



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 342 756**

② Número de solicitud: 200803161

⑤ Int. Cl.:
B01D 69/12 (2006.01)
B05D 1/20 (2006.01)
B05C 3/02 (2006.01)
B05C 3/12 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **05.11.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2010**

Fecha de la concesión: **25.05.2011**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **06.06.2011**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
06.06.2011

⑰ Titular/es: **MICRONET-POROUS FIBERS, S.L.**
P^o Landabbarri, n^o 4 - Esc. 2 1^a Planta
48940 Lejona, Vizcaya, ES

⑱ Inventor/es: **Crovetto Arcelus, Guillermo**

⑳ Agente: **Ungría López, Javier**

㉔ Título: **Procedimiento para preparar membranas compuestas para la separación de gases usando un sistema de recubrimiento polimérico continuo y membranas obtenidas por el procedimiento.**

㉖ Resumen:

Procedimiento para preparar membranas compuestas para la separación de gases usando un sistema de recubrimiento polimérico continuo y membranas obtenidas por el procedimiento.

Procedimiento para preparar una membrana compuesta para separación de gases que comprende una membrana sustrato micro, ultra o nanoporosa y un recubrimiento polimérico, en el que la membrana sustrato se hace subir a través de un baño de recubrimiento que comprende un líquido de baño que comprende un líquido de alta densidad y tensión superficial y una disolución de polímero aplicada sobre la superficie del líquido de baño, añadir en continuo al baño una cantidad de disolución de polímero correspondiente a la cantidad de disolución de polímero depositada en la membrana sustrato que ha pasado a través del baño de recubrimiento, y evaporar el disolvente de la disolución de polímero depositada en la membrana sustrato que ha pasado por el baño de recubrimiento en un tubo vertical de evaporación relleno con un gas inerte y calentado en su parte superior, formándose en dicha membrana sustrato una capa polimérica.

ES 2 342 756 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar membranas compuestas para la separación de gases usando un sistema de recubrimiento polimérico continuo y membranas obtenidas por el procedimiento.

5 **Campo técnico de la invención**

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir membranas compuestas para la separación de gases, proporcionando un sistema innovador de recubrimiento polimérico continuo para su uso en el recubrimiento polimérico de una membrana sustrato micro, ultra o nanoporosa con el fin de preparar una membrana compuesta para la separación de gases.

Antecedentes de la invención

15 Las membranas son barreras de película fina que permiten el paso selectivo a su través de ciertos componentes de una mezcla fluida mientras que discriminan a los otros componentes para conseguir la separación. Estas membranas típicamente se forman a partir de polímeros y son semipermeables.

20 Cuatro elementos determinan el comportamiento y aplicación de una membrana, particularmente, (1) el tamaño de los poros y su distribución, (2) el espesor de la capa selectiva, (3) las propiedades químicas y físicas de los materiales de la membrana y (4) el coste. El tamaño de los poros y su distribución normalmente determinan las aplicaciones de la membrana, el factor de separación o la selectividad, mientras que la capa selectiva controla el flujo o productividad de la membrana. Las propiedades químicas y físicas del material rigen la permeancia selectiva intrínseca para la separación de gases y la resistencia química para membranas usadas bajo condiciones severas (Jiang, L., Journal of
25 Membrane Science 240 (2004) 91-103).

En las cuatro últimas décadas, la mayoría de los estudios sobre mecanismos de inversión de fase, formación de capas densas finas y control de la morfología de la membrana y del tamaño de los poros se han basado en membranas asimétricas planas o de una sola capa.

30 Actualmente, la fibra hueca es una de las configuraciones de membranas más populares empleadas en la industria. Esto se debe a sus numerosas características beneficiosas que hacen que sea atractiva para esas industrias. Las fibras huecas tienen una necesidad energética moderada, no producen productos residuales excepto el componente deseado, tienen una gran superficie por unidad de volumen, son flexibles y presentan bajos costes de operación.

35 Las membranas también pueden clasificarse como compuestas, soportadas o integrales. Las membranas compuestas comprenden una capa de retención muy fina unida a un soporte poroso formado previamente. En la membrana soportada, la membrana real está unida a una lámina de material fuerte con una retentividad insignificante. Las membranas de tipo integral se forman en una sola operación teniendo capas de la misma composición. Estas capas pueden tener propiedades muy diferentes dependiendo, en general, de si la membrana es simétrica o asimétrica. Así, las membranas pueden clasificarse de acuerdo con la diferencia o similitud de porosidad entre sus dos caras. De esta manera, las membranas pueden clasificarse como simétricas cuando las dos caras tienen una porosidad similar o como asimétricas cuando las dos caras difieren en porosidad.

45 Las membranas para gases se usan ampliamente en una diversidad de industrias de producción de gas porque la tecnología de separación con membranas tienen muchas ventajas en procesos de gases, tales como un bajo coste capital, bajo consumo de energía, facilidad de funcionamiento, eficacia en cuanto al coste incluso a bajos volúmenes de gas y buena eficacia en relación con el peso y el espacio.

50 Los fabricantes producen membranas de separación de gases a partir de una diversidad de materiales, siendo la clase más general los polímeros sintéticos. Se sabe que muchos materiales poliméricos ofrecen propiedades intrínsecamente atractivas, es decir, alta permeabilidad y selectividad para los gases deseados.

55 Las membranas poliméricas de separación de gases son bien conocidas y se usan en áreas tales como la producción de aire enriquecido en oxígeno, la producción de nitrógeno a partir de aire, la separación de dióxido de carbono de metano, la recuperación de hidrógeno a partir de mezclas de hidrocarburos y la eliminación de vapores orgánicos del aire o del nitrógeno.

