0,2 partes de 2,2'-azobisisobutironitrilo (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., calidad especial de Wako) a la composición de monómeros en un estado en el que se calentó la composición de monómeros y se mantuvo la temperatura interna de la misma a 70°C, y después se retuvo la mezcla durante 4 horas. Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 80°C y se añadieron adicionalmente 0,2 partes de la misma cantidad que la previamente añadida de 2,2'-azobisisobutironitrilo a la composición de monómeros, después se retuvo la mezcla durante 60 minutos para completar la polimerización, se enfrió la mezcla resultante hasta temperatura ambiente, obteniendo de ese modo un líquido polimerizado (C-1) que contenía un polímero (B-1) al 40%.

Se midieron el Mn y Mw/Mn del polímero (B-1) contenido en el líquido polimerizado (C-1) y, como resultado, el Mn fue de 129.000 y Mw/Mn fue de 3,2. Los resultados se presentan en la tabla 1.

Además, se extrajo el polímero (B-1) del líquido polimerizado (C-1) y se secó, se analizaron la composición y la estructura del polímero (B-1) y, como resultado, la proporción de metacrilato de metilo fue del 50% y la proporción de metacrilato de 2-hidroxietilo fue del 50%. Dicho de otro modo, el polímero (B-1) es un copolímero que se compone del 50% de una unidad de metacrilato de metilo y el 50% de una unidad de metacrilato de 2-hidroxietilo. Los resultados se presentan en la tabla 1.

<Síntesis de polímeros (B-2) a (B-6)>

Se obtuvieron respectivamente un líquido polimerizado (C-2) que contenía un polímero (B-2) al 40%, un líquido polimerizado (C-3) que contenía un polímero (B-3) al 40%, un líquido polimerizado (C-4) que contenía un polímero (B-4) al 40%, un líquido polimerizado (C-5) que contenía un polímero (B-5) al 33% y un líquido polimerizado (C-6) que contenía un polímero (B-6) al 33% de la misma manera que el polímero (B-1), excepto que la composición de la composición de monómeros se cambió tal como se presenta en la tabla 1.

Se midieron el Mn y Mw/Mn de los polímeros (B-2) a (B-6) y se analizaron las composiciones y las estructuras de los mismos. Los resultados se presentan en la tabla 1.

<Síntesis de polímero (B'-1) (un ejemplo de referencia)>

En un matraz equipado con un tubo de refrigeración, se colocó una composición de monómeros que contenía 50 partes de metacrilato de metilo, 50 partes de monometil éter de poli(metacrilato de etilenglicol) ("BLEMME PME 400" (nombre comercial) fabricado por NOF CORPORATION) como otro monómero (b2) y 150 partes de N,N-dimetilacetamida (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., reactivo de calidad especial) como disolvente (S) y se purgó el interior del matraz con nitrógeno mediante burbujeo de nitrógeno. Posteriormente, se añadieron 0,2 partes de 2,2'-azobisisobutironitrilo (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., calidad especial de Wako) a la composición de monómeros en un estado en el que se calentó la composición de monómeros y se mantuvo la temperatura interna de la misma a 70°C, y después se retuvo la mezcla durante 4 horas. Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 80°C y se añadieron adicionalmente 0,2 partes de la misma cantidad que la previamente añadida de 2,2'-azobisisobutironitrilo a la composición de monómeros, después se retuvo la mezcla durante 60 minutos para completar la polimerización, se enfrió la mezcla resultante hasta temperatura ambiente, obteniendo de ese modo un líquido polimerizado (C'-1) que contenía un polímero (B'-1) al 40%.

Se midieron el Mn y Mw/Mn del polímero (B'-1) contenido en el líquido polimerizado (C'-1) y, como resultado, el Mn fue de 70.000 y Mw/Mn fue de 1,4. Los resultados se presentan en la tabla 1.

