



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 433**

51 Int. Cl.:
B01D 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00908409 .6**

86 Fecha de presentación : **27.01.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1144097**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.10.2001**

54 Título: **Proceso para la producción de membranas microporosas de fibras huecas a partir de polímeros termoplásticos perfluorados.**

30 Prioridad: **29.01.1999 US 117852 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73 Titular/es: **Entegris, Inc.**
3500 Lyman Boulevard
Chaska, Minnesota 55318, US

72 Inventor/es: **Cheng, Kwok-Shun;**
Patel, Rajnikant, B. y
Gates, T., Dean

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 292 433 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

Proceso para la producción de membranas microporosas de fibras huecas a partir de polímeros termoplásticos perfluorados.

Esta invención se refiere a un proceso para producir membranas porosas de fibras huecas a partir de polímeros termoplásticos perfluorados. Más específicamente, esta invención se refiere a un proceso para producir membranas microporosas que tienen una superficie esencialmente sin piel en al menos una de las superficies interna y externa.

Antecedentes de la invención

Las membranas microporosas se usan en una extensa diversidad de aplicaciones. Se emplean como filtros de separación, eliminan partículas y bacterias de diversas soluciones, tales como las soluciones de la industria farmacéutica que contienen sustancias amortiguadoras y terapéuticas, las soluciones acuosas ultrapuras y las soluciones de disolventes orgánicos de los procesos de fabricación de plaquetas microelectrónicas, y para procesos de pretratamiento de purificación del agua. Además se usan en dispositivos médicos de diagnóstico donde su gran porosidad aporta propiedades ventajosas de absorción y drenaje.

Las membranas de fibras huecas también se usan como contactores de membrana, típicamente para aplicaciones de desgasificación o absorción de gases. Los contactores unen dos fase, es decir, dos fases líquidas o una fase líquida y una fase gaseosa, con objeto de transferir un componente de una fase a la otra. Un proceso corriente es la transferencia de masa gas-líquido, tal como la absorción de gas, en la que un gas o un componente de una corriente de gases se absorbe en un líquido. Otro ejemplo es la desgasificación de un líquido, en la que un líquido que contiene gas disuelto se pone en contacto con el aire, el vacío o una fase distinta para eliminar el gas disuelto. En un ejemplo de absorción convencional de gas se dispersan burbujas gaseosas en un líquido absorbente para aumentar la superficie gas/líquido y aumentar el coeficiente de transferencia de los productos a absorber de la fase gaseosa. A la inversa, en la operación en contracorriente de las torres de pulverización, las torres de rectificación de relleno, etc., pueden pulverizarse gotas de líquido o puede transportarse el líquido formando una película delgada. De modo similar, pueden dispersarse gotas de un líquido inmisible en un segundo líquido para mejorar la transferencia. Las columnas de rectificación de relleno y las columnas de bandejas tienen una deficiencia porque los caudales individuales de las dos fases no se pueden variar independientemente, dentro de intervalos amplios, sin provocar desbordamientos, arrastres, etc. Sin embargo, si las dos fases están separadas por una membrana puede variarse independientemente el caudal unitario de cada fase. Además se dispone de toda la superficie, incluso con caudales unitarios relativamente reducidos. Debido a estas ventajas las membranas de fibras huecas se usan cada vez más en las aplicaciones de contactores.

Las membranas microporosas hidrófobas se usan corrientemente en aplicaciones de contactores con una solución acuosa que no humedece la membrana. La solución fluye por un lado de la membrana y por el otro fluye una mezcla de gases a una presión inferior que la de la solución. Las presiones de cada lado de la membrana se mantienen de modo que la presión del líquido no supere la presión crítica de la membrana y de modo que el gas no burbujee en el líquido. La presión crítica, presión a la que la solución penetrará en los poros, depende directamente del material usado para hacer la membrana, inversamente del tamaño de los poros de la membrana y directamente de la tensión superficial del líquido que esté en contacto con la fase gaseosa. Las membranas de fibras huecas se usan fundamentalmente por la capacidad de obtener una densidad de empaquetamiento muy alta con tales dispositivos. La densidad de empaquetamiento se refiere a la cantidad de superficie útil de filtrado por unidad de volumen del dispositivo. Asimismo, pueden trabajar poniendo en contacto la corriente de alimentación con la superficie interna o la externa, dependiendo de lo que sea más ventajoso en la aplicación particular. Las aplicaciones típicas de membranas de contacto son: eliminar gases disueltos de los líquidos, "desgasificación"; o añadir una sustancia gaseosa a un líquido. Por ejemplo, se añade ozono a agua muy pura para lavar microplaquetas semiconductoras.

En muchas aplicaciones se prefieren las membranas contactoras porosas porque tienen mayor transferencia de masa que las membranas no porosas. En las aplicaciones con líquidos de tensiones superficiales bajas, las membranas de menor tamaño de poro podrán trabajar a mayores presiones debido a su resistencia a la intrusión o penetración. En las aplicaciones en que el gas a transferir tenga gran solubilidad en la fase líquida, la resistencia a la transferencia de masa de las membranas con piel representa un perjuicio para la eficacia de la operación.

Z. Qi y E. L. Cussler (*J. Membrane Sci.* 23(1985) 333-345) muestran que la resistencia de las membranas controla la absorción de gases tales como el amoníaco, el SO₂ y el SH₂ en soluciones de hidróxido sódico. Esto parece ser verdad en general para contactores usados con ácidos y bases fuertes o muy ionizados como líquido de absorción. En estas aplicaciones sería ventajosa una membrana contactora más porosa, tal como una membrana microporosa, porque se reduciría la resistencia de la membrana. Esto resultaría factible si el líquido no penetrase en los poros y no aumentase la resistencia. Eso sería posible con los materiales de tensión superficial muy baja, usados en la presente invención, sin recubrir la superficie de las fibras con un material de baja tensión superficial, que es una etapa adicional y compleja del proceso de fabricación.

Una ventaja en las aplicaciones de contactores es que la muy baja tensión superficial de estos polímeros perfluorados permite su uso con líquidos de baja tensión superficial. Por ejemplo, los reveladores sumamente corrosivos que se usan en la industria de fabricación de semiconductores pueden contener aditivos reductores de la tensión superficial, tales como los surfactantes o agentes tensoactivos. Estos reveladores no podrían desgasificarse con membranas micro-

porosas típicas porque el líquido penetraría en los poros a las presiones usadas y las atravesaría, provocando la pérdida de la solución y una evaporación excesiva. Además, el líquido que llenase los poros aumentaría mucho la resistencia a la transferencia de masa del transporte de gas. La Patente de EE.UU. 5.749.941 describe cómo no pueden usarse membranas convencionales de fibras huecas, de polipropileno o polietileno, en la absorción de anhídrido carbónico o ácido sulfhídrico en soluciones acuosas que contengan un disolvente orgánico, sin el uso de un aditivo en disolución que evite la fuga. Aunque en estas aplicaciones podrían funcionar las membranas de PTFE, presumiblemente debido a su menor tensión superficial, éstas son difíciles de procesar formando fibras huecas. Las membranas de la presente invención se hacen a partir de polímeros que tienen propiedades de tensión superficial similares a las del PTFE y se fabrican con mayor facilidad formando membranas de fibras huecas de pequeño diámetro.

Las membranas microporosas tienen una estructura porosa continua que se extiende por toda la membrana. Los trabajadores del sector consideran que el intervalo de anchura de los poros ha de estar entre 0,05 micras aproximadamente y 10,0 micras aproximadamente. Tales membranas pueden tener la forma de láminas, tubos o fibras huecas. Las fibras huecas tienen la ventaja de poderse incorporar en dispositivos separadores con altas densidades de empaquetado. La densidad de empaquetado se refiere a la cantidad de superficie útil de filtrado por unidad de volumen del dispositivo. También pueden trabajar poniendo en contacto la corriente de alimentación con la superficie interna o la externa, dependiendo de lo que sea más ventajoso en la aplicación particular.

Una membrana porosa de fibras huecas es un filamento tubular que comprende un diámetro externo, un diámetro interno, con un espesor de pared porosa entre ellos. El diámetro interno define la parte hueca de la fibra y se usa para transportar fluido, ya sea la corriente de alimentación a filtrar a través de la pared porosa o el permeado si el filtrado se hace desde la superficie externa. La parte interna hueca se denomina a veces el lumen.

La superficie externa o interna de una membrana microporosa de fibras huecas puede tener piel o no tener piel. Una piel es una capa superficial densa y delgada, integral con la subestructura de la membrana. En las membranas con piel la mayor parte de la resistencia al flujo a través de la membrana reside en la fina piel. En las membranas microporosas, la piel superficial contiene poros que desembocan en la estructura porosa continua de la subestructura. En las membranas microporosas con piel, los poros representan una pequeña fracción de la superficie. Una membrana sin piel será porosa en la mayor parte de su superficie. La porosidad puede estar compuesta por poros simples o por zonas de porosidad. Porosidad se refiere aquí a porosidad superficial, que se define como la relación del área superficial de los orificios de los poros respecto al área frontal total de la membrana. Las membranas microporosas pueden clasificarse en simétricas y asimétricas, refiriéndose a la uniformidad del tamaño de los poros a través del espesor de la membrana. En el caso de una fibra hueca, éste constituye la pared porosa de la fibra. Las membranas simétricas tienen esencialmente un tamaño de poro uniforme a través de la sección transversal de la membrana. Las membranas asimétricas tienen una estructura en la que el tamaño de los poros es función de la posición a través de la sección transversal. Otra manera de definir la asimetría es la relación de los tamaños de los poros de una superficie respecto a los de la superficie opuesta.

Los fabricantes producen membranas microporosas a partir de una diversidad de materiales, siendo las clases más generales los polímeros sintéticos. Una clase importante de polímeros sintéticos la constituyen los polímeros termoplásticos, que pueden hacerse fluidos y moldearse cuando se calientan y que pueden recuperar sus propiedades originales de sólido cuando se enfrían. A medida que las condiciones de la aplicación en la que vaya a usarse la membrana sean más severas, quedan limitados los materiales que pueden usarse. Por ejemplo, las soluciones basadas en disolventes orgánicos usadas para el recubrimiento de microplaquetas en la industria microelectrónica disolverán, o esponjarán y debilitarán, las membranas poliméricas más comunes. Los baños de decapado o desmoldeado a alta temperatura de la misma industria consisten en compuestos sumamente ácidos y oxidantes, los cuales destruirán las membranas hechas de polímeros comunes. Dado que las membranas hechas a partir de polímeros termoplásticos perfluorados, tales como el poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(alquiloviniléter)) (POLI(PTFE-CO-PFVAE)) o el poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (FEP), no se ven afectadas negativamente por las severas condiciones de uso, tienen una ventaja clara respecto a las membranas hechas de polímeros menos estables química y térmicamente.

Al ser químicamente inertes los polímeros POLI(PTFE-CO-PFVAE) y FEP resulta difícil fabricar membranas a partir de los mismos usando métodos típicos de colada o moldeo de la solución. Es posible fabricar membranas a partir de ellos usando el proceso de Separación de Fases Inducida Térmicamente (*Thermally Induced Phase Separation - TIPS*). En un ejemplo del proceso de TIPS se mezclan un polímero y un líquido orgánico, calentándolos a continuación en una extrusora hasta una temperatura en la que el polímero se disuelve. Se conforma una membrana por extrusión a través de una boquilla de extrusión y se enfría la membrana extruida de modo que se forma un gel. Durante el enfriamiento, la temperatura de la solución del polímero se reduce por debajo de la temperatura crítica superior de la solución. Esta es la temperatura en la cual o por debajo de la cual se forman dos fases a partir de la solución homogénea calentada, una fase fundamentalmente de polímero, la otra fundamentalmente de disolvente. Si se lleva a cabo apropiadamente, la fase rica en disolvente forma una porosidad continua de interconexión. Después se extrae la fase rica en disolvente y se seca la membrana. En las Patentes de EE.UU. 4.902.456, 4.906.377; 4.990.294; y 5.032.274 se describen membranas de POLI(PTFE-CO-PFVAE) y FEP fabricadas mediante el proceso de TIPS. En las patentes 4.902.456 y 4.906.377 las membranas tienen una superficie densa con intervalos de orificios o poros similares a grietas, o por separado o como serie de varios poros. Las patentes 4.990.294 y 5.032.274 describen el uso de un recubrimiento del disolvente de la disolución sobre la membrana formada a medida que sale de la boquilla. Ambas superficies consisten en una piel densa con áreas porosas. En una realización, la membrana producida sin

ES 2 292 433 T3

coextrusión en forma de lámina es estirada en dirección transversal. La superficie de membrana de estas membranas consiste en estructuras de apariencia nodular separadas por orificios similares a grietas.

5 La Patente de EE.UU. 5.395.570 describe un método de extrusión de membranas de fibras huecas en el que se usa un cabezal cuádruple de extrusión para extruir una fibra hueca con un fluido en el interior del lumen, una capa de recubrimiento y una capa de fluido refrigerante. Este método requiere un cabezal extrusor complejo y medios de control del flujo, así como una capa separada de recubrimiento que consiste en el disolvente situada entre el fluido refrigerante y la fibra extruida. Además, la fibra extruida no se pone en contacto inmediatamente con el fluido refrigerante, sino que pasa a una zona inferior del cabezal de extrusión antes de que la capa cuarta (refrigerante) se ponga en contacto con la fibra recubierta.

15 La Patente de EE.UU. 4.564.488 describe un proceso para preparar fibras y membranas porosas. El proceso supone formar una mezcla homogénea de un polímero y al menos otro líquido inerte respecto al polímero. La mezcla debe tener un intervalo de temperatura de miscibilidad completa y un intervalo de temperatura en el que exista una carencia de miscibilidad. La mezcla se extruye, a una temperatura superior a la temperatura de separación, en un baño que contiene preferentemente en su totalidad o en su mayor parte el líquido inerte. El baño se mantiene por debajo de la temperatura de separación. Se describe, pero no se reivindica, una realización en la que la mezcla homogénea se extruye inmediatamente en el baño que contiene en su totalidad o en su mayor parte el líquido inerte, es decir, el disolvente. No se incluyen polímeros termoplásticos perfluorados como "polímeros habituales" que estén en el ámbito de la patente. No se hace ninguna mención de la necesidad de métodos especiales para extruir inmediatamente a muy altas temperaturas en el baño refrigerante.

25 El documento WO 95/02447 describe membranas asimétricas de PTFE hechas recubriendo sobre un sustrato una solución de PTFE en un cicloalcano perfluorado calentado a unos 340°C, eliminando el disolvente y enfriando el PTFE sobre el sustrato, de modo que una superficie de la membrana resulta menos porosa que la otra, y opcionalmente eliminando el sustrato. No se hace ninguna mención de aplicar este método a membranas no soportadas de fibras huecas.