60 La membrana preferida para uso en cualquier aplicación de separación de gases combina una alta selectividad con un alto flujo. De esta manera, la industria de fabricación de membranas ha centrado su búsqueda en el desarrollo de polímeros y membranas con el mejor comportamiento de selectividad/flujo. Se conocen muchos materiales poliméricos que ofrecen propiedades intrínsecamente atractivas, es decir, cuando se mide el comportamiento de permeación de una pequeña película de polímero usando muestras de gas puro, la película presenta una alta permeabilidad para algunos gases puros y una baja permeabilidad para otros.

65 En general, el paso de un gas a través de una membrana puede realizarse a través de poros, es decir, canales continuos para el flujo de fluidos en comunicación tanto con la superficie de alimentación como con la superficie de salida de la membrana (pudiendo ser dichos poros adecuados o no para la separación por difusión de flujo de

ES 2 342 756 B1

tipo Knudsen). Sin embargo, en otro mecanismo, el paso de un gas a través de una membrana puede realizarse por interacción del gas con el material de la membrana. En este último mecanismo, se cree que en la permeabilidad de un gas a través de una membrana están implicadas la solubilidad del gas en el material de la membrana y la difusión del gas a través de la membrana.

5 En la Patente de Estados Unidos N° 4.230.463 se considera que la constante de permeabilidad para un gas individual es el producto de la solubilidad y difusividad de ese gas en la membrana. Un material de membrana dado tiene una constante de permeabilidad particular para el paso de un gas dado por la interacción del gas con la membrana. La velocidad de permeación del gas, es decir, el flujo a través de la membrana está relacionada con la constante de permeabilidad, pero también se ve influenciada por variables tales como el espesor de la membrana, la naturaleza química de la membrana, el diferencial de presión parcial del gas infiltrado a través de la membrana, la temperatura y similares.

15 La Patente de Estados Unidos N° 7.067.058 B2 indica que se prefieren polímeros hidrófobos para usarse como filtros de gas ya que poseen bajos valores de tensión superficial y carecen de grupos activos en su química de superficie para la formación de “puentes de hidrógeno” con el agua. Las membranas fabricadas a partir de estos materiales tienen baja humectabilidad y, por lo tanto, el vapor de agua presente en la corriente gaseosa de alimentación no colapsa sus poros internos.

20 Por otro parte, es esencial la presencia de una capa densa sin defectos en la membrana polimérica. La existencia de poros interconectados da lugar a un alto flujo, pero al mismo tiempo proporciona una selectividad muy deficiente debido a la ausencia de resistencia para cualquier componente gaseoso. La preparación de una membrana de superficie integral asimétrica con una superficie sin defectos es una tarea complicada y tediosa. Además, el alto coste de los polímeros con elevadas permeancias selectivas a gases y de sus disolventes hace que sean prohibitivos para su uso en técnicas de inversión de fase para preparar membranas de superficie integral.

25 Por lo tanto, están más indicadas las membranas con una película polimérica muy fina, aplicadas como un recubrimiento sobre un sustrato poroso adecuado, como se menciona en el artículo titulado “Novel composite hollow fiber gas separation membranes with high selectivity and improved solvent resistance” (“Nuevas membranas de fibra hueca compuestas de separación de gases con alta selectividad y mejor resistencia a disolventes”) (F. Tasselli *et al.*, Desalination, Vol. 200, Páginas 61-63, (2006)).

30 Por otra parte, de acuerdo con la solicitud de Patente en Estados Unidos N° 2006/0117955 A1, la presencia de poros o defectos en la capa superficial con un diámetro de aproximadamente 1,0 nm reduce drásticamente la selectividad de la membrana para ciertos gases. La permeancia de las membranas integrales asimétricas es inversamente proporcional al espesor de la superficie cuando la resistencia del interior, de alta porosidad, es mínima. Por lo tanto, la capa superficial debe ser tan fina como sea posible, preferiblemente del orden de 0,1 μm para conseguir un caudal de permeación razonable. Sin embargo, si se reduce el espesor de la superficie, es más difícil eliminar los poros y defectos. Por lo tanto, una gran proporción de las membranas comerciales usadas actualmente son membranas compuestas.

35 Las membranas compuestas son materiales de barrera capaces de permear selectivamente un componente o una mezcla fluida con respecto a los demás componentes de la mezcla y tienen una capa fina de recubrimiento aplicada sobre una membrana sustrato asimétrica para sellar los poros o defectos superficiales de manera que se obtenga una selectividad apropiada con una permeancia adecuada.

40 Para mejorar la selectividad, la fibra hueca puede recubrirse con otros polímeros de manera que las aberturas de los poros se taponen y se sellen, evitando la presencia de cualquier defecto o poro en la superficie de los filtros. Las membranas no taponadas, en algunos casos, son completamente no selectivas para ciertos pares de gases. Además, cuando la membrana polimérica se recubre con otro polímero, este polímero recién añadido puede mejorar la selectividad de la membrana debido a que este polímero de recubrimiento puede mostrar mejor selectividad hacia diferentes gases en comparación con el polímero del sustrato. Esta capa superficial polimérica no porosa es útil para la segregación de mezclas gaseosas porque las moléculas de gas pasan a través de películas finas no porosas dependiendo de las propiedades físicas y químicas intrínsecas de cada molécula que penetre y de la naturaleza del material de la película.

45 50 55 Durante los primeros años de existencia de las membranas de separación de gases se encontraron muchos problemas para proporcionar una capa selectiva que fuera fina, y que estuviera exenta de pequeños poros, agujeros u otros defectos que redujeran o destruyeran las capacidades de separación. Muchos autores describen tratamientos o recubrimientos de superficie que curarían o sellarían defectos o taponarían poros para impedir el flujo masivo no selectivo de gases. Cuando el tratamiento o el recubrimiento son satisfactorios, se consigue un aumento significativo en la selectividad en comparación con la obtenida por medio de la membrana sustrato no recubierta o no tratada.

60 65 Como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 6.540.813 B2, las membranas compuestas generalmente incluyen una capa fina o recubrimiento de un material de membrana semipermeable adecuado superpuesto sobre un sustrato poroso. Generalmente, aunque el recubrimiento afecta a las características de separación de la membrana compuesta, la función primaria del sustrato es proporcionar un soporte para el recubrimiento depositado sobre el mismo. Los sustratos porosos comunes se configuran como membranas de lámina plana o como fibras huecas.