Además, se extrajo el polímero (B'-1) del líquido polimerizado (C'-1) y se secó, se analizaron la composición y la estructura del polímero (B'-1) y, como resultado, la proporción de metacrilato de metilo fue del 50% y la proporción de monometil éter de poli(metacrilato de etilenglicol) fue del 50%. Dicho de otro modo, el polímero (B'-1) es un copolímero que se compone del 50% de una unidad de metacrilato de metilo y el 50% de una unidad de monometil éter de poli(metacrilato de etilenglicol). Los resultados se presentan en la tabla 1.

<Síntesis de polímeros (B'-2) a (B'-5) (ejemplos de referencia)>

5 Se obtuvieron respectivamente un líquido polimerizado (C'-2) que contenía un polímero (B'-2) al 40%, un líquido polimerizado (C'-3) que contenía un polímero (B'-3) al 40%, un líquido polimerizado (C'-4) que contenía un polímero (B'-4) al 40% y un líquido polimerizado (C'-5) que contenía un polímero (B'-5) al 40% de la misma manera que el polímero (B'-1), excepto que la composición de la composición de monómeros se cambió tal como se presenta en la tabla 1.

10 Se midieron el Mn y Mw/Mn de los polímeros (B'-2) a (B'-5) y se analizaron las composiciones y las estructuras de los mismos. Los resultados se presentan en la tabla 1.

[Tabla 1]

Líquido polimerizado (C)		Ejemplo de síntesis 1	Ejemplo de síntesis 2	Ejemplo de síntesis 3	Ejemplo de síntesis 4	Ejemplo de síntesis 5	Ejemplo de síntesis 6	Ejemplo de síntesis 7*	Ejemplo de síntesis 8*	Ejemplo de síntesis 9*	Ejemplo de síntesis 10*	Ejemplo de síntesis 11*
Composición de monómeros (partes)	Metacrilato de metilo	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
	(Met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1)	50	50	40	35	30	25	50	100	-	10	50
	HEA	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	HEMA	50	50	40	35	30	25	-	-	-	-	-
	Otro monómero (b2)	-	-	20	30	40	50	-	-	-	-	50
Resultados de evaluación	DMAEMA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PEGMA ₄₀₀	-	-	-	-	-	-	50	-	-	90	-
	AIBN	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2
	Disolvente (S)	150	150	150	150	200	200	150	150	150	150	150
	DMAC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Composición de (B') o polímero (B')	Polímero (B) o polímero (B')	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B'-1	B'-2	B'-3	B'-4	B'-5
	Metacrilato de metilo	50	50	40	35	30	25	50	100	-	10	50
	(Met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1)	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	HEA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HEMA	50	50	40	35	30	25	-	-	-	-	-
Peso molecular y distribución de peso molecular	DMAEMA	-	-	20	30	40	50	-	-	-	-	-
	PEGMA ₄₀₀	-	-	-	-	-	-	50	-	-	90	50
	Mn	129.000	200.000	170.000	120.000	84.000	74.000	70.000	110.000	31.400	130.000	120.000
	Mw/Mn	3.2	3.8	3.5	3.9	4.4	4.6	1.4	2.1	10.5	6.2	4.1

* Los ejemplos de síntesis 7 a 11 son ejemplos de referencia

Las abreviaturas en la tabla 1 indican los siguientes compuestos.

- HEA: acrilato de 2-hidroxietilo (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., primera clase de Wako)
- 5 · HEAM: metacrilato de 2-hidroxietilo ("ACRYESTER HO" (nombre comercial) fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)
- DMAEMA: metacrilato de dimetilaminoetilo ("ACRYESTER DM" (nombre comercial) fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)
- 10 · PEGMA 400: monometil éter de poli(metacrilato de etilenglicol) ("BLEMME PME 400" (nombre comercial) fabricado por NOF CORPORATION))
- AIBN: 2,2'-azobisisobutironitrilo (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., calidad especial de Wako)
- 15 · DMAc: N,N-dimetilacetamida (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, reactivo de calidad especial)

"Fabricación de membrana"

- 20 Se mezclaron 5,1 partes de poli(fluoruro de vinilideno) ("Kynar 761A" (nombre comercial) fabricado por Arkema, Mw = 550.000) como polímero de formación de membrana (A) y 17,40 partes de N,N-dimetilacetamida (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., calidad especial de Wako) y se calentó la mezcla a 80°C para disolver el poli(fluoruro de vinilideno) en N,N-dimetilacetamida. Se recubrió esta disolución sobre un sustrato de vidrio para tener un grosor de 100 µm usando una recubridora de barra y después se secó, obteniendo de ese modo una membrana. El ángulo de contacto de la membrana con agua pura fue de 90°.