30 La Patente de EE.UU. 4.443.116 describe un proceso para hacer una estructura porosa de polímero fluorado. Los polímeros aplicables son copolímeros de tetrafluoroetileno y perfluoroviniléter con un grupo funcional de fluoruro de sulfonilo (-SO₂F), sulfonato (SO₃Z) o carboxilato (COOZ), donde Z es un catión. La presencia de un grupo funcional polar facilita en gran medida la solubilidad. Se usa un método de separación de fases inducida térmicamente en el que el disolvente debe cristalizar después del enfriamiento y de la separación de fases. El disolvente se retira cuando está en estado sólido. No se dan datos de la estructura de los poros, ni de la permeabilidad.

35 En la Patente de EE.UU. 5.158.680 se describen membranas de láminas de PTFE, POLI(PTFE-CO-PFVAE) y FEP en las que se mezclan una dispersión acuosa de PTFE, con partículas de 1 micra o menos, y un polímero formador de filamentos, se conforma una membrana y se calienta por encima de la temperatura de fusión, y después se elimina el polímero formador de filamentos.

40 Para la filtración de soluciones ultrapuras se requieren niveles despreciablemente bajos de materia residual extraíble de la membrana. El proceso de TIPS sólo requiere la eliminación, después de la extrusión, del disolvente de extrusión de bajo peso molecular. Este material se elimina fácilmente por extracción con un disolvente y, dado que los materiales de POLI(PTFE-CO-PFVAE) y de FEP son inertes al disolvente de extracción, no se produce ningún cambio en las propiedades de la membrana. La extracción es simple y completa debido a la gran porosidad de la membrana y a la gran difusión del disolvente de bajo peso molecular. Las membranas hechas por extracción de un polímero o una resina cumplirían estos requisitos con extrema dificultad, debido a la dificultad inherente de eliminar los polímeros o resinas que se difunden lentamente.

45 Las membranas previas de POLI(PTFE-CO-PFVAE) y FEP hechas con el método de TIPS requerían la extrusión a través de un intervalo de aire. En las Patentes de EE.UU. 4.902.456; 4.906.377; 4.990.294; y 5.032.274 se describen membranas de POLI(PTFE-CO-PFVAE) y FEP hechas por el proceso de TIPS. En las patentes 4.902.456 y 4.906.377 las membranas tienen una superficie densa con intervalos de orificios o poros similares a grietas, o por separado o como serie de varios poros. Las patentes 4.990.294 y 5.032.274 describen el uso de un recubrimiento del disolvente de la disolución sobre la membrana formada a medida que sale de la boquilla. En una realización, la membrana en forma de lámina es estirada en dirección transversal. Se ha encontrado que la rápida evaporación del disolvente, a las elevadas temperaturas de extrusión, originó la formación de piel y un control escaso de la porosidad superficial. Para resolver los problemas de formación de piel los inventores previos emplearon un método de recubrimiento de disolvente y postestiramiento. En el método de recubrimiento del disolvente se usa el disolvente, aceite caliente de *Halocarbon* (hidrocarburo halogenado), calentado a unos 300°C, para recubrir las superficies de la masa fundida tan pronto como sale de la boquilla la masa fundida. Aunque este método suprime la evaporación, introduce otros problemas de proceso. En primer lugar, es muy difícil recubrir uniformemente con disolvente caliente una superficie de una masa fundida porque el aceite caliente de *Halocarbon* tiene tendencia a formar gotas. En lugar de un recubrimiento uniforme, el recubrimiento de disolvente tiende a estriarse a lo largo de la superficie de la masa fundida. Después de que la solución se enfría y se solidifica, la superficie de la membrana muestra una porosidad irregular debido a la falta de uniformidad del recubrimiento de disolvente. En segundo lugar, la temperatura del aceite puede ser desigual y la membrana resultante mostraría un grado elevado de variación en las propiedades de la membrana debido al brusco enfriamiento de las superficies. En tercer lugar, el aceite caliente tiende a reblandecer la masa fundida extruida y la fibra extruida tiende a desunirse o desintegrarse durante el proceso.

ES 2 292 433 T3

En las Patentes de EE.UU. 4.990.294 y 5.032.274 se ha descrito el postestiramiento como otra técnica para mejorar la permeabilidad de una membrana de PFA con piel. Aunque el estiramiento no aumenta substancialmente la permeabilidad, produce su propio conjunto de efectos secundarios indeseables. En primer lugar, para que el estiramiento sea eficaz la membrana base con piel debe ser muy uniforme en su espesor y en su resistencia mecánica. Cualquier defecto de uniformidad de la membrana base resultará ampliado tan pronto como se someta a estiramiento la membrana, puesto que bajo la misma fuerza de estiramiento las zonas débiles se estirarán más que las zonas resistentes. Como se ha mencionado anteriormente, es muy difícil producir membranas base con la técnica de recubrimiento de disolvente. Si no se usa el recubrimiento de disolvente, la fuerte evaporación del agente de formación de los poros (*porogen*) normalmente produce un polímero seco en los labios de la boquilla. A continuación este polímero seco acumulado estría las superficies de la masa fundida, produciendo en la membrana base líneas de debilidad latente. Tras el estiramiento, las membranas debilitadas se agrietarán a lo largo de líneas de "estriación".

Por consiguiente, sería deseable tener un proceso que elimine la rápida evaporación de disolvente de la superficie de las fibras, pero que no requiera aplicar un recubrimiento difícil, ni efectuar una etapa de estiramiento. También sería beneficioso producir una membrana sin piel que tenga gran porosidad superficial a fin de utilizar una proporción grande de la superficie de la membrana para permeación y retención.

Adicionalmente, sería deseable tener una membrana contactora porosa de fibras huecas para aplicaciones en las que se haya de transferir un gas sumamente soluble a un líquido que tenga una tensión interfacial baja.

Sumario de la invención

Esta invención proporciona membranas porosas de fibras huecas, sin piel y de flujo elevado, más específicamente, membranas microporosas de polímeros termoplásticos perfluorados, más específicamente poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(alquiloviniléter)) (POLI(PTFE-CO-PFVAE)) o poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (FEP). Estas membranas son capaces de trabajar en entornos químicos severos sin que se libere ninguna materia extraíble. En comparación con las membranas de la técnica anterior, las membranas de la invención tienen mayor porosidad superficial, lo cual se traduce en gran permeabilidad o flujo.

Una realización de esta invención proporciona membranas contactoras porosas de fibras huecas de polímeros termoplásticos perfluorados, más específicamente poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(alquiloviniléter)) (POLI(PTFE-CO-PFVAE)) o poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (FEP), y su uso.

Se proporciona un proceso para producir estas membranas. El proceso se basa en el método de hacer estructuras y membranas porosas por Separación de Fases Inducida Térmicamente (*Thermally Induced Phase Separation - TIPS*). En primer lugar se prepara una mezcla de gránulos poliméricos, normalmente con un tamaño menor que el suministrado por el fabricante, y un disolvente, tal como oligómero de clorotrifluoroetileno, dándole una consistencia de pasta o similar a pasta. El polímero comprende aproximadamente entre un 12% y un 35% en peso de la mezcla. El disolvente se elige de modo que la formación de la membrana tenga lugar por separación de fases de líquido-líquido, en lugar de sólido-líquido, cuando se extruye y enfría la solución. Los disolventes preferidos son polímeros saturados de clorotrifluoroetileno de bajo peso molecular. Un disolvente preferido es el HaloVac® 60, de *Halocarbon Products Corporation, River edge, NJ*. La elección del disolvente viene impuesta por la capacidad del disolvente para disolver el polímero cuando se calienta formando una solución a la temperatura crítica superior de la solución, pero sin que hierva excesivamente a esa temperatura. La extrusión de la fibra se denomina hilado y la longitud de la fibra extruida, desde la salida de la boquilla hasta la estación receptora, se denomina línea de hilado. La pasta se introduce de modo dosificado en un cilindro extrusor calentado, donde se eleva la temperatura por encima de la temperatura crítica superior de la solución para que se produzca la disolución. La solución homogénea se extruye a continuación, a través de una boquilla anular, directamente en un baño líquido refrigerante sin ningún intervalo de aire. El baño líquido refrigerante se mantiene a una temperatura inferior a la temperatura crítica superior de la solución del polímero. El baño líquido preferido es un no disolvente del polímero termoplástico, incluso a la temperatura de extrusión. Tras la refrigeración, la solución calentada y conformada es sometida a una separación de fases y se obtiene una fibra en gel. La punta de la boquilla está sumergida ligeramente para el hilado vertical, es decir, la línea de hilado cae hacia abajo, en el sentido de un cuerpo en caída libre. Para el hilado horizontal, donde la línea de hilado sale directamente en posición horizontal y se mantiene más o menos en ese plano hasta al menos el primer rodillo guía, se usa una boquilla de diseño especial. La boquilla se posiciona firmemente contra una pared aislante, penetrando la punta de la boquilla por un orificio de la pared aisladora que tiene una junta estanca a los líquidos. Un canal de flujo del líquido refrigerante está dispuesto en una cavidad situada en el lado opuesto a la pared aislante, de modo que mantiene la salida de la boca de la boquilla en una condición sumergida. El líquido refrigerante fluye por el interior del canal y rebosa por una zona del canal de menor profundidad, manteniendo sumergida la salida de la boca de la boquilla con un flujo de líquido refrigerante. En ambos métodos, vertical y horizontal, se usan un calentador de refuerzo y medios de control de la temperatura para elevar brevemente la temperatura de la solución en la punta de la boquilla con objeto de evitar su enfriamiento prematuro. En una etapa posterior se elimina por extracción el disolvente de la disolución y la membrana de fibras huecas resultante se seca con moderación para evitar la contracción y el aplastamiento de la membrana. Opcionalmente, la fibra seca puede termofijarse entre 200°C y 300°C.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo del proceso de esta invención con extrusión vertical.

ES 2 292 433 T3

La figura 2 es un diagrama de flujo del proceso de esta invención con extrusión horizontal.

La figura 3 es un dibujo de la boquilla usada en el hilado vertical de la fibra.

5 La figura 4 es un dibujo de la boquilla usada en el hilado horizontal de la fibra.

La figura 5 es una fotomicrografía a 3191X de la superficie interna de una membrana microporosa de fibras huecas hecha de poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(alquiloviniléter)), realizada según el Ejemplo 1, Muestra #3.

10 La figura 6 es una fotomicrografía a 3191X de la superficie externa de una membrana microporosa de fibras huecas hecha de poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(alquiloviniléter)), realizada según el Ejemplo 1, Muestra #3.

La figura 7 es una fotomicrografía a 3395X de la superficie interna de una membrana microporosa de fibras huecas hecha de poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(alquiloviniléter)), realizada según el Ejemplo 1, Muestra #8.

15 La figura 8 es una fotomicrografía a 3372X de la superficie externa de una membrana microporosa de fibras huecas hecha de poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(alquiloviniléter)), realizada según el Ejemplo 1, Muestra #8.

La figura 9 es una fotomicrografía a 984X de la superficie interna de una membrana microporosa de fibras huecas hecha de poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (FEP), realizada según el Ejemplo 5.

20 La figura 10 es una fotomicrografía a 1611X de la superficie externa de una membrana microporosa de fibras huecas hecha de poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (FEP), realizada según el Ejemplo 5.

25 La figura 11 es un gráfico que compara el rendimiento de contactores de membrana de fibras huecas hechos a partir de membranas con piel, respecto a un contactor hecho a partir de membranas sin piel, en la ozonización de agua.

La figura 12 es un esquema del equipo de ensayo usado para comparar contactores en aplicaciones de contacto de fluido-fluido.

30 La figura 13 es un gráfico que compara la absorción de anhídrido carbónico en agua usando contactores con membranas con piel y membranas sin piel.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

35 Una persona de competencia corriente en la técnica de hacer membranas porosas hallará que las enseñanzas de la presente invención pueden usarse para producir membranas porosas de fibras huecas, esencialmente sin piel, a partir de polímeros termoplásticos perfluorados que pueden disolverse en un disolvente para obtener una solución que tenga una temperatura crítica superior de la solución y que, cuando se enfríe la solución, se separe en dos fases por separación de fases de líquido-líquido. El poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(alquiloviniléter)) (POLI(PTFE-CO-PFVAE)) o el poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (FEP) son ejemplos de tales polímeros. El PFA Teflón® es un ejemplo de un poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(alquiloviniléter)) en el que el alquilo es fundamentalmente o completamente el grupo propilo. El FEP Teflón® es un ejemplo de poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno). Ambos son fabricados por *DuPont*. El Neoflón™ PFA (*Daikin Industries*) es un polímero similar al PFA Teflón® de *DuPont*. En la Patente de EE.UU. 5.463.006 se describe un polímero de poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(alquiloviniléter)) en el que el grupo alquilo es fundamentalmente metilo. Un polímero preferido es el Hyflon® POLI(PTFE-CO-PFVAE) 620, disponible en *Ausimont USA, Inc., Thorofare, NJ*.

40 Se ha encontrado que los polímeros saturados de clorotrifluoroetileno, de bajo peso molecular, son disolventes útiles con los polímeros POLI(PTFE-CO-PFVAE), PFA y FEP. Un disolvente preferido es el HaloVac® 60, *Halocarbon Products Corporation, River Edge, NJ*.

Composiciones del Hilado de Fibra

55 Se hace una pasta de polímero y disolvente mezclando en un recipiente la cantidad deseada del disolvente, pesado, con el polímero pesado previamente. El polímero se ha obtenido con un tamaño de partículas de 100 a 1000 micras aproximadamente, preferentemente unas 300 micras, o se ha reducido previamente a ese intervalo de tamaños mediante un proceso adecuado de trituración. Las partículas de mayores tamaños no se disuelven completamente en la etapa de calentamiento preferida, precisando un tiempo adicional de calentamiento, y las partículas menores requieren una trituración más cara que aumenta el coste del proceso. El polímero comprende aproximadamente entre el 12% y el 35% de la mezcla. Las mezclas de más del 35%, aproximadamente, no dan la porosidad adecuada y con un contenido de polímero menor del 12%, aproximadamente, las fibras resultantes son demasiado débiles.

60 Un ejemplo de un polímero saturado de clorotrifluoroetileno de bajo peso molecular es el HaloVac 60 (*Halocarbon Products Corporation*). La elección del disolvente viene impuesta por la capacidad del disolvente para disolver el polímero cuando se calienta formando una solución a la temperatura crítica superior de la solución, pero sin que hierva excesivamente a esa temperatura. Cuando la disolución tiene lugar a una temperatura bastante superior al punto de ebullición del disolvente se forman burbujas en el extrudato y se produce la rotura de la línea de hilado. No es

preciso que el disolvente sea un solo compuesto puro, sino que puede ser una mezcla de pesos moleculares, o de proporciones de copolímeros, de polímeros de clorotrifluoroetileno de bajo peso molecular. Tales mezclas pueden adaptarse para equilibrar la solubilidad con las características adecuadas del punto de ebullición.

5 *Disolución y Extrusión*

La pasta se introduce de modo dosificado en la zona calentada de mezcla de una extrusora de tornillos gemelos convencional y se calienta a una temperatura preferida comprendida entre unos 270°C y unos 320°C, con un intervalo más preferido de 285°C a 310°C, preferentemente bajo una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, para evitar la degradación del disolvente a estas temperaturas. La temperatura depende de la temperatura de fusión del polímero que se esté usando. La extrusora envía la solución calentada hacia una bomba dosificadora calentada, en serie, la cual suministra la solución a la boquilla anular y controla el caudal de extrusión. Si se requiere pueden usarse filtros en serie.