ES 2 342 756 B1

La Patente de Estados Unidos N° 4.840.819 de Williams *et al.* describe un proceso en el que una disolución diluida de un polímero selectivo se aplica sobre un sustrato poroso.

5 La Patente de Estados Unidos N° 5.320.754 de Kohn *et al.* detalla la preparación de membranas compuestas por medio de la aplicación de perfluoroéteres a la superficie de un sustrato poroso antes del recubrimiento con un material polimérico permeable.

10 La Patente de Estados Unidos N° 6.896.717 describe un método en el que se aplica un recubrimiento superior a membranas de separación de gases para protegerlas de la abrasión, del contacto con líquidos o vapor y del impacto durante la preparación del módulo y su uso posterior.

15 La Patente de Estados Unidos N° 6.361.582 proporciona una membrana compuesta de separación de gases que comprende una membrana soporte muy permeable pero relativamente no selectiva, que proporciona resistencia mecánica, recubierta con una capa selectiva fina de otro material que es el responsable principal de las propiedades de separación.

20 El procedimiento para preparar membranas compuestas consiste en el recubrimiento de un sustrato poroso formado previamente, tal como una fibra hueca porosa, con una disolución diluida de un polímero en un disolvente, seguido de la eliminación del disolvente por secado.

Las membranas compuestas con una capa polimérica externa se preparan aplicando una de las técnicas disponibles actualmente para el recubrimiento polimérico de una membrana sustrato porosa.

25 La inmersión o recubrimiento por inmersión es una de las técnicas más usadas para recubrir la membrana sustrato con una capa polimérica densa fina. Consiste en sumergir la membrana sustrato en un baño que contiene una disolución diluida del polímero de recubrimiento, extraer la membrana recubierta del baño y finalmente secar a temperatura ambiente o elevando la temperatura para la evaporación del disolvente.

30 Otro método de recubrimiento consiste en una técnica de deposición de una disolución polimérica y evaporación del disolvente. En este caso, el polímero de recubrimiento se disuelve en un disolvente o en una mezcla de disolventes y la disolución sin burbujas se vierte sobre el sustrato poroso hasta el espesor deseado usando una rasqueta. Finalmente, el disolvente se evapora en una estufa a una temperatura relativamente elevada para obtener una membrana compuesta de película fina.

35 Haubs *et al.* describe otra técnica de recubrimiento con polímeros en la Patente de Estados Unidos N° 5.344.702. Esta invención se refiere a un aparato para recubrir de forma continua una fibra con una película formada previamente. El recubrimiento se aplica por un proceso que comprende proporcionar un baño líquido capaz de recibir en su superficie una disolución polimérica, aplicar una disolución polimérica en la superficie de dicho baño, coexistiendo dicha disolución y dicho baño de tal forma que dicha disolución forme una capa de película polimérica sobre la superficie de dicho baño, extraer la fibra a través de dicho baño, proporcionando a dicha fibra de un recubrimiento de película con un espesor sustancialmente uniforme alrededor de su superficie externa. Sustancialmente toda la película polimérica depositada sobre el baño se aplica a la membrana sustrato en un proceso continuo hasta alcanzar el estado estacionario, por lo que el espesor de la película de recubrimiento puede calcularse fácilmente por medio de un balance de materia en estado estacionario.

45

Descripción detallada de la invención

50 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una membrana compuesta para la separación de gases usando un innovador sistema de recubrimiento polimérico en continuo. Este innovador sistema de recubrimiento en continuo da lugar a la formación de membranas compuestas para gases con una capa polimérica densa fina uniforme en la superficie externa.

55 En esta invención, la membrana sustrato porosa se refiere a una membrana polimérica micro, ultra o nanoporosa con un tamaño medio de poros suficientemente pequeño para impedir que el recubrimiento polimérico entre dentro de los poros internos. Particularmente, conforme al procedimiento de la invención, el recubrimiento polimérico se aplica por un proceso continuo que comprende:

- 60 - hacer pasar la membrana sustrato por un baño de recubrimiento que comprende un líquido de baño que comprende a su vez un líquido con alta densidad y tensión superficial y una disolución de polímero que a su vez comprende un polímero y un disolvente de dicho polímero, aplicada sobre la superficie del líquido de baño, siendo inmiscibles dicho líquido de baño y dicha disolución de polímero de manera que se forma una película polimérica sobre la superficie de dicho líquido de baño,
- 65 - evaporar el disolvente de la disolución de polímero depositada en la membrana sustrato que ha pasado a través del baño de recubrimiento,

ES 2 342 756 B1

cuyo procedimiento se caracteriza porque

- la membrana sustrato se hace subir a través del baño de recubrimiento de forma que primero pasa por el líquido de baño y luego por la disolución de polímero;

- se añade en continuo una cantidad de disolución de polímero correspondiente a la cantidad de disolución de polímero depositada en la membrana sustrato que ha pasado a través del baño de recubrimiento;

- una vez atravesado el baño de recubrimiento, la evaporación del disolvente de la disolución de polímero depositada en la membrana sustrato se realiza en un tubo vertical hueco presurizado con una gas inerte, y calentado en su parte superior, de manera que en dicha membrana sustrato se forma una capa polimérica selectiva de espesor uniforme sin ningún poro ni defecto, formándose así la membrana compuesta para separación de gases.

La membrana sustrato porosa puede ser de un material seleccionado entre el grupo de polímeros hidrófobos ya que estos polímeros se caracterizan típicamente por su excelente resistencia química intrínseca, estabilidad térmica, bajo hinchamiento y buen comportamiento de separación. Actualmente, el PTFE (politetrafluoroetileno), el PP (polipropileno) y el PVDF (fluoruro de polivinilideno) son los polímeros de membrana hidrófobos más populares y más utilizados en aplicaciones comerciales.