"Preparación de membrana porosa con forma de membrana plana"

30 <Ejemplo 1>

- En un recipiente de vidrio, se combinaron 5,1 partes de poli(fluoruro de vinilideno) ("Kynar 761 A" (nombre comercial) fabricado por Arkema, Mw = 550.000) como polímero de formación de membrana (A), 9,00 partes (3,60 partes en cuanto a sólidos) del líquido polimerizado (C-1) que contenía el polímero (B-1) como polímero (B) y 17,40 partes de N,N-dimetilacetamida (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., calidad especial de Wako) como disolvente (S) y se agitó la mezcla a 50°C durante 10 horas usando un agitador, preparando de ese modo una disolución madre de formación de membrana. Por cierto, el contenido de poli(fluoruro de vinilideno) y el contenido del polímero (B-1) son respectivamente del 16,2% y del 11,4% en el 100% de la disolución madre de formación de membrana.

- 40 Se dejó reposar la disolución madre de formación de membrana obtenida de ese modo a temperatura ambiente durante un día y después se recubrió sobre un sustrato de vidrio para tener un grosor de 200 µm usando una recubridora de barra, obteniendo de ese modo un laminado de membrana de recubrimiento.

- 45 Se sumergió el laminado de membrana de recubrimiento obtenido de ese modo en un líquido de coagulación que contenía 70 partes de agua desionizada y 30 partes de N,N-dimetilacetamida como líquido de coagulación a temperatura ambiente. Después se dejó reposar el laminado de membrana de recubrimiento en el líquido de coagulación durante 5 minutos, se desprendió el producto coagulado (precursor de membrana porosa) de la membrana de recubrimiento a partir del sustrato de vidrio, se lavó el producto coagulado de la membrana de recubrimiento con agua caliente a 80°C durante 5 minutos para retirar la N,N-dimetilacetamida, fabricando de ese modo una membrana porosa con forma de membrana plana. Se secó la membrana porosa con forma de membrana plana obtenida de ese modo a temperatura ambiente durante 20 horas, obteniendo de ese modo una pieza de ensayo de membrana porosa que tenía un grosor de 100 µm.

- 55 Se midieron el ángulo de contacto y el diámetro de poro promedio de la pieza de ensayo de membrana porosa obtenida de ese modo. Los resultados se presentan en la tabla 2.

<Ejemplos 2 a 6>

- 60 Se obtuvieron piezas de ensayo de membrana porosa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usaron aquellos presentados en la tabla 2 como disolución madre de formación de membrana y líquido de coagulación.

Se midieron el ángulo de contacto y el diámetro de poro promedio de las piezas de ensayo de membrana porosa obtenidas de ese modo. Los resultados se presentan en la tabla 2.

65 <Ejemplos comparativos 1 a 5>

Se obtuvieron piezas de ensayo de membrana porosa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usaron aquellos presentados en la tabla 2 como disolución madre de formación de membrana y líquido de coagulación.

- 5 Se midieron el ángulo de contacto y el diámetro de poro promedio de las piezas de ensayo de membrana porosa obtenidas de ese modo. Los resultados se presentan en la tabla 2.