15 *Extrusión de la Fibra*

La producción de membranas de fibras huecas presenta dificultades que no se encuentran con la producción de membranas tales como una membrana pelicular, donde la membrana está soportada a medida que se solidifica. Esos problemas son aún mayores en el caso de la producción de fibras huecas a muy altas temperaturas. Las fibras huecas se hacen extruyendo una solución o dispersión de polímero a través del espacio anular de una boquilla compuesta por dos tubos concéntricos. El tubo interno transporta un fluido o un gas, el cual mantiene el diámetro interno que define el lumen durante la solidificación. En la operación, la solución de polímero se coextruye con el fluido del lumen en un baño líquido. En el método de separación de fases inducida térmicamente de esta invención, el baño líquido se mantiene a una temperatura inferior a la que tiene lugar la separación de fases con la solución de polímero que se esté usando. La solución conformada se enfría, tiene lugar la separación de fases y se solidifica la fibra. A diferencia de las membranas peliculares planas, que se recubren o extruyen sobre un soporte de rollos o bandas, o de las membranas tubulares, que se forman sobre la superficie interna o externa de un mandril, las fibras huecas extruidas no están soportadas mientras se solidifican. Dado que la solución extruida no está soportada, las fuerzas que transportan la fibra a través del baño refrigerante se ejercen directamente sobre la solución conformada a medida que se solidifica. Si son demasiado grandes, las fuerzas romperán la fibra.

Para disponer de un proceso útil con las fibras de la presente invención hay dos problemas interrelacionados que deben resolverse. Estos problemas son: la necesidad de tener una membrana sin piel con gran permeabilidad y poder extraer una solución que tenga una resistencia suficiente para producirla continuamente a una velocidad práctica. Los termoplásticos perfluorados funden a altas temperaturas, aproximadamente entre 260°C y 300°C, y son difíciles de disolver. Se conocen pocos disolventes e incluso tienen limitaciones los polímeros saturados de clorotrifluoroetileno de bajo peso molecular que se han hallado útiles. Entre estos disolventes, los tipos de mayores pesos moleculares tienen mayores puntos de ebullición. Comúnmente se acepta que en un proceso de TIPS el punto de ebullición del disolvente debe superar en 25°C a 100°C a la temperatura de fusión del polímero y debe tener una volatilidad baja a la temperatura de extrusión (Lloyd, D.R. et al, *J. Membrane Sci.* **64** 1-11 (1991)). No obstante, los polímeros saturados de clorotrifluoroetileno de bajo peso molecular con puntos de ebullición mayores de unos 280°C no son buenos disolventes de estos polímeros. Por consiguiente, ha de desarrollarse un método para usar disolventes que tengan puntos de ebullición menores que o próximos a la temperatura de fusión del polímero. A estas temperaturas el disolvente es muy volátil y, si se usa un intervalo de aire, la rápida pérdida de disolvente en el intervalo de aire aumentará la concentración del polímero en la superficie de la fibra y se producirá una membrana con piel de menor permeabilidad. Para evitar la formación de piel, por la rápida evaporación del disolvente, se sumerge la salida de la boquilla en un baño refrigerante.

La extrusión sumergida, aunque aparentemente es simple, en realidad es muy difícil de conseguir en la práctica. En el proceso de TIPS el extrudato calentado atraviesa un intervalo de aire antes de entrar en contacto con la superficie o baño líquido refrigerante. El intervalo de aire, la distancia existente desde la salida de la boquilla hasta la superficie refrigerante o de enfriamiento, sirve para la muy importante función de permitir el estirado de la masa fundida. El estirado puede describirse mediante la relación del espesor de la pared de la membrana al espacio anular de la boquilla. El intervalo de aire permite acelerar (estirar) la masa fundida y recogerla a un ritmo alto y económico. Sin embargo, la extrusión sumergida de fibras huecas sólo puede tolerar un grado bajo de estirado porque la fibra extruida se enfría y solidifica rápidamente cuando sale de la boquilla al baño refrigerante, haciéndose resistente al estirado. La fibra tiene fuerte tendencia a romperse mientras no esté totalmente solidificada. Por lo tanto es necesario hilar las fibras con un grado bajo de estirado.

En esta invención se perfeccionó la extrusión sumergida eliminando el intervalo de aire. En primer lugar, para eludir el dilema del estirado se hizo una boquilla de fibras huecas con un intersticio de boquilla inusualmente estrecho, de unas 350-400 μ , el cual define el espesor de la pared. Esto está muy cerca de la dimensión de la fibra final, de modo que se requiere un estirado mínimo. La boquilla se diseñó y mecanizó de manera que sólo la punta, unos 1,6 mm (1/16 de pulgada), estuviera en contacto con el líquido de enfriamiento. Esta modificación es crucial para el éxito de esta técnica. Dado que el líquido de enfriamiento tiene una temperatura mucho menor que el cuerpo de la boquilla, si se sumergiese una boquilla convencional se reduciría la temperatura de la boquilla hasta el punto en que la solución perdería su capacidad de fluir. Aunque sólo se sumergiese la punta, habría una disminución de la temperatura de la punta de la boquilla. Para controlar la temperatura de la punta de la boquilla y elevar la temperatura de la solución de la punta de la boquilla se usaron un microtermopar y un calentador de refuerzo situado estratégicamente.

ES 2 292 433 T3

La fibra puede extruirse en dos posiciones, horizontalmente o verticalmente, como se muestra en las figuras 1 y 2. La solución se dosifica a través de la boquilla anular, mediante la bomba de dosificación, a un ritmo volumétrico que coincide aproximadamente con la velocidad colectora de la línea de hilado. Esto es necesario para evitar un descenso significativo de la fibra que produjese la rotura del frágil extrudato. Los diámetros interno y externo, y el espacio anular resultante, están determinados por los requisitos de la fibra final. Un espesor de pared de 100 micras a 250 micras, preferentemente de 150 micras a 200 micras, dará una fibra útil. Las velocidades colectoras de la línea de hilado dependen de las dimensiones de la fibra y de la velocidad de extrusión. Pueden utilizarse velocidades de unos 6,1 a unos 61 metros por minuto (20 a 200 pies por minuto), siendo una velocidad preferida 30,5 metros por minuto (100 pies por minuto) aproximadamente.

Durante la extrusión de la fibra se llena el diámetro interno de la boquilla con un flujo continuo de líquido para evitar que se aplaste el lumen de la fibra. Es preciso llevar un control meticuloso del caudal unitario líquido del lumen para evitar variaciones descontroladas de las dimensiones de la fibra. El líquido debe tener un punto de ebullición suficientemente alto para que no se produzca ebullición ni en la boquilla ni en la fibra extruida. Esto podría provocar burbujas en el lumen y la rotura de la fibra. El líquido del lumen no debe afectar a la pared interna de la fibra de modo que se produzca la densificación de la superficie interna. Por ejemplo provocando la coagulación de la solución calentada de la interfaz de contacto entre el líquido del lumen y la pared interna, o extrayendo disolvente de esa interfaz y aumentando la concentración superficial del polímero. El líquido del lumen puede alimentarse a la boquilla a temperatura ambiente o precalentado a una temperatura de 200°C.

La boquilla está compuesta por una boquilla de cruceta estándar a la que está acoplada una boca de boquilla. La boquilla tiene dos zonas de control de la temperatura. La parte de cruceta de la boquilla se mantiene entre 270°C y 320°C, siendo preferido el margen de temperatura de 280°C a 290°C. La boca de la boquilla, que rodea la salida de la boquilla, se controla separadamente en un intervalo de 290°C a 320°C, preferentemente de 300°C a 310°C. La zona calentada de la boca de la boquilla eleva brevemente la temperatura de la solución cerca o por encima del punto de ebullición del disolvente.

La figura 1 ilustra la boca de boquilla usada para el hilado vertical de la fibra. La solución se introduce en la entrada circular (3) desde la boquilla de cruceta y se transporta a la salida (9) de la boquilla. El fluido del lumen se introduce en la boca de la boquilla por la entrada (2) y sale por la salida de la boquilla. El calentador (5) mantiene la solución en forma fluida. El sensor térmico (6) se usa con un regulador de la temperatura para mantener el calentador (5) a una temperatura determinada, superior a la temperatura de separación de la solución. La punta (9) de la boquilla está sumergida en el baño refrigerante (7). La fibra hueca (8) de membrana en gel sale de la boca de la boquilla a través de la salida (9) de la boquilla, llenando el fluido del lumen el diámetro interno de la fibra.

La figura 2 ilustra la boca de boquilla usada para el hilado horizontal de la fibra. La solución se introduce en la entrada circular (13) desde la boquilla de cruceta y se transporta a la salida (21) de la boquilla. El fluido del lumen se introduce en la boca de la boquilla por la entrada (12) y sale por la salida de la boquilla. El calentador (15) mantiene la solución en forma fluida. El sensor térmico (16) se usa con un regulador de la temperatura para mantener el calentador (15) a una temperatura determinada, superior a la temperatura de separación de la solución. La punta (22) de la boquilla penetra en la pared aislante (19) existente entre la boca de la boquilla y el baño refrigerante y entra en contacto con el fluido (7) del baño refrigerante contenido en canal (20) del baño refrigerante. La fibra hueca (18) de membrana en gel sale de la punta de la boquilla a través de la salida (21) de la boquilla, llenando el fluido del lumen el diámetro interno de la fibra.

En la extrusión vertical se posiciona la punta de la boquilla de modo que la fibra en gel de salida no atravesase ningún intervalo de aire antes de entrar en contacto con el baño refrigerante. Una posición preferida tiene sumergidos aproximadamente 1,6 milímetros (1/16 de pulgada) de la boquilla, como se representa en la figura 1. En el hilado horizontal de la fibra se posiciona firmemente la boquilla contra una superficie aislante, como se muestra en la figura 2. La punta de la boquilla penetra por un orificio que tiene una junta estanca a los líquidos en el aislador. Un canal de flujo del líquido refrigerante está dispuesto en una cavidad situada en el lado opuesto a la junta aislante, de modo que se mantiene en una condición sumergida la salida de la boca de la boquilla. El canal puede estar fijo de modo permanente o ser replegable. El canal comprende una longitud más larga de una profundidad y una longitud más corta de menor profundidad, que apoya a tope contra el aislante en la cavidad. Opcionalmente, el canal puede ser de una sola profundidad con, por ejemplo, medios de bombeo para extraer el rebosamiento del fluido refrigerante. El fluido refrigerante fluye por el interior del canal y rebosa por la zona del canal de menor profundidad, manteniendo sumergida la salida de la boca de la boquilla con un flujo de líquido refrigerante. Opcionalmente, el canal puede colocarse de modo que permita un pequeño flujo de líquido refrigerante entre el extremo del canal y la superficie aislante.

Aunque el PFA y el POLI(PTFE-CO-PFVAE) son similares en su estructura química, sorprendentemente el POLI(PTFE-CO-PFVAE) fue diferente al PFA en términos de procesabilidad. El PFA tendió a enfriarse muy rápidamente, quizá debido a su mayor temperatura de fusión. Por consiguiente, con la extrusión sumergida, fue muy difícil hilarlo a una velocidad mucho mayor de 12,2-15,25 m/min (40-50 fpm) a menos que se controlase el fluido del lumen de modo que su temperatura se mantuviese entre 260°C y 280°C. Dado que el fluido del lumen tenía a hervir a esta temperatura, resultó muy difícil el hilado a mayor velocidad. En condiciones óptimas, la velocidad máxima de hilado del PFA estuvo alrededor de 24,4 metros por minuto (mpm), (80 pies por minuto (*feet per minute* - fpm)). Quizá debido a su ligeramente menor punto de fusión, el POLI(PTFE-CO-PFVAE) no se enfrió tan rápidamente. El hilado pudo hacerse a 55,9 mpm (180 fpm). Las fibras de POLI(PTFE-CO-PFVAE) también resultan mecánicamente más

ES 2 292 433 T3

resistentes que las de PFA. La fibra extraída de fibra en gel o seca podría estirarse longitudinalmente, produciendo un aumento significativo de permeabilidad.

Baño refrigerante

5 El baño refrigerante reduce la temperatura de la fibra extruida por debajo de la temperatura crítica superior de la solución para provocar la separación de fases. El baño líquido puede ser cualquier líquido que tenga un punto de ebullición suficientemente alto, para evitar que se formen burbujas en la fibra que sale de la boquilla, y que no afecte desfavorablemente al proceso de formación de poros superficiales. La temperatura del baño puede estar comprendida
10 entre 25°C y 230°C, siendo un margen preferido 50°C a 150°C.

El baño líquido puede ser cualquier líquido que no hierva a la temperatura de refrigeración, ni a la temperatura en que el extrudato calentado se introduce en el baño refrigerante, ni interaccione con la fibra haciendo que se forme una piel o se disuelva o se hinche el polímero a la temperatura del baño refrigerante. Ejemplos de líquidos preferidos son
15 el aceite de dimetilsilicona y el ftalato de dioctilo. Pueden usarse otros ftalatos disustituidos.

Extracción y Secado

La fibra en gel se introduce después en un baño de extracción de líquidos de un líquido que eliminará el disolvente,
20 sin reblandecer, debilitar ni disolver la fibra substancialmente. Los disolventes de extracción adecuados incluyen diclorofluoroetano, HCFC-141b, 1,1,2 triclorotrifluoroetileno (Freón® TF, *DuPont*), hexano o similares. La extracción se efectúa normalmente entre unos 20°C y unos 50°C para minimizar el efecto del líquido extractor sobre la fibra. La fibra extraída se seca con moderación para evitar su contracción, por ejemplo sobre un núcleo cilíndrico, a una temperatura comprendida entre 20°C y 50°C. Opcionalmente se termofija la fibra entre 200°C y 300°C.