El PTFE (politetrafluoroetileno) tiene la fórmula general $-(CF_2-CF_2)-$ y normalmente se conoce con el nombre comercial Teflon[®]. Es un polímero perfluorado que es muy resistente a medios severos debido a su estructura completamente fluorada. Sin embargo, tiende a ser cristalino o semicristalino y su permeabilidad es demasiado baja. Sólo puede disolverse en disolventes perfluorados tales como Fluorinert[®] FC-84 (hidrocarburo perfluorado C₇) o Fluorinert[®] FC-75 (hidrocarburo perfluorado C₈).

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico hidrófobo con buena resistencia química, buena resistencia a la fatiga, posibilidad de articulación integral y buena resistencia térmica. El PP no presenta problemas de agrietamiento por tensión y ofrece una excelente resistencia química a temperaturas elevadas. Aunque las propiedades del PP son similares a las del polietileno, hay diferencias específicas. Éstas incluyen una menor densidad, un mayor punto de reblandecimiento (el PP no se funde por debajo de 160°C), y una mayor rigidez y dureza.

El polímero fluoruro de polivinilideno (PVDF) con la fórmula molecular $-(CH_2-CF_2)_n-$ es un polímero termoplástico semicristalino que contiene una fase cristalina y una fase amorfa y/o gomosa. La fase cristalina proporciona estabilidad térmica y la fase amorfa flexibilidad en relación con las membranas formadas a partir del mismo. Como el PVDF es un polímero hidrófobo, tiende a formar superficies densas hidrófobas durante su formación. Además, la hidrofobicidad de este polímero hace posible su aplicación en la permeación selectiva de gases y en la separación de aceites/agua basada en membranas. El PVDF es estable frente al ataque de la mayoría de los agentes químicos y compuestos orgánicos corrosivos incluyendo ácidos, álcalis, oxidantes fuertes y halógenos. Hay varias fuentes de fluoruro de polivinilideno y está disponible en varios tipos dependiendo del peso molecular promedio y de la viscosidad característica. En un proceso convencional, las resinas de polivinilideno usadas de acuerdo con las tecnologías de membrana generalmente tienen un peso molecular medio que varía de 30.000 a 200.000.

La membrana de fibra hueca preparada tiene más resistencia al aumentar el porcentaje en peso del polímero de PVDF en la disolución.

Para formar una capa selectiva, las membranas sustrato micro, ultra o nanoporosas pueden recubrirse con una disolución diluida de un polímero especial. La disolución de recubrimiento consiste en una mezcla homogénea de un polímero y un disolvente adecuado que puede disolverlo completamente. Las relaciones de solubilidad en los sistemas poliméricos son más complejas que las existentes entre los compuestos de bajo peso molecular debido a las diferencias de tamaños de polímeros y disolventes, la viscosidad de la disolución y los efectos de la morfología y el peso molecular del polímero. Como se indica en la Patente de Estados Unidos N° 6.592.650 B2, los polímeros usados como materiales de la capa selectiva necesitan permanecer rígidos y vitreos durante la operación, deben tener temperaturas de transición vítrea cómodamente por encima de las temperaturas a las que se exponen típicamente durante el proceso. Se prefieren polímeros con una temperatura de transición vítrea por encima de 100°C. Además, los polímeros preferiblemente deben tener forma amorfa en lugar de cristalina, porque los polímeros cristalinos son esencialmente insolubles y por lo tanto dificultan la preparación de la membrana además de presentar una baja permeabilidad a los gases.

Hay muchos polímeros comerciales disponibles que pueden usarse como capas selectivas. La membrana sustrato puede recubrirse con cualquiera de los siguientes polímeros, pero sin limitación: políimidas tales como Matrimid[®] y P84[®], perfluoropolímeros tales como Hyflon[®] y Halar[®] y copolímeros de poliamida-poliéster tales como Pebax[®].

Matrimid[®] es una políimida termoplástica soluble disponible en el mercado, basada en una diamina patentada con fórmula molecular 5(6)-amino-1-(4' aminofenil)-1,3-trimetilindano. Se imida completamente durante la fabricación, eliminando la necesidad de un procesamiento a alta temperatura. La políimida Matrimid[®] tiene varias ventajas tales como que no requiere altas temperaturas para el procesamiento, es soluble en una diversidad de disolventes comunes, tiene una excelente adhesión, sus películas son duraderas y resistentes, tiene una excelente resistencia química y buenas propiedades térmicas. Entre otras aplicaciones, puede usarse para producir adhesivos de alta temperatura, compuestos y películas de separación de gases. Sus disolventes se seleccionan entre una diversidad de compuestos

ES 2 342 756 B1

apróticos polares tales como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida (DMAc). Otro grupo de disolventes preferidos consiste en compuestos orgánicos clorados tales como cloroformo, diclorometano, dicloroetano, tricloroetano, etc.

5 Otro polímero de la capa selectiva puede ser la poliimida P84[®], que es una poliimida disponible en HP Polymer que se cree que se obtiene a partir de la reacción de condensación de dianhídrido tetracarboxílico de benzofenona con una mezcla de 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato y 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato). Estas poliimidas pueden obtenerse de manera conveniente por policondensación de un diisocianato apropiado con una cantidad aproximadamente equimolar de un dianhídrido apropiado. Las poliimidas P84 son solubles en una amplia serie de disolventes orgánicos comunes que se usan típicamente para la formación de membranas poliméricas, tales como N-metilpirrolidina (NMP) y m-cresol. Hyflon[®] es un perfluoropolímero compuesto de un copolímero perfluorado de tetrafluoroetileno (TFE) y 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometoxi-1,3-dioxol (TTD). El polímero Hyflon[®] suministrado por Solvay-Solexis es el nombre comercial de un perfluoropolímero semicristalino, procesable en estado fundido, que combina excelentes características mecánicas con propiedades únicas tales como una inercia química, resistencia al calor, pirorresistencia intrínseca y una baja energía superficial, así como una alta permeabilidad.