[Tabla 2]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Disolución madre de formación de membrana	Polímero (A)	Kynar 761A	Kynar 761A	Kynar 761A	Kynar 761A	Kynar 761A	Kynar 761A	Kynar 761A	Kynar 761A	Kynar 761A	Kynar 761A	Kynar 761A
		5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
		Clase	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1	C-2	C-4	C-5
	Líquido polimerizado	Polímero contenido (B)	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-1	B-2	B-4	B-5
		Contenido (partes)	9,00	9,00	9,00	9,00	10,91	10,91	9,00	9,00	9,00	9,00
		Clase	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C
Líquido de coagulación	Disolvente (S)	Contenido (partes)	17,40	17,40	17,40	17,40	15,49	15,49	17,40	17,40	17,40	17,40
		Clase	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C	DMA _C
		Contenido (partes)	30	40	40	40	40	40	30	30	40	40
	Agua desionizada	Contenido (partes)	70	60	60	60	60	60	70	70	60	60
		Angulo de contacto (°)	61	56	69	62	68	67	82	80	76	78
		Diámetro de poro (nm)	300	30	70	85	80	83	590	Sin poros	Sin poros	80

Las abreviaturas en la tabla 2 indican los siguientes compuestos.

- Kynar 761A: poli(fluoruro de vinilideno) ("Kynar 761 A" (nombre comercial) fabricado por Arkema, Mw = 550.000)

5

- DMAc: N,N-dimetilacetamida (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, reactivo de calidad especial)

Tal como resulta claro a partir de los resultados en la tabla 2, la pieza de ensayo de membrana porosa obtenida en cada uno de los ejemplos tenía un ángulo de contacto de 70° o inferior y, por tanto, mostraba alta hidrofili-
10 Además, la pieza de ensayo de membrana porosa obtenida en cada uno de los ejemplos no contiene ácido (met)acrílico y, por tanto, apenas corroe un metal.

Mientras tanto, en el caso del ejemplo comparativo 1, puesto que se usó un polímero (B'-1) que no contenía una unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), el ángulo de contacto de la pieza de ensayo de membrana porosa
15 obtenida de ese modo con agua pura fue tan alto como de 82° y la hidrofili-
16 cida de la misma fue inferior a la de la pieza de ensayo de membrana porosa obtenida en cada uno de los ejemplos.

En el caso del ejemplo comparativo 2, puesto que se usó un polímero (B'-2) que no contenía una unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), el ángulo de contacto de la pieza de ensayo de membrana porosa
20 obtenida de ese modo con agua pura fue tan alto como de 80° y la hidrofili-
21 cida de la misma fue inferior a la de la pieza de ensayo de membrana porosa obtenida en cada uno de los ejemplos. Además, se observó la superficie de la membrana usando un microscopio electrónico de barrido, pero fue imposible observar los poros (sin poros).

En el caso del ejemplo comparativo 3, puesto que se usó el polímero (B'-3) que no contenía una unidad de metacrilato de metilo, el polímero (B'-3) fluyó fácilmente al líquido de coagulación, se disolvió la membrana y, por tanto, fue
25 imposible obtener una pieza de ensayo de membrana porosa. Así, fue imposible medir el ángulo de contacto y el diámetro de poro promedio.

En el caso del ejemplo comparativo 4, puesto que se usó un polímero (B'-4) que no contenía una unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), el ángulo de contacto de la pieza de ensayo de membrana porosa
30 obtenida de ese modo con agua pura fue tan alto como de 76° y la hidrofili-
31 cida de la misma fue inferior a la de la pieza de ensayo de membrana porosa obtenida en cada uno de los ejemplos. Además, se observó la superficie de la membrana usando un microscopio electrónico de barrido, pero fue imposible observar los poros (sin poros).

En el caso del ejemplo comparativo 5, puesto que se usó el polímero (B'-5) que no contenía una unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), el ángulo de contacto de la pieza de ensayo de membrana porosa obtenida de ese
35 modo con agua pura fue tan alto como de 78° y la hidrofili-
36 cida de la misma fue inferior a la de la pieza de ensayo de membrana porosa obtenida en cada uno de los ejemplos.

"Preparación de membrana porosa con forma de membrana de fibra hueca"

<Ejemplo 7>

Se tejió circularmente un multifilamento de fibra de poliéster (elaborada de PET, finura: 417 dtex) en forma cilíndrica
45 usando un aparato de fabricación de soportes y se sometió el producto tejido circularmente a un tratamiento térmico a 210°C, obteniendo de ese modo un soporte. El diámetro exterior del soporte obtenido de ese modo fue de 2,43 mm.