La ventaja del método de extrusión sumergida es que puede producir continuamente y en longitudes prácticas una membrana de fibras huecas. Las membranas de fibras huecas de termoplásticos perfluorados hechas por métodos de la técnica anterior se rompen con facilidad durante la extrusión y no pueden recogerse longitudes prácticas. Las membranas producidas con el método de extrusión sumergida tienen gran porosidad superficial y buena permeabilidad.
30 Las figuras 5 y 6 muestran respectivamente las superficies interna y externa de una fibra del Ejemplo 1, muestra #3. La superficie interna tiene una superficie sin piel que consiste en nódulos. La superficie externa está constituida por estructuras orientadas de tipo fibroso. Las figuras 7 y 8 muestran respectivamente las superficies interna y externa de una fibra del Ejemplo 1, muestra #8. La superficie interna está constituida por estructuras similares a fibras, con un patrón de tipo espiral, y la superficie externa está constituida fundamentalmente por estructuras orientadas similares a fibras. Las figuras 9 y 10 muestran respectivamente las superficies interna y externa de una fibra del Ejemplo 5. Ambas superficies son sumamente porosas, sin ninguna zona de piel lisa. Estas figuras ilustran varias superficies muy porosas o sin piel que pueden producirse en un proceso continuo por el método de extrusión sumergida. Puede apreciarse que la gran porosidad superficial de las membranas sin piel, de la presente invención, será menos probable que quede taponada u obstruida por partículas durante una operación de filtración. Esto se traducirá en un funcionamiento más duradero y eficaz de la membrana.
40

La figura 3 ilustra un proceso típico de hilado vertical para producir las fibras huecas de la invención. La mezcla de polímero/disolvente, similar a una pasta, se introduce en una extrusora cilíndrica calentada (31) por la entrada (32) mediante un sistema de bombeo (47), por ejemplo una bomba de cavidad progresiva. Se forma una solución en el cilindro calentado de la extrusora (31). La extrusora (31) envía la solución calentada a través del conducto (33) introduciéndola en la bomba (34) de masa fundida, que dosifica la solución, y después a través del conducto (35) hasta la boquilla de cruceta (36). Opcionalmente se envía la solución desde la extrusora (31) por el conducto (33) hacia la bomba (34) de masa fundida y después por el conducto (48) al filtro (49) de la solución y a continuación a través del conducto (35) a la boquilla de cruceta (36).
50

La solución atraviesa la boquilla de cruceta (36) y entra en la boca (1) de la boquilla, donde se conforma la solución con una forma de fibra hueca. El fluido del lumen es introducido por el mandril (38) de la boquilla en el diámetro interno de la solución de fibra hueca que sale por la boquilla. El fluido del lumen es suministrado al mandril (38) de la boquilla por medios de alimentación (46) de fluido al lumen.
55

En el hilado vertical de la fibra, la solución con el fluido del lumen se extruye por la boca (1) de la boquilla verticalmente, sin ningún intervalo de aire, en el fluido del baño refrigerante (7) contenido en el baño refrigerante (41) donde se enfría la solución para efectuar la separación de microfases de polímero y de disolvente formándose una fibra hueca (8) de membrana en gel. La fibra hueca (8) de membrana en gel es guiada a través del baño refrigerante (41) mediante rodillos guía (43) y se extrae del baño refrigerante (41) por medio de rodillos de Godet (44). La fibra hueca (8) de membrana en gel se extrae de los rodillos de Godet (44) por medio de una bobinadora cruzada (45).
60

La figura 4 ilustra un proceso típico de hilado horizontal para producir las fibras huecas de la invención. La mezcla de polímero/disolvente, similar a una pasta, se introduce en una extrusora cilíndrica calentada (31) por la entrada (32) mediante un sistema de bombeo (47), por ejemplo una bomba de cavidad progresiva. Se forma una solución en el cilindro calentado de la extrusora (31). La extrusora (31) envía la solución calentada a través del conducto (33) introduciéndola en la bomba (34) de masa fundida, que dosifica la solución, y después a través del conducto (35) hasta la boquilla de cruceta (36). Opcionalmente se envía la solución desde la extrusora (31) por el conducto (33) hacia la
65

ES 2 292 433 T3

bomba (34) de masa fundida y después por el conducto (48) al filtro (49) de la solución y a continuación a través del conducto (35) a la boquilla de cruceta (36).

5 La solución atraviesa la boquilla de cruceta (36) y entra en la boca (1) de la boquilla, donde se conforma la solución con una forma de fibra hueca. El fluido del lumen es introducido por el mandril (38) de la boquilla en el diámetro interno de la solución de fibra hueca que sale por la boquilla. El fluido del lumen es suministrado al mandril (38) de la boquilla por medios de alimentación (46) de fluido al lumen.

10 En el hilado horizontal de la fibra, la solución con el fluido del lumen se extrae de la boca (1) de la boquilla a través de la pared aislante (19) existente entre la boquilla y el baño refrigerante, sin ningún intervalo de aire, al fluido del baño refrigerante (20) contenido en el baño refrigerante (41), donde se enfría la solución para efectuar la separación de microfases de polímero y de disolvente formándose una fibra hueca (18) de membrana en gel.

15 La fibra hueca (18) de membrana en gel es guiada a través del baño refrigerante (41) mediante rodillos guía (43) y se extrae del baño refrigerante (41) por medio de rodillos de Godet (44). La fibra hueca (18) de membrana en gel se extrae de los rodillos de Godet (44) por medio de una bobinadora cruzada (45).

20 Después se elimina por extracción el disolvente de la fibra en gel, con un disolvente que no debilite significativamente ni afecte de modo perjudicial a la membrana de fibras huecas. La fibra se seca después con moderación para minimizar su contracción. Opcionalmente puede estirarse la fibra en dirección longitudinal. Opcionalmente puede termofijarse la fibra.

25 Las membranas porosas resultantes de fibras huecas, termoplásticas perfluoradas, de la presente invención tienen superficies porosas en sus superficies interna y externa y sin piel en al menos una superficie. Las membranas tienen propiedades de flujo caracterizadas por tiempos de flujo (descritos a continuación) menores de 3000 segundos.

Membranas Contactoras

30 En la realización de contactores de la invención se usa el mismo proceso de fabricación de membranas de fibras huecas que el descrito para las membranas porosas, con algunas diferencias en los márgenes de operación respecto a los parámetros del proceso.

35 El porcentaje de sólidos de la solución de hilado de la fibra está entre un 25% aproximadamente y un 40% aproximadamente, con un margen preferido de un 28% aproximadamente a un 33% aproximadamente. La pasta se introduce de modo dosificado en la zona calentada de mezcla de una extrusora de tornillos gemelos convencional y se calienta a una temperatura preferida comprendida entre unos 270°C y unos 320°C, con intervalo más preferido de 285°C a 310°C. En la extrusión de la fibra, un espesor de pared comprendido entre 50 micras y 250 micras, preferentemente entre 100 micras y 150 micras, dará una fibra útil. Los intervalos de los diámetro externo/diámetro interno típicamente son 800-1200/400-700 micras. Las velocidades colectoras de la línea de hilado dependen de las dimensiones de la fibra y de la velocidad de extrusión. Pueden usarse velocidades comprendidas entre unos 6,1 y unos 61 metros por minuto (20 a 200 pies por minuto), siendo un intervalo preferido aproximadamente 30,5-45,75 metros por minuto (100-150 pies por minuto).

45 Durante la extrusión de la fibra se llena el diámetro interno de la boquilla con un flujo continuo de líquido para evitar que se aplaste el lumen de la fibra. Es preciso llevar un control meticuloso del caudal unitario líquido del lumen para evitar variaciones descontroladas de las dimensiones de la fibra. El líquido debe tener un punto de ebullición suficientemente alto para que no se produzca ebullición ni en la boquilla ni en la fibra extruida. Esto podría provocar burbujas en el lumen y la rotura de la fibra. El líquido del lumen no debe afectar a la pared interna de la fibra de modo que se produzca la densificación de la superficie interna. Por ejemplo provocando la coagulación de la solución calentada de la interfaz de contacto entre el líquido del lumen y la pared interna, o extrayendo disolvente de esa interfaz y aumentando la concentración superficial del polímero. El líquido del lumen puede alimentarse a la boquilla a temperatura ambiente o precalentado a una temperatura de unos 250°C, con un margen preferido de 215°C a 235°C.

55 La boquilla está compuesta por una boquilla de cruceta estándar a la que está acoplada una boca de boquilla. La boquilla tiene dos zonas de control de la temperatura. La parte de cruceta de la boquilla se mantiene entre 270°C y 320°C, siendo preferido el margen de temperatura de 290°C a 310°C. La boca de la boquilla, que rodea la salida de la boquilla, se controla separadamente en un intervalo de 290°C a 350°C, preferentemente de 320°C a 340°C. La zona calentada de la boca de la boquilla eleva brevemente la temperatura de la solución cerca o por encima del punto de ebullición del disolvente.

60 El baño refrigerante reduce la temperatura de la fibra extruida por debajo de la temperatura crítica superior de la solución para provocar la separación de fases. El baño líquido puede ser cualquier líquido que tenga un punto de ebullición suficientemente alto, para evitar que se formen burbujas en la fibra que sale de la boquilla, y que no afecte desfavorablemente al proceso de formación de poros superficiales. La temperatura del baño puede estar comprendida entre 25°C y 230°C, siendo un margen preferido 50°C a 150°C.

ES 2 292 433 T3

Métodos de Caracterización

Ensayo de Caudal Unitario

5 Se hace un bucle con dos hebras de fibra encajándolo en un tubo de polipropileno de 1/4" y una longitud de 1" aproximadamente. Se usa una pistola de fusión en caliente para introducir de manera forzada una cola de fusión en caliente por el extremo abierto del tubo de modo que impregne las fibras. Normalmente la cola no llena todos los espacios existentes entre las fibras. Para completar la impregnación se aplica por el otro extremo más cola de fusión en caliente. La longitud de las fibras, desde el extremo de la impregnación hasta el bucle, debería ser de unos 3,5 centímetros. Una vez solidificada la cola de fusión se calienta, se corta el tubo para exponer los lúmenes de las fibras. El OD de la fibra se mide con un microscopio. El tubo con el bucle de fibras se monta en un recipiente de ensayos. Se vierte alcohol isopropílico (*isopropyl alcohol* - IPA) en el recipiente, se obtura el recipiente y se aplica presión de gas a 0,95 kg/cm² (13,5 psi). Se registra el intervalo de tiempo necesario para recoger una cantidad determinada de permeado de IPA.

15

Cálculos de las Muestras

$$\text{CAUDAL unitario de IPA} = V/(T*\pi*OD*N*L)$$

20 Tiempo de Flujo (*Flow Time* - FT) del IPA = segundos necesarios para recoger 500 ml de permeado de IPA; calculado a partir de la medida del tiempo necesario para recoger un volumen conveniente con el procedimiento descrito.

25 Donde:

V = volumen de permeado

T = tiempo

30

OD = diámetro externo (*outside diameter*) de la fibra

N = número de fibras

L = longitud total de una hebra de fibra expuesta

35

Punto de Burbujeo Visual

El bucle de fibras impregnado se monta en un recipiente de ensayos del punto de burbujeo. Se sumerge el bucle en un recipiente de vidrio de IPA. Se aumenta lentamente la presión de aire en el lumen de las fibras. Se registra como punto de burbujeo visual la presión a la que aparece la primera burbuja en la superficie externa de las fibras.

40

Punto de Burbujeo Medio

Para determinar el punto de burbujeo medio se usó un método similar al ASTM F316-80. Se registró en un diagrama una curva del caudal de aire que atraviesa una muestra impregnada *versus* la presión, para una muestra seca y para la misma muestra humedecida con IPA. El punto de burbujeo medio es la presión a la que el caudal de aire húmedo es la mitad que el caudal de aire seco.

Imágenes de Microscopia Electrónica con Barrido

50

Se empapan muestras de membrana de fibras huecas en alcohol isopropílico o en una mezcla de alcohol isopropílico y agua, del 50% en volumen aproximadamente. La muestra humedecida se empapa después en agua para sustituir al alcohol. La muestra humedecida con agua se coge con unas pinzas y se sumerge en un recipiente de nitrógeno líquido. A continuación se saca la muestra y se quiebra inmediatamente doblándola mediante un par de pinzas. Se fija una muestra cortada de aproximadamente 2 milímetros en una matriz de muestras con pintura conductora de carbono (*Structure Probe Inc. West Chester PA*). Se realiza la microscopia con un microscopio electrónico de barrido ISI-DS130c (*International Scientific Instruments, Inc, Milpitas, CA*). Se obtienen imágenes digitalizadas mediante un captador de imágenes de exploración lenta y se almacenan en formato TIF.

60 Ejemplo 1

Se mezclaron gránulos de Hyflon[®] POLI(PTFE-CO-PFVAE) 620 (*Ausimont*) con HaloVac 60, de *Halocarbon Oil Inc.*, para producir una pasta, del 18% en peso, que se alimentó mediante una bomba *Moyno* a una extrusora de tornillos gemelos de L/D=13 *Baker-Perkins MPC/V-30* que trabajaba a 200 RPM en el modo de hilado horizontal de la fibra. Las condiciones de extrusión y de funcionamiento se muestran en las Tablas 1 y 2 siguientes. Se usó una bomba *Zenith* de la masa fundida para dosificar la masa fundida en una boquilla de fibras huecas. La corona circular de la boquilla tenía unas 400 μ. Se usó aceite caliente de 1000N, de *Halocarbon*, como fluido del lumen para mantener la parte hueca de la fibra. La bomba de la masa fundida y la bomba del fluido del lumen fueron ajustadas para producir

65

ES 2 292 433 T3

una fibra con una pared de unas 200μ y un lumen de unas 500μ . El baño líquido era ftalato de dioctilo. Una vez centrada la aguja del lumen, se sumergió la boquilla bajo el líquido de enfriamiento aproximadamente 1,6 mm (1/16") y se recogió la fibra mediante un conjunto de rodillos de Godet. La fibra fue extraída con Genesolv® 2000, *Allied-Signal, Morristown, NJ*, se secó y después se atemperó a 275°C. Los datos de Caracterización de la Fibra se dan en la Tabla 3.

TABLA 1

Temperaturas del Cilindro Extrusor
(°C) Temperaturas (°C)

Muestra #	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Temperatura de la masa fundida (°C)	Cuerpo de la Boquilla	Boca de la Boquilla
1	230	290	285	285	285	280	310
2	230	290	285	285	285	275	310
3	230	290	285	285	285	275	310
4	230	290	285	285	285	275	310
5	230	290	280	280	277	280	310
6	230	290	280	280	277	280	310
7	230	290	280	280	277	280	310
8	230	300	280	280	285	280	310

TABLA 2

Muestra #	Velocidad colectora		Velocidad de la bomba del lumen	Temperatura del baño refrigerante
	(fpm)	(mpm)	(rpm)	(°C)
1	100	30,5	20	55
2	100	30,5	25	100
3	130	39,6	25	100
4	130	39,6	15	100
5	100	30,5	30	100
6	100	30,5	35	100
7	100	30,5	45	100
8	200	61	25	100

ES 2 292 433 T3

TABLA 3

Muestra #	Diámetro externo Micras	Espesor de pared Micras	Punto de burbujeo visual de IPA		Punto de burbujeo medio de IPA		Tiempo de flujo (s)
			(psi)	(kg/cm ²)	(psi)	(kg/cm ²)	
1	940	191	16	1,12	39,5	2,78	1396
2	914	184	14	0,98	37,3	2,62	1028
3	826	165	15	1,05	37,6	2,64	916
4	749	210	19	1,34	40,5	2,85	1467
5	1054	178	14	0,98	27,3	1,92	933
6	1080	172	10,5	0,74	27,3	1,92	783
7	1118	140	10	0,70	37,9	2,66	788
8	826	203	12	0,84	29	2,04	1295

Ejemplo 2

Efecto del Estirado

Una fibra producida de manera similar a la del Ejemplo 1, a partir de una solución del 18% de sólidos de POLI (PTFE-CO-PFVAE) en HaloVac 60, fue extraída, estirada un 100% y atemperada a 275°C. Los resultados de la Tabla siguiente muestran la mejora de permeabilidad debida al estirado.