Estas resinas se han diseñado para retener sus propiedades en un amplio intervalo de temperaturas desde criogénicas hasta 250-260°C. Se usa un disolvente adecuado junto con el polímero completamente fluorado para disolver este polímero perfluorado y obtener una disolución polimérica homogénea. El perfluoropolímero Hyflon[®] AD se disuelve en un disolvente incluido en el grupo de los compuestos perfluorados tales como Galden[®] HT (perfluoropoliéter), Fluorinert FC-84 (hidrocarburo C₇ perfluorado) o Novac HFE-7200 (etilnonafluorobutiléter). El disolvente más preferido para Hyflon[®] AD es Galden[®] HT. Galden[®] HT 55 es un perfluoropoliéter con fórmula molecular CF₃-(OC(CF₃)FCF₂)_n-(OCF₂)_m-OCF₃ con un punto de ebullición normal de aproximadamente 55°C, adecuado para uso en aplicaciones de polímeros que requieren una alta estabilidad térmica, una excelente inercia química, buena compatibilidad con plásticos y elastómeros y alta seguridad (sin punto de inflamabilidad o ignición).

Otro polímero de la capa selectiva puede ser poli(etileno clorotrifluoroetileno) (ECTFE) con el nombre comercial de Halar[®]. Es un copolímero alterno de etileno y clorotrifluoroetileno, que tiene la siguiente estructura -(CH₂-CH₂-CFCI-CF₂-)_n-. Las propiedades de Halar[®] lo hacen muy deseable en el campo de la filtración ya que tiene excelentes propiedades de barrera, alta resistencia a una diversidad de agentes químicos corrosivos y disolventes, baja inflamabilidad y facilidad de procesamiento. Como disolventes poliméricos, y también como agentes de control de poros, pueden usarse el éster etílico de ácido cítrico (Citroflex[®]-2) o el triacetato de glicerol (GTA).

Otro polímero de la capa selectiva puede ser un copolímero de poli(éterbloque-amida), comercialmente denominado Pebax[®]. Es un elastómero termoplástico flexible no plastificado que tiene un bloque de poliéter blando y un bloque de poliamida rígido. Estos polímeros se preparan por reacción de una poliamida con grupo ácido terminal con un poliéter con grupo alcohol terminal. Estos polímeros están disponibles en el mercado como Pebax[®] de Arkema. Se dispone de una serie de calidades con durezas variables; cuanto mayor es la calidad, mayor es la proporción de poliamida en el copolímero. Las calidades más duras tienden a tener mayores selectividades, y las calidades más blandas tienen mayores velocidades de permeación. Las calidades más duras son más insolubles que las calidades más blandas. Este copolímero de bloque de poliamida-poliéter, según se ha informado, muestra una morfología de separación de microfases en estado sólido debido a la alta diferencia de polaridad entre sus segmentos duros y blandos. Su alta resistencia mecánica, su buena temperatura y sus propiedades de resistencia química parecen ser prometedoras para los estudios de separación de gases que implica la eliminación de CO₂ y H₂S de corrientes de gases naturales. El polímero Pebax[®] es soluble únicamente en algunos disolventes tales como ácido fórmico, n-butanol, 1,1,2-tricloroetano y mezclas de 1-propanol/n-butanol y etanol/agua. Estas disoluciones poliméricas tienen menor densidad que el otro compuesto acuoso, de forma que permanecen suspendidas sobre el líquido más pesado, formando una mezcla líquida de dos fases inmiscibles.

El innovador sistema de recubrimiento en continuo según la invención está diseñado de tal forma que la disolución de recubrimiento se deposite de forma continua y uniforme sobre un sustrato poroso, es decir, puede ser un sustrato de micro, ultra o nanofiltración, dando lugar a una capa de disolución de polímero continua que se extiende en todos los puntos alrededor de la superficie del sustrato. Además, el sistema de recubrimiento continuo debe diseñarse de forma que el espesor del recubrimiento polimérico permanezca constante a lo largo del tiempo; por lo tanto, el sistema de recubrimiento debe permanecer en condiciones de estado estacionario durante todo el proceso de recubrimiento.

Cuando se usa el innovador sistema de recubrimiento de la presente invención, como membrana sustrato puede usarse cualquier membrana micro, ultra o nanoporosa. Para recubrir el sustrato de micro, ultra o nanofiltración con la capa de polímero permselectiva es necesario preparar una disolución diluida del polímero de recubrimiento.

Por otra parte, el espesor de la disolución polimérica depositada se optimiza para obtener una capa de disolución polimérica de espesor uniforme sobre el sustrato polimérico, que tiene que ser completamente continua y carecer de defectos de forma que todos los poros de la membrana sustrato queden completamente recubiertos. Esta última consideración debe tenerse en cuenta, ya que un recubrimiento insuficiente da lugar a la presencia de poros sin recubrir por los que atravesarían los gases alimentados sin restricción ninguna. Asimismo, se debe evitar que el recubrimiento polimérico solamente recubra las paredes internas de los poros, dejando abiertas las bocas de entrada de los mismos. El procedimiento de recubrimiento continuo según la invención puede realizarse en un depósito cilíndrico en forma de tubo de vidrio con un agujero en la parte inferior y que está abierto en la parte superior, en el que se introduce el baño

ES 2 342 756 B1

de recubrimiento líquido. Sobre el tubo de vidrio se coloca una columna vertical de evaporación que puede ser un tubo de plástico. Esta columna vertical, abierta en la parte superior y en la parte inferior, está parcialmente sumergida en el baño líquido dentro del tubo de vidrio. El agujero hecho en el fondo del tubo de vidrio debe tener un diámetro similar al de la membrana sustrato para permitir que la fibra pase a su través, pero al mismo tiempo debe ser lo suficientemente estrecho como para impedir que gotee el líquido de baño.