Se fabricó una membrana porosa con forma de membrana de fibra hueca usando un aparato 1 de fabricación ilustrado en la figura 1. Se envió la disolución madre usada en el ejemplo 1 a partir de un alimentador 2 de disolución madre
50 del aparato 1 de fabricación y se recubrió la disolución madre sobre un soporte 4 en una unidad 3 de recubrimiento. Posteriormente, se impregnó el soporte 4 recubierto con la disolución madre de formación de membrana con el líquido de coagulación en un baño 5 de coagulación a 80°C, de modo que se coaguló la disolución madre de formación de membrana, obteniendo de ese modo un precursor 6 de membrana de fibra hueca que tenía una capa porosa.

Como líquido de coagulación, se usó una disolución acuosa de DMAc al 40% en masa. Se repitió tres veces la etapa de inmersión del precursor de membrana de fibra hueca en agua caliente a 60°C y, finalmente, se secó el precursor de membrana de fibra hueca en un horno de secado calentado hasta 115°C durante 3 minutos para evaporar la
55 humedad, obteniendo de ese modo una membrana de fibra hueca.

El flujo de agua pura para permear la membrana de fibra hueca obtenida de ese modo fue de 13 (m³/m²/MPa/h) y el contenido del polímero (B-1) con respecto a la suma del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B-1) que va a estar contenido en la membrana porosa fue del 40% en masa.

<Ejemplos 8 a 12>

Se obtuvieron membranas de fibra hueca de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se usaron aquellas

presentadas en la tabla 3 en lugar de la disolución madre de formación de membrana usada en el ejemplo 7. El flujo de agua pura para permear las membranas de fibra hueca obtenidas de ese modo y el contenido del polímero (B) con respecto a la suma del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) que va a estar contenido en las membranas porosas se presentan en la tabla 3.

5

<Ejemplo 13>

Se sumergió la membrana porosa obtenida en el ejemplo 7 en una disolución preparada mezclando 20 partes de agua pura con 80 partes de etanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., primera calidad de Wako) y se dejó reposar durante 1 hora mientras se mantenía la temperatura interna a 60°C. Se sumergió la membrana de fibra hueca obtenida de ese modo en una gran cantidad de agua durante 1 hora para retirar el líquido de lavado y se dejó reposar en un horno de secado calentado hasta 60°C durante 3 horas para evaporar la humedad. El flujo de agua pura para permear la membrana de fibra hueca obtenida de ese modo fue de 52 (m³/m²/MPa/h) y el contenido del polímero (B-1) con respecto a la suma del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B-1) que va a estar contenido en la membrana porosa fue del 9% en masa.

10

15

<Ejemplos 14 a 20>

Se obtuvieron membranas de fibra hueca de la misma manera que en el ejemplo 13, excepto que se usaron aquellos presentados en la tabla 3 en lugar de la membrana de fibra hueca y el líquido de lavado usados en el ejemplo 13. El flujo de agua pura para permear las membranas de fibra hueca obtenidas de ese modo y el contenido del polímero (B) con respecto a la suma del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) que va a estar contenido en las membranas porosas se presentan en la tabla 3.

20

[Tabla 3]

		Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20
Disolución madre de formación de membrana usada		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 3	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Membrana de fibra hueca usada		-	-	-	-	-	-	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 9	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
	Disolvente (S)	-	-	-	-	-	-	Etanol	Etanol	DMAc	Etanol	DMAc	DMAc	DMAc	DMAc
	Clase	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Contenido (partes)	-	-	-	-	-	-	80	80	50	80	30	30	30	30
Líquido de lavado	Agua desionizada	100	100	100	100	100	100	20	20	50	20	70	70	70	70
	Temperatura de lavado (C)	60	60	60	60	60	60	60	60	50	60	60	60	60	60
Resultados de evaluación para la membrana porosa	Contenido de polímero (B) (%) en peso)	40	39	38	29	31	31	9	10	11	16	0,2	0,5	1,1	0,8
	Flujo de agua pura (m ³ /m ² /MPa/h)	13	10	19	14	15	20	52	60	45	38	48	50	52	56

<Ejemplo comparativo 6 a ejemplo comparativo 9>

5 Se obtuvieron membranas de fibra hueca de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se usaron aquellas presentadas en la tabla 3 en lugar de la disolución madre de formación de membrana usada en el ejemplo 7. El flujo de agua pura para permear las membranas de fibra hueca obtenidas de ese modo y el contenido del polímero (B') con respecto a la suma del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B') que va a estar contenido en las membranas porosas se presentan en la tabla 4.