	No estirada		Estirada	
Diámetro externo (OD) micras	851		723	
Diámetro interno (ID) micras	381		343	
Pared micras	229		191	
Punto de burbujeo visual de IPA (psi – kg/cm ²)	15	1,05	10	0,7
Punto de burbujeo medio de IPA (psi – kg/cm ²)	38	2,67	23	1,62
Tiempo de flujo de IPA (s)	2000		835	

Ejemplo 3

Mezclas de poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(metiloviniléter)) (A) y poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(propiloviniléter)) (B)

Las membranas de fibras huecas se hilaron de manera similar al Ejemplo 1 con tres mezclas de A y B. Los sólidos totales de la pasta fueron del 20%. La velocidad colectora fue de 15,24 metros por minuto (50 pies por minuto). El baño refrigerante era ftalato de dioctilo a 85°C. Las condiciones de hilado de la fibra se dan en las Tablas 4 y 5. Los datos de caracterización de la membrana se dan en la Tabla 6.

ES 2 292 433 T3

TABLA 4

Temperaturas del Cilindro Extrusor
(°C)

Temperaturas (°C)

Mezcla A/B	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Temperatura de la masa fundida (°C)	Cuerpo de la Boquilla	Boca de la Boquilla
90%/10%	200	295	295	295	295	285	300
80%/20%	200	295	295	295	295	285	300
20%/80%	200	295	295	295	295	285	310

TABLA 5

Mezcla A/B	Velocidad colectora		Velocidad de la bomba del lumen (rpm)	Temperatura del baño refrigerante (°C)
	(fpm)	(mpm)		
90%/10%	50	15,25	10	85
80%/20%	50	15,25	10	85
20%/80%	50	15,25	10	85

TABLA 6

Mezcla A/B	Diámetro externo Micras	Espesor de pared Micras	Punto de burbujeo visual de IPA		Punto de burbujeo medio de IPA		Tiempo de flujo (s)
			(psi)	(kg/cm ²)	(psi)	(kg/cm ²)	
90%/10%	953	130-279	71	4,99	45	3,16	1318
80%/20%	914	130-279	16	1,12	40	2,81	1194
20%/80%	927	130-279	12	0,84	44	3,09	1362

Ejemplo 5

Poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (FEP)

Las condiciones del proceso de hilado de membranas de fibras huecas de FEP fueron las mismas que las de las membranas de mezclas del Ejemplo 4, salvo en la temperatura del cilindro y en las temperaturas de la boquilla. Se usó una pasta con un 20% de sólidos. Aun cuando el punto de fusión del FEP, de unos 258°C, es mucho menor que el del poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(metilviniléter)), fue significativamente más difícil de disolver que el PFA o el POLI(PTFE-CO-PFVAE). Para hilar el FEP tuvo que elevarse la temperatura del cilindro desde 295°C hasta 305°C y la temperatura de la boca de la boquilla desde 300°C hasta 320°C. Las propiedades de membrana de las membranas de fibras huecas de FEP hiladas en este ejemplo fueron: punto de burbujeo visual de IPA 0,89 kg/cm² (12,6 psi), punto de burbujeo medio de IPA 2,81 kg/cm² (40 psi) y tiempo de flujo 1593 segundos.

ES 2 292 433 T3

Ejemplos comparativos

Las membranas de fibras huecas se produjeron usando un proceso similar al del Ejemplo 1 de la Patente de EE.UU. 5.032.274. Una solución al 19% de poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(propiloviniléter)) en aceite de *Halocarbon 56* fue extruida en un baño refrigerante a 150°C de *Halocarbon 1000N*, mal disolvente del polímero. Las temperaturas del cilindro extrusor fueron 150°C, 285°C, 260°C, 280°C, para las zonas 1-4. La temperatura de fusión fue 308°C. La extrusora trabajó a 300 RPM. La bomba del fluido del lumen se accionó a 28-30 RPM.

Una parte escasa de membrana de fibras huecas fue producida sin recubrimiento de disolvente a una velocidad colectora de 16,76 metros por minuto (55 pies por minuto). El intervalo de aire existente entre la salida de la boquilla y la superficie del baño refrigerante era de 6,35 milímetros (0,25 pulgadas). La fibra tuvo un OD de 1500 micras y un espesor de pared de 250 micras. El tiempo de flujo de IPA fue de 42.735 segundos.

Una parte escasa de membrana de fibras huecas fue producida usando el método de recubrimiento de disolvente a una velocidad colectora de 15,24 metros por minuto (50 pies por minuto). El *Halocarbon 56* fue coextruido con la fibra. El intervalo de aire existente era de 12,7 milímetros (0,5 pulgadas). El OD fue de 2000 micras y el espesor de pared fue de 250 micras. El tiempo de flujo de IPA fue de 3315 segundos.

Estos ejemplos ilustran que las fibras producidas por el primer método no son capaces de producir fibra con la propiedad deseada de tiempos bajos de flujo. Los tiempos bajos de flujo se relacionan con mayor permeabilidad de la membrana y con menores tiempos de filtración.

Ejemplo 6

En este ejemplo se comparó una membrana contactora de fibras huecas, sin piel, hecha de la solución de polímero al 30% descrita anteriormente, con una fibra con piel hecha de una solución de polímero al 30% según el método de MCA 422, número propio, número de serie aún no asignado. Una mezcla de gas que contenía ozono, gas sumamente soluble en agua, se puso en contacto con agua usando estas membranas.

Se hizo una membrana contactora de fibras huecas, sin piel, por el método siguiente. Se mezcló Hyflon MFA en polvo (*Ausimont, Thorofare, NJ*) con HaloVac 60, de *Halocarbon Oil Inc Halocarbon Products Corporation, River Edge, NJ.*, para producir una pasta de contenido de polímero del 30% que se alimentó mediante una bomba de masa fundida *Moyno (Springfield, OH)* en una extrusora de tornillos gemelos *Baker-Perkins (Saginaw, MI)*. Las temperaturas del cilindro extrusor se fijaron entre 180-288°C. Se usó una bomba de masa fundida *Zenith (Waltham, MA)* para dosificar la masa fundida en la boquilla especial de fibras huecas mencionada anteriormente. La corona anular de la boquilla tenía unas 300 micras. Se alimentó aceite de *Halocarbon Halovac-60* mediante la bomba *Zenith* en el lumen para mantener la parte hueca de la fibra. Se ajustaron la bomba de masa fundida y la bomba de aceite del lumen para producir una fibra con una pared de unas 200 micras y un lumen de 700 micras. La temperatura del baño líquido, aceite mineral, se fijó en 70°C. Una vez centrada la aguja del lumen, la boquilla fue sumergida horizontalmente bajo el líquido de enfriamiento y se recogió la fibra mediante un conjunto de rodillos de Godet que trabajaba a 30,48 metros por minuto (100 pies por minuto). La fibra fue extraída mediante 1,1 dicloro-1-fluoroetano (*Florocarbon 141b, Genesolve 2000 Allied-Signal, NJ*) y se secó posteriormente. Esta fibra tenía un punto de burbujeo visual de IPA de >2,81-3,52 kg/cm² (>40-50 psi) con un tiempo de flujo de IPA de 12.000 segundos. La presión de intrusión o penetración de estas fibras fue de 0,56-0,7 kg/cm² (8-10 psi).

Se instaló cada contactor sobre el equipo de ensayo representado en la figura 12. Se bombeó agua desionizada con una temperatura de 23°C y un pH de 6,2 por el lado del lumen de las membranas y con caudales unitarios variables. Se introdujo agua procedente del sistema (no mostrado) de agua desionizada a través de la válvula 142 con la válvula de derivación 141 cerrada. Los manómetros 150, 151 miden la pérdida de carga del flujo de agua a través del contactor. El contactor de ozono 160 fue uno que contenía membranas con piel (102698 unidades) o uno con membranas sin piel (12798 unidades). El gas ozono procedente de un generador de ozono *Sorbious Semozon 090.2 HP* se alimentó con un caudal unitario de 2 litros estándar por minuto (*standard liters per minute - slpm*) por la entrada 130 del lado de la envuelta de la unidad contactora 160. La presión del gas del contactor se midió mediante el manómetro 152 y se controló mediante el manocontrolador 180. El sensor 112 de salida del gas midió la concentración de salida del ozono. El ozono disuelto en la corriente de salida del contactor fue medido por medio del sensor de ozono 111. El ozono disuelto en el baño de lavado por rebosamiento 100 se midió usando un sensor del ozono disuelto 110 *Orbisphere Model 3600*. Se cambió el flujo líquido de 3,6 a 20 lpm ajustando la válvula 140 y la presión de entrada del líquido. Se ajustó la presión del gas en el lado de la envuelta del contactor, dejando la presión del gas justo por debajo de la presión del líquido para evitar la formación de burbujas en el líquido a medida que se transfería el gas al líquido a través de la membrana.

La figura 11 es un gráfico del ozono disuelto en el agua de salida, medido en partes por millón (ppm) de ozono, *versus* el caudal unitario de agua DI, en litros por minuto, para cada contactor. Los resultados muestran que el ozono disuelto en agua disminuye con el aumento del caudal unitario de agua DI y que el contactor de fibra sin piel disuelve más ozono en el agua DI que el contactor de ozono (102698) que contiene la fibra con piel.

ES 2 292 433 T3

Ejemplo 7

Se compararon las membranas con piel y sin piel del ejemplo 6 en un ensayo con anhídrido carbónico, gas sumamente soluble en agua.

Por cada contactor usado en este Ejemplo, se hizo un haz de fibras, se impregnó y se instaló en un recipiente cilíndrico haciendo un contactor en el que se separó el lado del lumen respecto al lado de la envuelta o externo de las fibras. El ID de las fibras era de $500\ \mu$ y la pared de las fibras era de unas $150\ \mu$. El número de fibras era de unas 500 y la longitud del módulo era de unos 43 cm. Se usaron contactores para ensayar la eficacia de la gasificación. En este método, el agua desgasificada mediante un desgasificador *Hoechst Liquid Cel* a 20°C se bombeó a través de los lúmenes de las fibras. A lo largo del lado de la envuelta de las fibras se bombeó, con poca pérdida de carga, aire que contenía anhídrido carbónico. Para todos los efectos prácticos se supuso una presión absoluta del gas igual a 760 mm Hg. Se midió la concentración de ozono del agua de alimentación y de salida con distintos caudales unitarios.

La figura 13 muestra los resultados y las predicciones teóricas basadas en la solución de Leveque. A continuación se presenta el método de análisis de datos.

El coeficiente de transferencia de masa, K , se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$K = -(Q/A) * \ln[C_{\text{out}} - C^*/C_{\text{in}} - C^*]$$

donde

C_{out} es la concentración de anhídrido carbónico en el líquido de salida [ppm]

C_{in} es la concentración de anhídrido carbónico en el líquido de entrada [ppm]

C^* es la concentración de equilibrio de anhídrido carbónico a la presión de gas del lado de la envuelta [ppm]

Q es el caudal unitario [cc/s]

A es el área de la membrana [cm^2].

El número de Sherwood se calcula como sigue:

$$\text{Sh} = K*D/D_{\text{ab}}$$

donde

K es el coeficiente de transferencia de masa [cm/s],

D es el ID de la fibra [cm] y

D_{ab} es la difusibilidad del anhídrido carbónico en agua [cm^2/s],

El número de Graetz o Peclet se calcula como sigue:

$$\text{Pe o Gr} = V*D^2/(L*D_{\text{ab}})$$

donde

V es la velocidad de flujo dentro del lumen [cm/s] y

L es la longitud de la fibra [cm].

Los números de Sherwood y Graetz son grupos adimensionales usados para describir las operaciones de transferencia de calor y de masa. El número de Sherwood es un coeficiente adimensional de transferencia de masa y el número de Graetz es un grupo adimensional que está relacionado con el inverso del espesor de la capa límite.

ES 2 292 433 T3

S. R. Wickramasinghe *et al.* (*J. Membrane Sci.* 69 (1992) 235-250) analizaron el transporte de oxígeno en un contactor de membrana de fibras huecas usando el método de Leveque. Se usó un haz de membranas porosas de fibras huecas. Mostraron que un trazado gráfico del número de Sherwood *versus* el número de Graetz era lineal en los valores altos del número de Graetz, de acuerdo con las predicciones teóricas. Los resultados de los números de Graetz bajos fueron explicados por la polidispersidad de los diámetros de las fibras, que afecta a la uniformidad del flujo a través de las fibras. Sus análisis mostraron que con números de Graetz bajos el coeficiente medio de transferencia de masa cae por debajo de la predicción teórica, debido a la irregularidad del flujo a través de las fibras. Concluyeron que la transferencia de masa del oxígeno no estaba afectada por la resistencia difusional a través de la membrana. A la inversa, puede concluirse que una membrana que sigue la predicción de la teoría de Leveque es porosa, porque en caso contrario la resistencia a la difusión sería demasiado elevada para que siguiese la teoría.

Los resultados ilustrados en la figura 13 muestran que las membranas sin piel de este ejemplo tienen baja resistencia de membrana al transporte de ozono porque siguen la ecuación de Leveque en los números de Peclet altos. En la zona lineal, la relación existente entre el número de Sherwood y el número de Graetz viene dada por $Sh = 1,64(Gr)^{0,33}$ para números de Graetz comprendidos entre 5 aproximadamente y 1000 aproximadamente.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un método de producir una membrana porosa de fibras huecas, que tiene superficies esencialmente sin piel, a partir de un polímero termoplástico perfluorado, comprendiendo dicho método las etapas:

a) formar una pasta de dicho polímero termoplástico perfluorado y un disolvente que al calentarse disuelve el polímero de modo que se forma una solución a la temperatura crítica superior de la solución,

10 b) calentar la pasta para formar dicha solución a la temperatura crítica superior de la solución,

15 c) extruir dicha solución a la temperatura crítica superior de la solución a través de una boquilla anular, estando sumergida la punta de dicha boquilla en un baño líquido refrigerante seleccionado entre el grupo que consiste en aceite mineral, *Halocarbon* (hidrocarburo halogenado), aceite de dimetilsilicona y ftalatos disustituídos, manteniéndose dicho baño líquido refrigerante a una temperatura inferior a la temperatura crítica superior de la solución, produciéndose de este modo la separación de dicha solución por separación de fases de líquido-líquido y formándose así una fibra en gel con dos fases, una fase sólida rica en polímero y una fase líquida rica en disolvente,

20 d) e introducir después la fibra en gel en un baño de extracción de líquidos para extraer dicho disolvente de la fibra en gel con un líquido de extracción, en el que el líquido de extracción se selecciona entre el grupo que consiste en diclorofluoroetano, HCFC-141b, 1,1,2-triclorofluoroetileno y hexano; formándose de este modo una membrana porosa de fibras huecas, esencialmente sin piel, y

25 e) secar dicha membrana con moderación.

2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho polímero termoplástico perfluorado se disuelve en dicho disolvente con una concentración del 12% al 35% en peso del disolvente.

3. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) comprende además extruir dicha solución en una posición esencialmente horizontal a través de una boquilla anular, manteniendo dicha boquilla a una temperatura suficientemente alta para evitar que se enfríe prematuramente dicha solución, en el que la punta de dicha boquilla penetra a través de una pared que separa dicho cuerpo de dicha boquilla del baño refrigerante, exponiendo la salida de la boquilla a dicho baño líquido refrigerante.

35 4. El método de la reivindicación 1, en el que el disolvente tiene un punto de ebullición menor que la temperatura de la fibra en gel existente en la salida de la punta de la boquilla.

5. El método de la reivindicación 1, en el que el disolvente es un polímero clorotrifluorohidrocarbonado saturado de bajo peso molecular.

40 6. El método de la reivindicación 5, en el que el disolvente es Halo Vac[®] 60 ó Halo Vac[®] 56 ó mezclas de los mismos.

45 7. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, en el que dicho polímero termoplástico perfluorado es poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(alquiloviniléter)) o poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno).

8. El método de la reivindicación 7, en el que el alquilo de dicho poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoro(alquiloviniléter)) es propilo, metilo, o de mezclas de metilo y propilo.

50 9. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, en el que dicho baño líquido refrigerante consiste en un no disolvente de dicho polímero termoplástico perfluorado.

10. El método de la reivindicación 9, en el que dicho baño líquido refrigerante consiste en un no disolvente de dicho polímero termoplástico perfluorado.

55 11. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, en el que dicho baño líquido refrigerante consiste en el grupo seleccionado entre aceite de silicona o ftalato de dioctilo.

60 12. El método de la reivindicación 7, en el que dicho baño líquido refrigerante consiste en el grupo seleccionado entre aceite de silicona o ftalato de dioctilo.

65 13. Uso de una membrana de fibras huecas producida según la reivindicación 1 como membrana contactora de fibras huecas que comprende una superficie sin piel, en la que ambos diámetros son capaces de efectuar transferencia de masa líquido-gas con un número de Sherwood igual a 1,64 veces el número de Graetz elevado a la potencia 0,33 dentro de un intervalo de números de Graetz de 5 a 1000.