La membrana sustrato se suministra de forma continua a través del sistema de recubrimiento en sentido ascendente, a diferencia de lo que ocurre en el sistema diseñado por Haubs *et al.* en la Patente de Estados Unidos N° 5.344.702, donde la membrana sustrato se desplaza hacia abajo. La membrana sustrato se extrae continuamente mientras sube a través del agujero, pasando a través del baño líquido con la disolución de recubrimiento y saliendo del baño de recubrimiento por la parte superior del tubo de vidrio.

Posteriormente, la membrana sustrato se desplaza continuamente hacia arriba en el interior de un tubo de plástico en el que está fluyendo un gas inerte de secado y en el que hay un dispositivo de calentamiento para evaporar el disolvente. La evaporación del disolvente deja un recubrimiento polimérico fuerte, duradero y resistente sobre la membrana sustrato cuando se extrae del sistema de recubrimiento.

El baño de recubrimiento consiste en un sistema de dos fases de dos líquidos que son totalmente inmiscibles, uno es la disolución de polímero y el otro es el líquido de baño. El líquido de baño debe tener mayor densidad y mayor tensión superficial que la disolución de polímero, de forma que deben ser inmiscibles, por lo que los dos líquidos pueden separarse fácilmente sin mezclarse entre sí. Por lo tanto, el baño de recubrimiento consiste en dos líquidos inmiscibles donde la disolución polimérica con menor densidad se añade sobre el líquido de baño, que tiene mayor densidad y permanece en la parte inferior del baño. Esta composición del baño presenta muchas ventajas en comparación con la descrita en la Patente de Estados Unidos N° 5.344.702, tal como que la membrana sustrato cruza este baño hacia arriba sin arrastrar ninguna gota del líquido de baño.

En la parte inferior del depósito cilíndrico se introduce un compuesto líquido que se denomina líquido de baño porque la disolución de recubrimiento se deposita sobre él. Este compuesto líquido se selecciona entre una lista de compuestos líquidos con alta densidad y elevada tensión superficial. Para este fin, puede usarse cualquiera de los siguientes líquidos, tales como, por ejemplo, oro líquido, plata líquida, mercurio líquido, glicerol, diyodometano, etilenglicol, formamida, etc.

En la presente invención, el compuesto más preferido para el líquido de baño es mercurio líquido. Se elige el mercurio líquido debido a su alta densidad ($13,5 \text{ g/cm}^3$ a 20°C), de forma que permanece en la parte inferior del baño líquido, y a su alta tensión superficial ($425,4 \text{ mN/m}$ a 20°C), de forma que no puede humedecer las membranas sustrato ($33,7 \text{ mN/m}$ a 20°C). El mercurio líquido no puede gotear a través del agujero presente en la parte inferior del depósito del baño, es inmiscible con la disolución polimérica depositada sobre él y es químicamente inerte (no reacciona ni con disolventes orgánicos clorados ni con el material de la membrana sustrato).

La disolución de polímero se deposita sobre la superficie del líquido de baño ya que tiene menor densidad y menor tensión superficial. Además, la disolución polimérica debe ser completamente inmiscible con el líquido de baño de forma que las dos fases líquidas permanezcan totalmente separadas sin mezclarse parcialmente. En esta invención, una disolución de polímero preferida consiste en una mezcla homogénea diluida de poliimida Matrimid® disuelta en un disolvente orgánico clorado. En la presente invención, el compuesto preferido como disolvente de la Matrimid® es el 1,2-dicloroetano. Previamente, el disolvente se calienta a la temperatura óptima para la correcta disolución del polímero. La disolución de polímero se consume según se deposita sobre la membrana sustrato, de forma que para mantener constante el nivel de disolución de polímero en la columna tubular, ésta se conecta por un medio de una tubería con un depósito relleno con la misma disolución. El nivel del líquido del depósito se mantiene constante controlando tanto el caudal de la disolución de polímero que se dosifica por medio de una bomba de jeringa como la velocidad lineal ascendente de la membrana sustrato. La composición, humedad y temperatura de la atmósfera presente en el interior del depósito deben estar completamente controladas, así como la temperatura y la velocidad de agitación de la disolución polimérica, de manera que el polímero de recubrimiento permanezca totalmente disuelto formando una disolución estable y homogénea.

En la parte inferior del tubo de vidrio se realiza un agujero para dejar que la membrana entre en el baño de recubrimiento. La repulsión entre la membrana de polímero y el líquido de baño conduce a la formación de un menisco inverso para el líquido de baño justo por encima del agujero en la parte inferior del tubo de vidrio. Este menisco inverso da lugar a la absorción de aire de la atmósfera según se eleva la membrana sustrato, ocasionando la formación de burbujas de aire pequeñas en el interior del líquido de baño que rodea a la membrana sustrato ascendente, lo cual no es deseable. En la superficie superior del líquido de baño se observa otro menisco inverso entre el líquido de baño y la disolución de polímero, dejando un hueco de aire que impide un contacto directo adecuado entre la membrana sustrato y la disolución de polímero.

Para evitar estos inconvenientes, puede disponerse una cámara de vacío en la parte inferior del baño de recubrimiento. Esta cámara de vacío está diseñada para mantener una presión absoluta de un gas inerte, por ejemplo, He, dentro del intervalo 0,2-1,0 bar dentro del baño. La presión debe estar por debajo de la atmosférica para impedir la formación de burbujas del aire dentro del líquido de baño y/o un hueco de aire en la superficie superior de dicho líquido. Además, este vacío también mejora el contacto directo entre la membrana sustrato y la disolución de polímero, ya

ES 2 342 756 B1

que esta disolución de polímero se acerca a la membrana sustrato debido al efecto de succión. Este vacío se crea por medio de un aparato basado en el efecto Venturi y está conectado al agua corriente.