<Ejemplo comparativo 10 y ejemplo comparativo 11>

10 Se obtuvieron membranas de fibra hueca de la misma manera que en el ejemplo 13, excepto que se usaron aquellos presentados en la tabla 3 en lugar de la membrana de fibra hueca y el líquido de lavado usados en el ejemplo 13. El flujo de agua pura para permear las membranas de fibra hueca obtenidas de ese modo y el contenido del polímero (B') con respecto a la suma del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B') que va a estar contenido en las membranas porosas se presentan en la tabla 4.

15

[Tabla 4]

			Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo comparativo 11
Disolución madre de formación de membrana usada			Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 4
Membrana de fibra hueca usada			-	-	-	-	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 9
Líquido lavado	Disolvente (S)	Clase	-	-	-	-	Etanol	Etanol
		Contenido (partes)	-	-	-	-	80	80
	Agua desionizada	100	100	100	100	100	20	20
Temperatura de lavado (°C)		60	60	60	60	60	60	60
Resultados de evaluación para la membrana porosa		Contenido de polímero (B) (% en peso)	35	40	No formada	9	24	3
		Flujo de agua pura (m ³ /m ² /MPa/h)	0	0	No formada	0,3	0,2	0,6

Tal como resulta evidente a partir de los resultados de la tabla 3 y la tabla 4, el flujo de agua pura para permear la membrana de fibra hueca obtenida en cada uno de los ejemplos fue de 10 (m³/m²/MPa/h) o más y menos de 200 (m³/m²/MPa/h) y, por tanto, la membrana de fibra hueca mostró una alta permeabilidad al agua. Además, la pieza de ensayo de membrana porosa obtenida en cada uno de los ejemplos no contiene ácido (met)acrílico y, por tanto, apenas corroe un metal.

Mientras tanto, en el caso del ejemplo comparativo 6, puesto que se usó el polímero (B'-1) que no contenía una unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), la hidrofilicidad fue baja, no se obtuvo una estructura porosa favorable y el flujo de agua pura para permear la membrana de fibra hueca obtenida de ese modo fue tan bajo como de 0 (m³/m²/MPa/h).

En el caso del ejemplo comparativo 7, puesto que se usó el polímero (B'-2) que no contenía una unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), la hidrofilicidad fue baja, no se obtuvo una estructura porosa favorable y el flujo de agua pura para permear la membrana de fibra hueca obtenida de ese modo fue tan bajo como de 0 (m³/m²/MPa/h).

En el caso del ejemplo comparativo 8, puesto que se usó el polímero (B'-3) que no contenía una unidad de metacrilato de metilo, el polímero (B'-3) fluyó fácilmente al líquido de coagulación, se disolvió la membrana y, por tanto, fue imposible obtener una membrana de fibra hueca. Así, fue imposible medir el flujo de agua pura para permear la membrana de fibra hueca.

En el caso del ejemplo comparativo 9, puesto que se usó el polímero (B'-4) que no contenía una unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), la hidrofilicidad fue baja, no se obtuvo una estructura porosa favorable y el flujo de agua pura para permear la membrana de fibra hueca obtenida de ese modo fue tan bajo como de 0,3 (m³/m²/MPa/h).

En el caso del ejemplo comparativo 10, puesto que se usó el polímero (B'-1) que no contenía una unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), la hidrofilicidad fue baja, no se obtuvo una estructura porosa favorable y el flujo de agua pura para permear la membrana de fibra hueca obtenida después de un lavado con una disolución acuosa al 80% de DMAc fue tan bajo como de 0,2 (m³/m²/MPa/h).