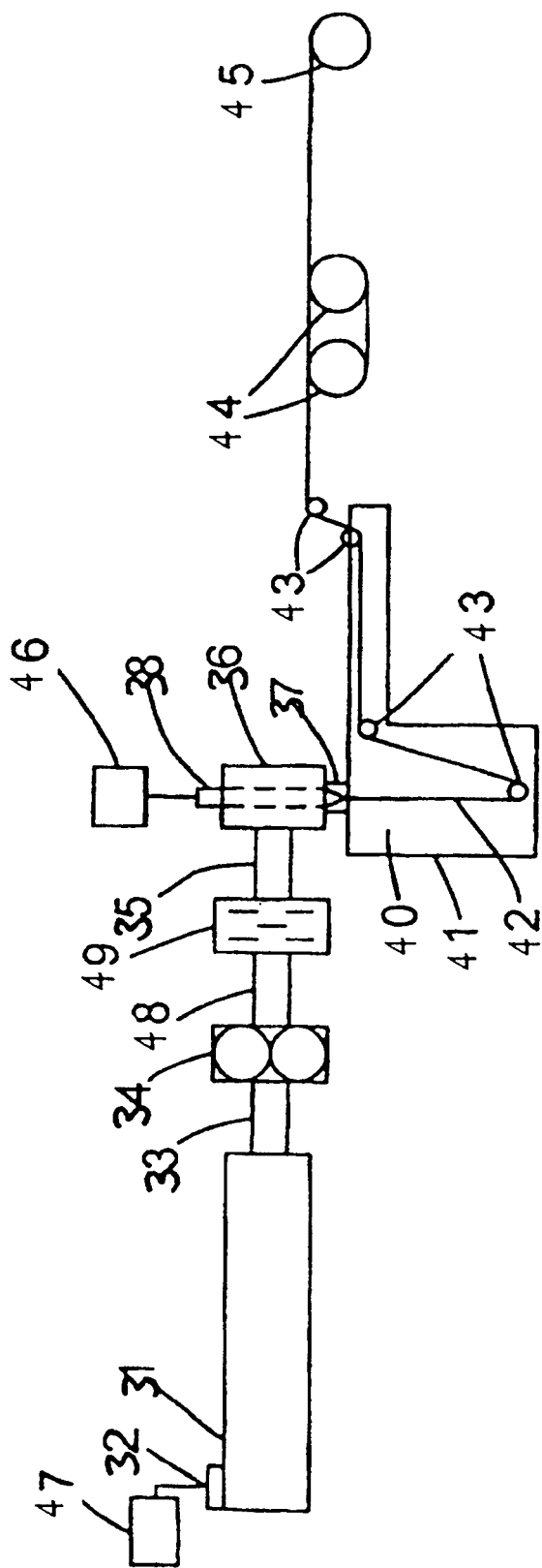


Fig. 1

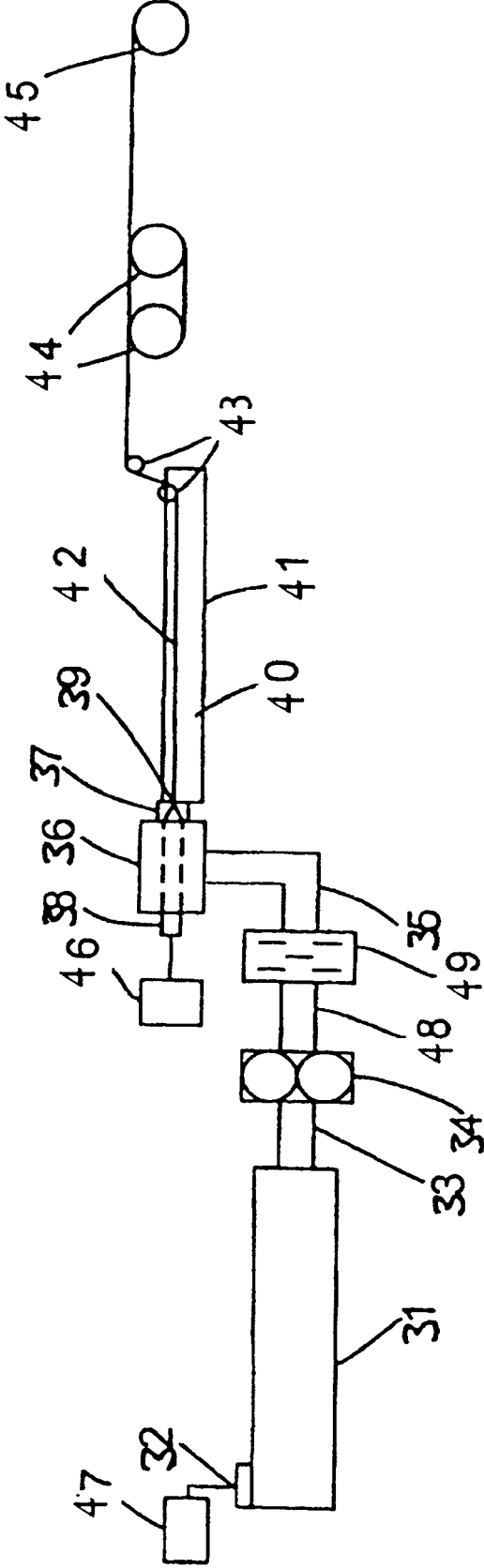


Fig. 2

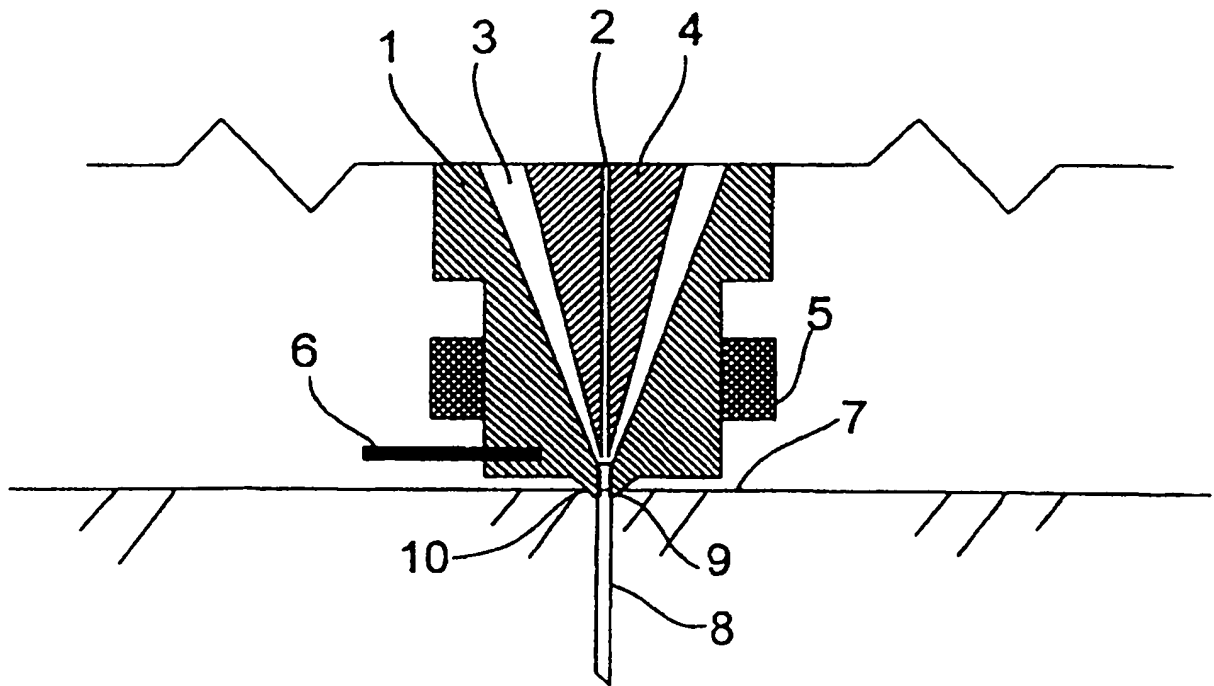


Fig. 3

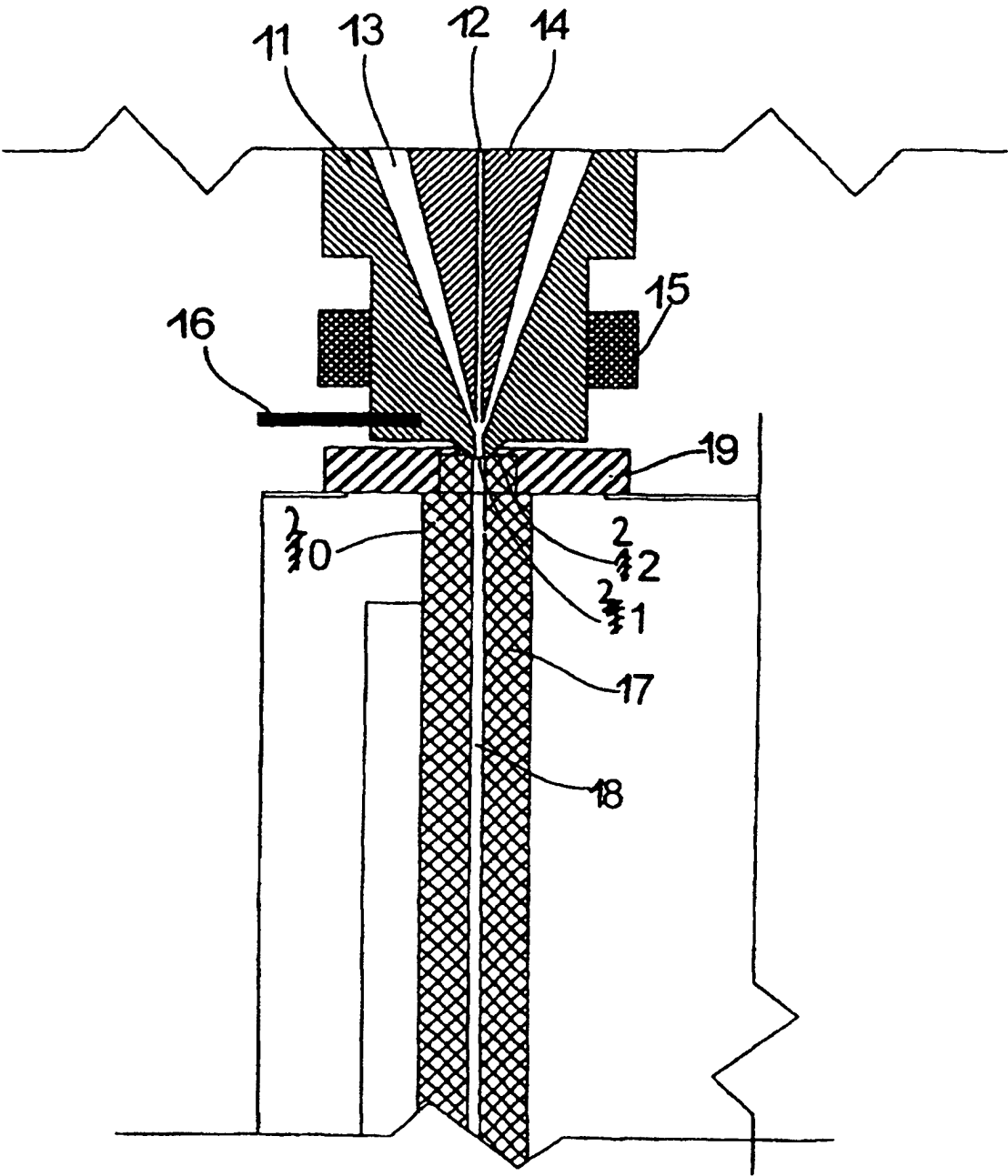


Fig. 4

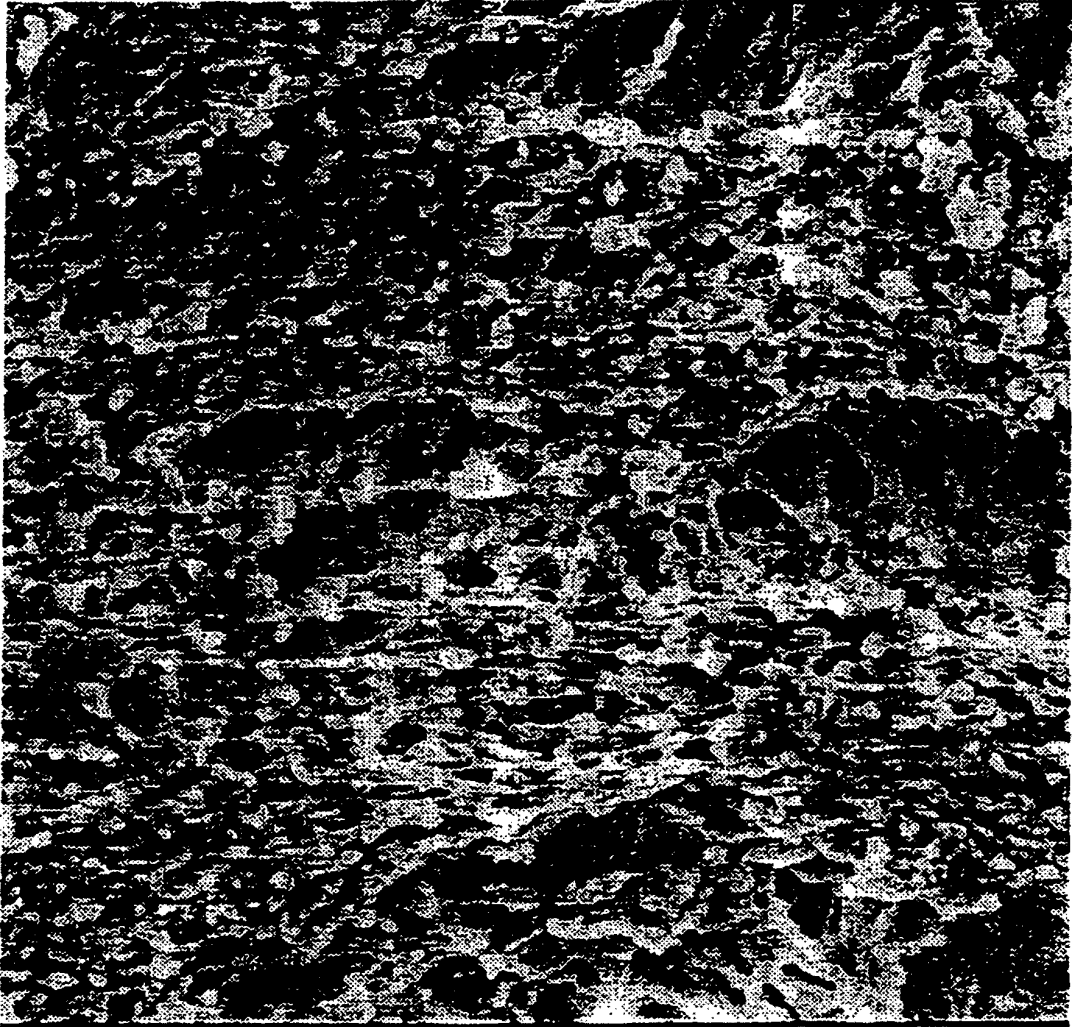


Fig.5

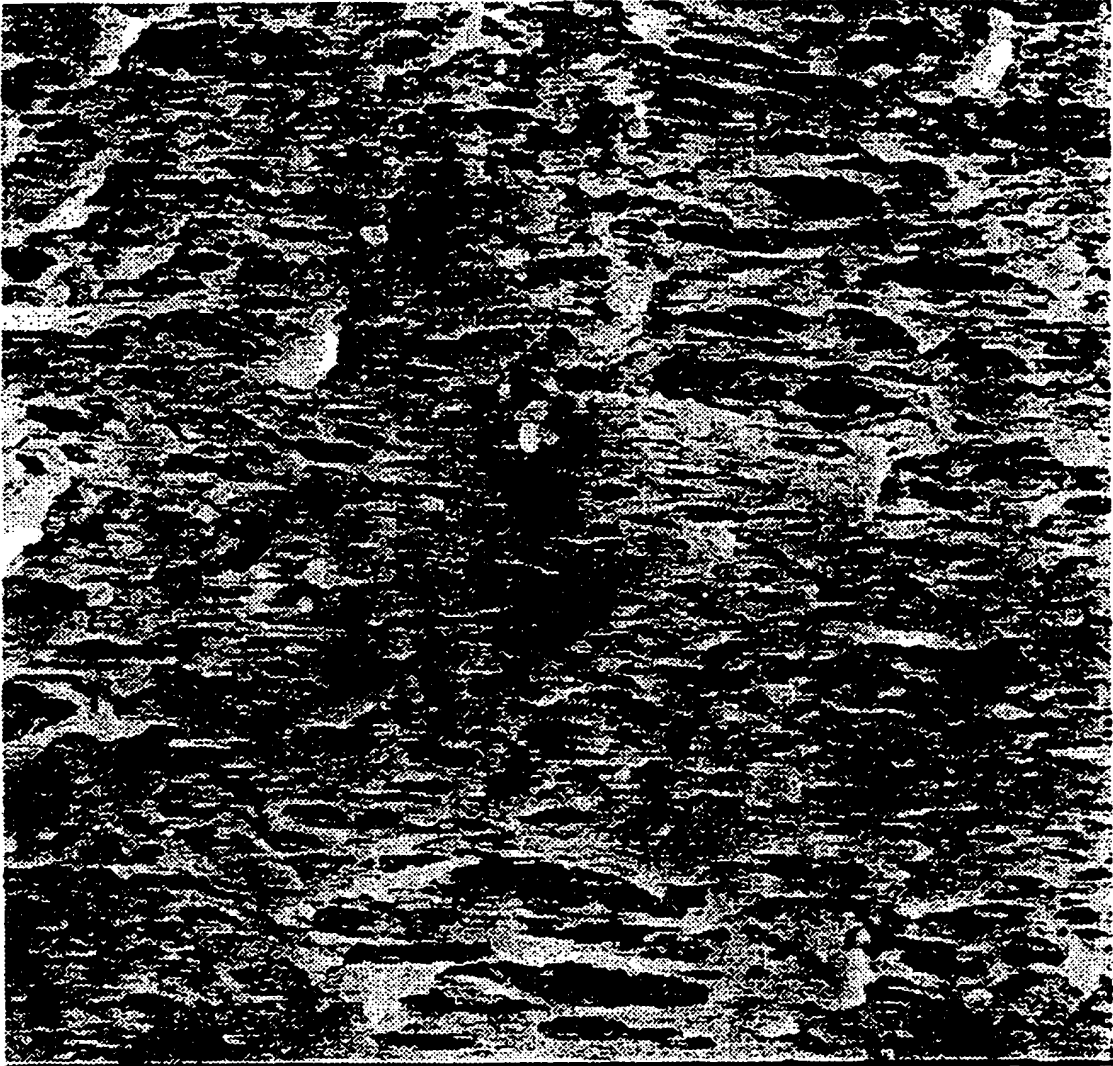


Fig.6

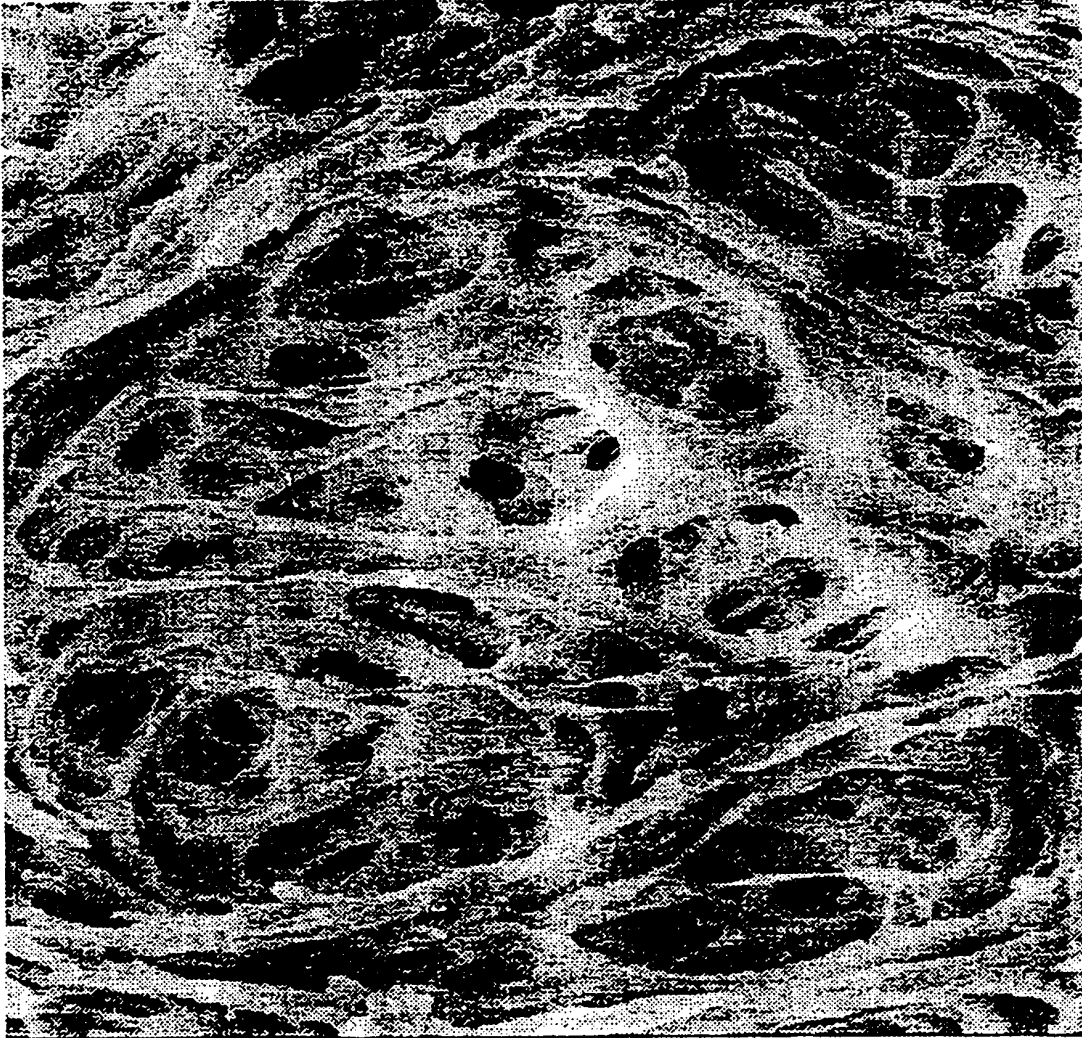


Fig.7

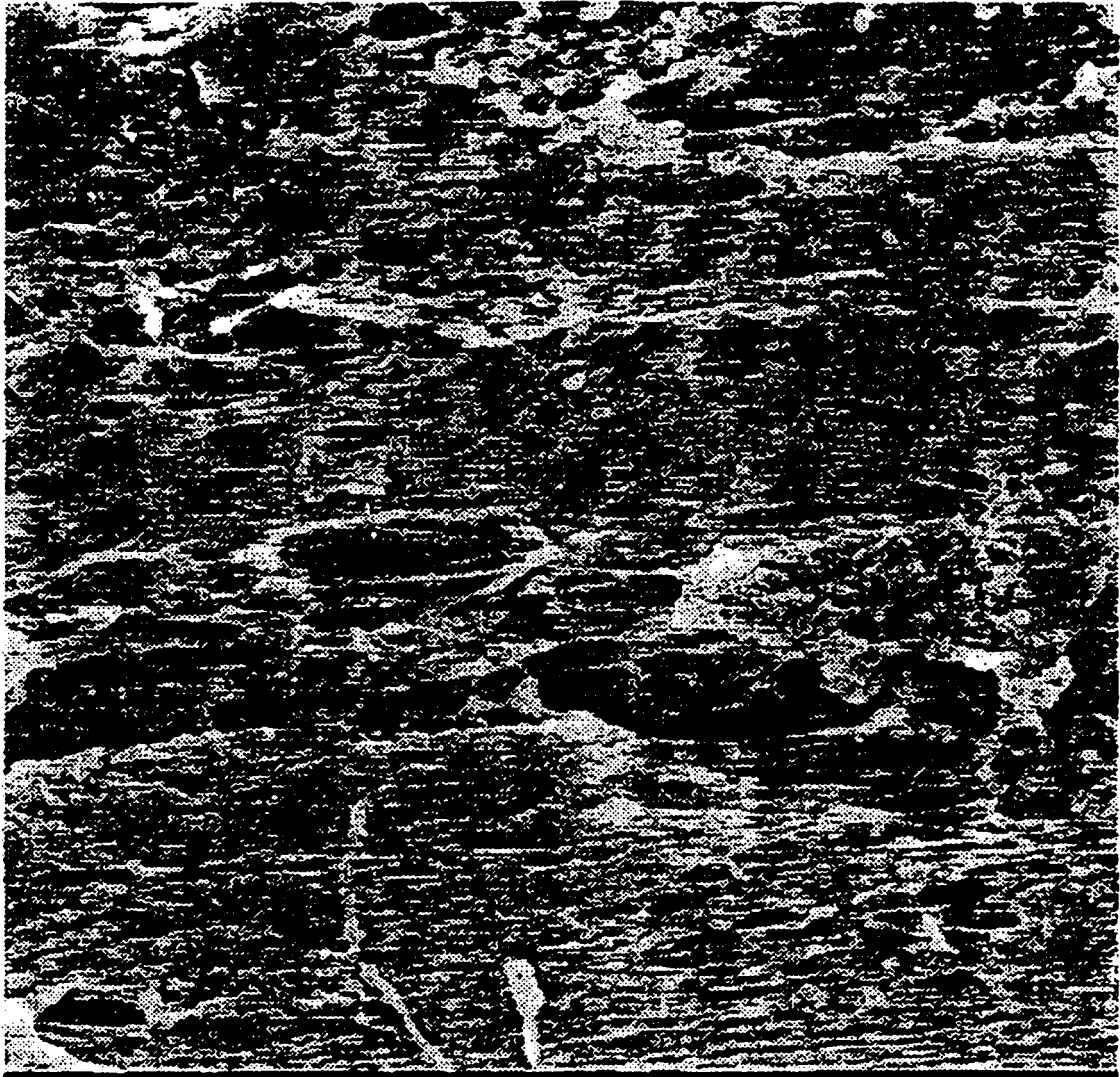