5 Posteriormente, la membrana recubierta externamente sale de la parte superior del tubo de vidrio y se dirige a un tubo de plástico vertical donde se realiza la etapa de secado y de evaporación del disolvente. A través de este tubo de plástico fluye una corriente de alimentación constante de un gas inerte. Este gas está incluido en la siguiente de lista de gases inertes: nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono, etc. Este flujo de gas se necesita para mantener una atmósfera seca e inerte dentro del tubo vertical de forma que todo el aire atmosférico sea desplazado por el gas inerte.

10 Entre los gases inertes mencionados, se prefiere el helio puro debido a su bajo coeficiente de solubilidad en líquidos. El gas helio prácticamente no se disuelve en ningún líquido, de esta manera, se previene la formación de burbujas de gas alrededor de la membrana sustrato cuando se sumerge dentro del baño de recubrimiento. La membrana recubierta asciende a través del tubo de plástico en el que está colocado un dispositivo de calentamiento en la parte superior del sistema, donde se realiza una evaporación total del disolvente presente en la disolución polimérica por medio de un flujo constante de aire caliente. Finalmente, las membranas recubiertas se recogen mediante bobinadoras, obteniéndose de esta manera las membranas compuestas deseadas.

20 El caudal, la temperatura, la presión y la humedad relativa de la corriente de gas dentro del tubo de plástico, junto con la velocidad lineal de la membrana recubierta ascendente, se controlan para mantener constante la velocidad de evaporación del disolvente. El control de la velocidad del proceso de secado es esencial, ya que estos parámetros determinan la velocidad de precipitación del polímero en la superficie externa de la membrana sustrato y, por lo tanto, las características microscópicas definitivas del recubrimiento polimérico externo sobre las membranas.

25 Esta invención se entenderá más claramente haciendo referencia al siguiente ejemplo, que se pretende que sea ilustrativo de la invención mencionada previamente pero no limitante de la misma.

Ejemplo

Membrana de PVDF compuesta para separación de gases con una capa densa fina de Matrimid®

30 Se prepara una membrana compuesta con una capa densa fina de poliimida Matrimid® en la superficie externa de un sustrato ultraporoso de PVDF. Las membranas compuestas resultantes con la capa polimérica densa fina en la superficie externa son muy útiles en procesos de separación de gases, ya que la capa polimérica presenta una buena permeancia selectiva hacia algunos gases.

35 En primer lugar, se prepara la membrana sustrato ultraporosa de PVDF por el método TIPS. Se prepara una mezcla precursora que contiene, en peso, un 30% de polímero de PVDF HYLAR®461 suministrado por Solvay-Solexis, un 1,5% de sílice (SiO₂) hidrófoba pirogénica AEROSIL® R 972, un 3,5% de agua desionizada y un 65% de ftalato de dibutilo (DBP) como plastificante.

40 Estos compuestos se añaden en orden y se mezclan en un reactor agitado. La mezcla obtenida se disuelve con agitación a 185°C y se desgasifica de forma continua para obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, la disolución resultante se extruye a través del tubo externo de una "spinnerett" de doble tubo concéntrico mientras se mantiene la temperatura a 180°C cuando se está moldeando y se coextruye simultáneamente con el líquido del lumen a través del tubo interno. Las membranas nacientes precipitan inmediatamente durante 30 segundos en un baño líquido de coagulación que contiene una mezcla de un 10% en peso de glicerol y un 90% en peso de agua desionizada que permanece fría a una temperatura de 5°C. Las membranas nacientes se enfrían muy rápidamente experimentando un gradiente de temperatura de 175°C durante sólo 0,02 segundos. Después de la coagulación, las membranas compuestas formadas se lixivieron en un baño de agua a 15°C durante toda la noche.

50 En segundo lugar, la membrana ultraporosa de PVDF así preparada se recubre externamente con la disolución de Matrimid® usando el innovador sistema de recubrimiento en continuo. La poliimida Matrimid® 5218 es suministrada por Huntsman LLC en forma de polvo.

55 La membrana sustrato atraviesa en sentido ascendente el baño de recubrimiento, compuesto por una fase superior de disolución de polímero y una fase inferior de líquido de baño. La disolución de polímero consiste en 1% en peso de poliimida Matrimid® 5218, en una mezcla de disolventes de 50% en peso de tetrahidrofurano (THF) y 50% en peso de 1,2-dicloroetano. El líquido de baño consta de una fase de mercurio elemental líquido.

60 La velocidad lineal del sustrato de PVDF y la altura de la disolución polimérica en el baño de recubrimiento se ajustan de forma que se optimice el tiempo de residencia de la membrana sustrato mientras se impregna con la disolución de polímero. En este ejemplo, la altura de la disolución de polímero se fija en aproximadamente 15 cm y la velocidad lineal del sustrato se fija en aproximadamente 1 cm/s.

65 Después de impregnarse en el baño de recubrimiento, las membranas recubiertas se hacen ascender utilizando rodillos de arrastre mientras que el disolvente del polímero se evapora en el interior de un tubo vertical de 10 m de altura durante 16,7 minutos bajo un flujo de helio a 500 ml/min y 80°C.

ES 2 342 756 B1

Las superficies y secciones transversales de las membranas compuestas se examinan por microscopía electrónica de barrido (SEM). Como se observa en las fotografías de SEM, las membranas compuestas preparadas de esta manera muestra una capa polimérica que es uniforme, fina y carece de defectos en la superficie externa y, al mismo tiempo, tiene un espesor medio de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. Por lo tanto, las membranas compuestas preparadas son adecuadas para su uso en procesos de separación de gases.