En el caso del ejemplo comparativo 11, puesto que se usó el polímero (B'-4) que no contenía una unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), la hidrofilicidad fue baja, no se obtuvo una estructura porosa favorable y el flujo de agua pura para permear la membrana de fibra hueca obtenida después de un lavado con una disolución acuosa al 80% de etanol fue tan bajo como de 0,6 (m³/m²/MPa/h).

Aplicabilidad industrial

Según la invención, es posible proporcionar una membrana porosa que muestra alta hidrofilicidad y permeabilidad al agua y apenas corroe un metal. Por consiguiente, la invención puede usarse de manera adecuada como membrana porosa, y es extremadamente importante a nivel industrial.

Explicaciones de letras o números

1 Aparato de fabricación

2 Alimentador de disolución madre

3 Unidad de recubrimiento

4 Soporte

5 Baño de coagulación

6 Precursor de membrana de fibra hueca

REIVINDICACIONES

1. Membrana porosa, que comprende:

5 un polímero de formación de membrana (A), en la que el polímero de formación de membrana (A) es un polímero que contiene flúor; y

10 un polímero (B) que contiene una unidad de metacrilato de metilo y una unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), en la que el contenido de la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) en el polímero (B) es de desde el 20 hasta el 60% en masa, en la que el polímero (B) es un copolímero al azar obtenido copolimerizando una composición de monómeros que contiene metacrilato de metilo y la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1), en la que la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) es un monómero seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, poli((met)acrilato de etilenglicol) y poli((met)acrilato de propilenglicol);

15 caracterizada porque la proporción del polímero (B) con respecto a la suma del polímero de formación de membrana (A) y el polímero (B) en la membrana porosa es de desde el 0,1 hasta el 40% en masa y en la que el contenido de polímero de formación de membrana (A), polímero (B) y unidad de (met)acrilato (b1) se determina mediante el método divulgado en el presente documento.

20 2. Membrana porosa según la reivindicación 1, en la que un flujo de agua pura para permear la membrana porosa a 25°C, tal como se mide mediante el método divulgado en el presente documento, es de 10 (m³/m²/MPa/h) o más y menos de 200 (m³/m²/MPa/h).

25 3. Membrana porosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el polímero (B) contiene otra unidad de monómero (b2).

30 4. Membrana porosa según la reivindicación 3, en la que la otra unidad de monómero (b2) es una unidad de (met)acrilato que contiene nitrógeno.

35 5. Membrana porosa según la reivindicación 4, en la que la unidad de (met)acrilato que contiene nitrógeno es o bien una unidad de metacrilato de dimetilaminoetilo o bien una sal cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo.

6. Membrana porosa según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que la unidad de metacrilato de metilo, la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) y la otra unidad de monómero (b2) en el polímero (B) son todas ellas unidades de metacrilato.

40 7. Membrana porosa según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en la que la unidad de metacrilato de metilo es de desde el 20 hasta el 60% en masa, la unidad de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (b1) es de desde el 20 hasta el 60% en masa y la otra unidad de monómero (b2) es de desde el 1 hasta el 60% en masa en el polímero (B).

45 8. Membrana porosa según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en la que el peso molecular promedio en número del otro monómero (b2) que constituye el polímero (B) es de 300 o menos.

50 9. Membrana porosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que un ángulo de contacto de una superficie exterior de la membrana porosa con agua pura, tal como se mide mediante el método divulgado en el presente documento, es de desde 1 hasta 70°.

55 10. Membrana porosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que un diámetro de poro promedio de una superficie de la membrana porosa, tal como se mide mediante el método divulgado en el presente documento, es de 300 nm o menos.

11. Membrana porosa según la reivindicación 10, en la que un diámetro de poro promedio de una superficie de la membrana porosa, tal como se mide mediante el método divulgado en el presente documento, es de 150 nm o menos.

60 12. Membrana porosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que una forma de la membrana porosa es una forma de fibra hueca.

65 13. Aparato para el tratamiento de aguas que usa la membrana porosa con forma de fibra hueca según la reivindicación 12.

FIG. 1