Fig.8

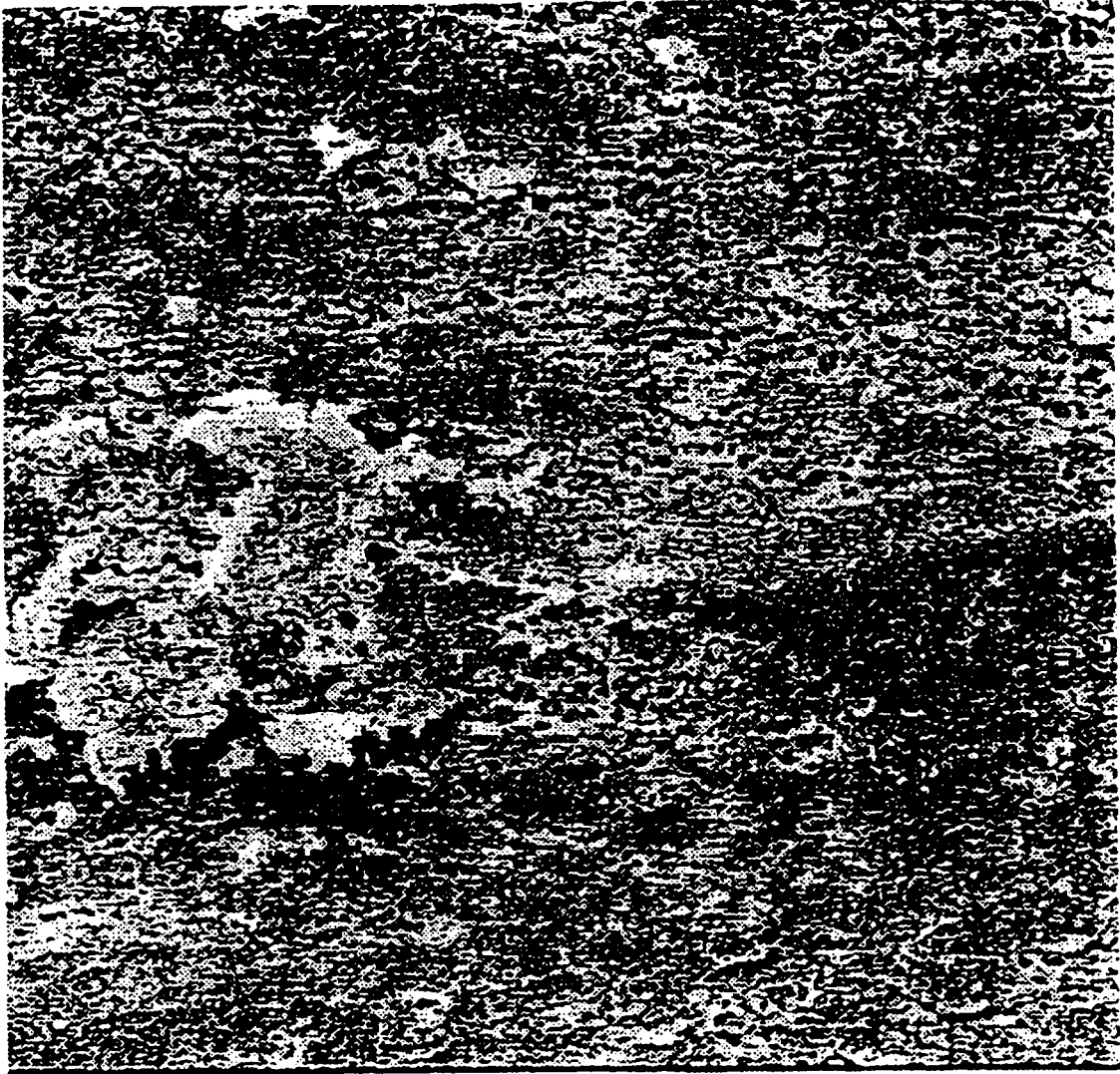


Fig.9

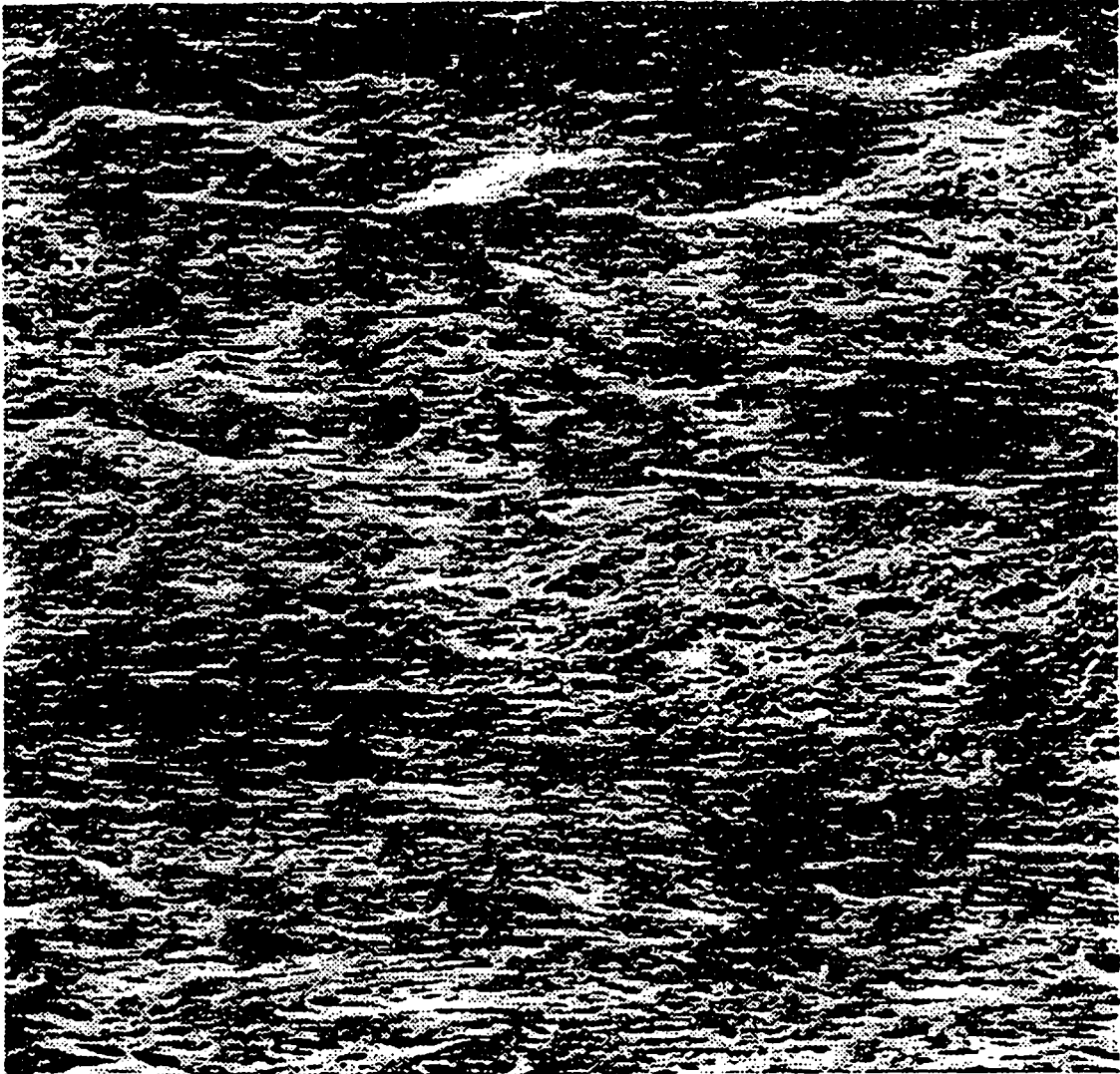


Fig.10

Ozono Disuelto contra Flujo
Filtros de PFA con piel y sin piel
Ozono 238 g/m³ - Presión del Módulo 1 atm (14 psig)

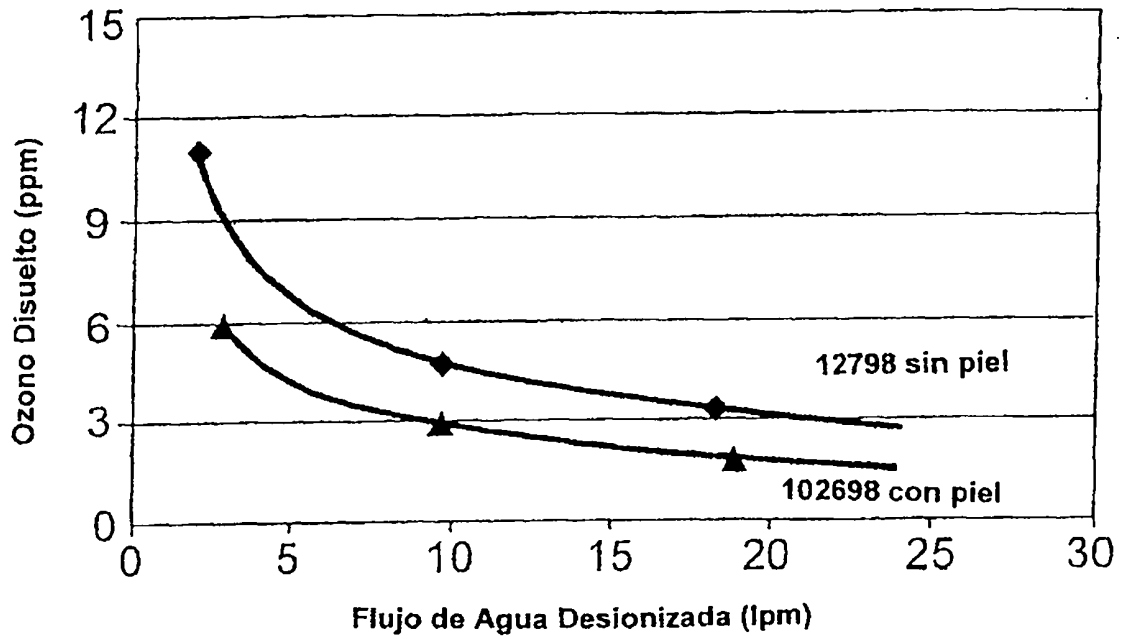


Fig.11

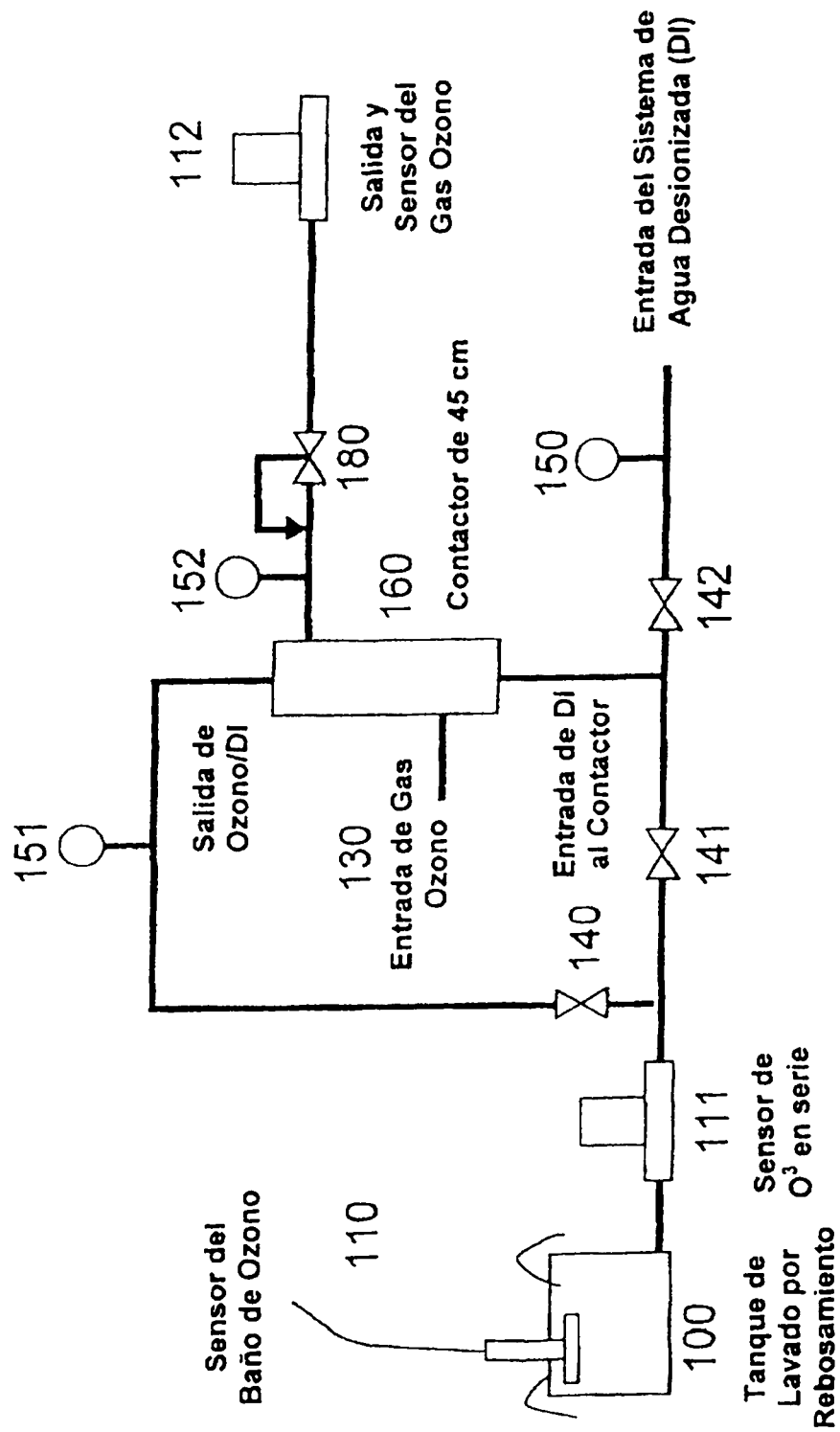


Fig.12

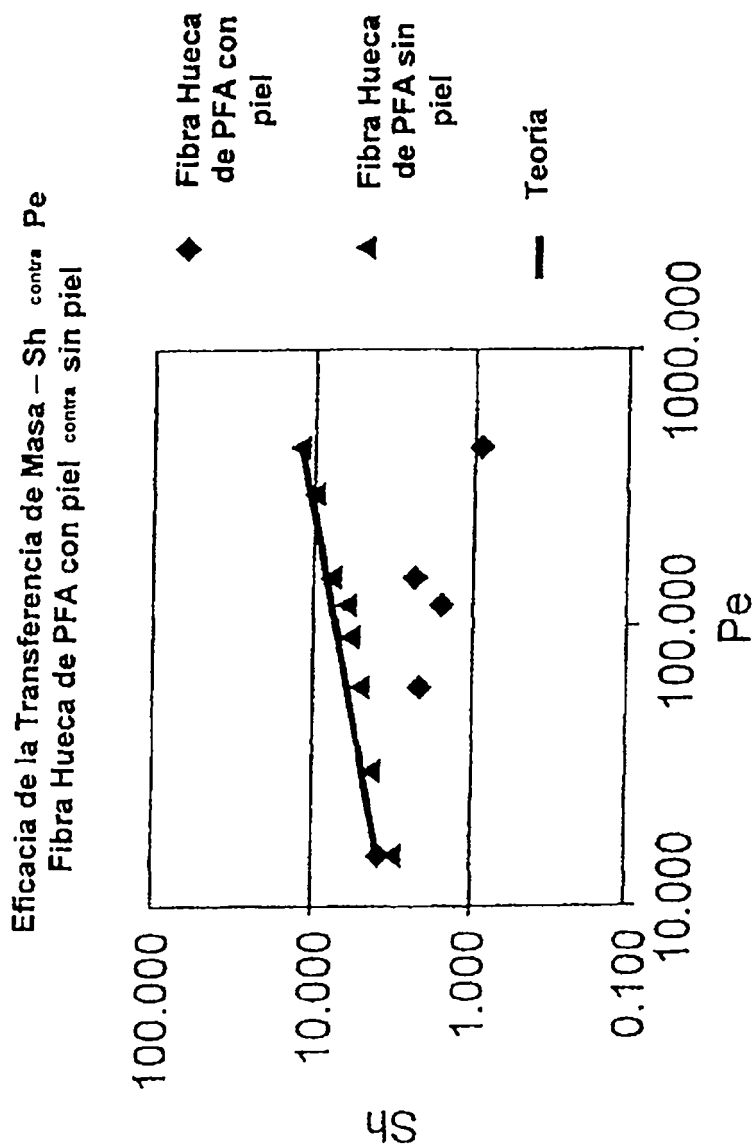


Fig.13