Los principios, realizaciones preferidas y modos de operación de la presente invención se han descrito en la anterior memoria descriptiva. La invención que se pretende proteger en el presente documento, sin embargo, no debe considerarse limitada a las formas particulares descritas, ya que éstas deben considerarse ilustrativas en lugar de restrictivas. Los especialistas en la técnica pueden realizar variaciones y cambios sin apartarse del alcance de esta invención.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para preparar una membrana para separación de gases que comprende una membrana sustrato micro, ultra o nanoporosa y un recubrimiento polimérico, en el que dicho recubrimiento se aplica mediante un proceso continuo que comprende

- hacer pasar la membrana sustrato por un baño de recubrimiento, que comprende un líquido de baño que comprende

- 10
- un líquido con alta densidad y tensión superficial, y
 - una disolución de polímero que comprende un polímero y un disolvente, el cual es calentado a la temperatura óptima para la correcta disolución del polímero, aplicada sobre la superficie del líquido de baño, siendo inmiscibles dicho líquido de baño y dicha disolución de polímero de manera que se forma una capa de película polimérica sobre la superficie de dicho líquido de baño,
- 15

y

20 - evaporar el disolvente de la disolución de polímero depositada en la membrana sustrato que ha pasado a través del baño de recubrimiento,

caracterizado porque

25 - la membrana sustrato se hace subir a través del baño de recubrimiento de forma que primero pasa por el líquido de baño y luego por la disolución de polímero,

- el disolvente de la disolución de polímero está a la temperatura óptima para una correcta mezcla del disolvente con el polímero,

30 - se añade en continuo una cantidad de disolución de polímero correspondiente a la cantidad de disolución de polímero depositada en la membrana sustrato que ha pasado a través del baño de recubrimiento, y

35 - el disolvente de la disolución de polímero depositada en la membrana sustrato que ha pasado por el baño de recubrimiento se evapora en un tubo vertical de evaporación relleno con un gas inerte y calentado en su parte superior, de manera que sobre dicha membrana sustrato se forma una capa polimérica selectiva de espesor uniforme sin ningún poro ni defecto, formándose de esta manera la membrana compuesta de separación de gases.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el líquido de baño es mercurio líquido.

40 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque el polímero es poliimida derivada de 5(6)-amino-1(4'-aminofenil-1,3-trimetilindano.

45 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el disolvente de polímero es 1,2-dicloroetano.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el gas inerte es helio.

50 6. Una membrana para separación de gases, **caracterizada** porque ha sido preparada conforme al procedimiento que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 342 756

② Nº de solicitud: 200803161

③ Fecha de presentación de la solicitud: **05.11.2008**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 9204987 A1 (HOECHST CELANESE CORP) 02.04.1992, páginas 4-7; página 10- página 11, línea 5; figura 1.	6
A	GB 2182581 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 20.05.1987, página 1, líneas 1-30.	1-6
A	JP 63104618 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN) 10.05.1988, resumen [en línea] recuperado de [WPI/Thompson].	1-6
A	DE 2014349 A1 (DORNIER AG) 14.10.1971, resumen [en línea] recuperado de [WPI/Thompson].	1-2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

23.06.2010

Examinador

A. Urrecha Espluga

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01D 69/12 (2006.01)

B05D 1/20 (2006.01)

B05C 3/02 (2006.01)

B05C 3/12 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D, B05D, B05C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, TXTUS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.06.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SÍ
	Reivindicaciones 6	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SÍ
	Reivindicaciones 6	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 9204987 A1	02-04-1992
D02	GB 2182581 A	20-05-1987
D03	JP 63104618 A	10-05-1988
D04	DE 2014349 A1	14-10-1971

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar membranas compuestas para la separación de gases usando un sistema de recubrimiento polimérico continuo y las membranas así obtenidas.

El documento D01 divulga un procedimiento para preparar una membrana para separación de gases que comprende una membrana sustrato y un recubrimiento polimérico, en el que dicho recubrimiento se aplica mediante un proceso continuo que comprende hacer pasar la membrana sustrato por un baño de recubrimiento formado por un líquido de baño y una disolución de polímero (poliimida) aplicada sobre la superficie de dicho baño, siendo inmiscibles el líquido de baño y la disolución de polímero y posteriormente evaporar el disolvente de la disolución de polímero depositada (páginas 4-7; página 10- página 11, línea 5; figura 1).

El documento D02 divulga un procedimiento para preparar membranas compuestas para la separación de gases que comprende las siguientes etapas: prepara una disolución de polímero, extenderla en la superficie de un líquido (agua), eliminar el disolvente de manera que queda una capa de polímero en la superficie del agua, hacer que el sustrato poroso atraviese perpendicularmente la capa polimérica de manera que quede recubierto por el polímero (página 1, líneas 1-30).

El documento D03 divulga un procedimiento para preparar membranas compuestas de separación, en el que se prepara una disolución polimérica en la superficie del agua y se hace pasar el soporte, una fibra porosa, a través de la disolución de polímero de manera que la fibra queda recubierta (resumen).

El documento D04 divulga un procedimiento de recubrimiento de fibras con resinas para utilizarlas en el refuerzo de plásticos, haciéndolas pasar por un baño que comprende una resina sobre mercurio líquido (resumen, figuras 1-2).

Ninguno de los documentos citados, ni ninguna combinación relevante de los mismos, divulga un procedimiento para preparar membranas compuestas para la separación de gases en el que dicho recubrimiento se aplica mediante un proceso continuo que comprende hacer pasar la membrana sustrato por un baño de recubrimiento formado por un líquido de baño de alta densidad y tensión superficial (mercurio líquido) y una disolución de polímero, siendo inmiscibles dicho líquido de baño y dicha solución de polímero, de manera que se forma una capa de película polimérica sobre la superficie de dicho líquido de baño, y se hace subir la membrana sustrato a través del baño de manera que primero atraviesa el líquido de baño y después la disolución de polímero.

En consecuencia, el objeto técnico de las reivindicaciones 1-5 es nuevo e implica actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes).

Respecto a la reivindicación 6, relativa a la membrana obtenida por el procedimiento, se debe señalar que el hecho de que la membrana se obtenga por un procedimiento nuevo, no le confiere novedad ni actividad inventiva al producto, dado que no presenta características técnicas que lo diferencien de los productos divulgados en el estado de la técnica obtenidos por otros procedimientos (ver documentos D01-D03)

Por tanto, el objeto técnico de la reivindicación 6 carece de novedad (Art. 6.1 de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes).