



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 268**

51 Int. Cl.:
B01D 69/08 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02026922 .1**
96 Fecha de presentación : **03.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1321178**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2003**

54 Título: **Una membrana de fibra hueca reforzada mediante malla.**

30 Prioridad: **07.12.2001 KR 10-2001-0077181**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.08.2011

73 Titular/es: **KOLON INDUSTRIES, Inc.**
Kolon Tower, 1-23, Byulyang-dong
Kwacheon-city, Kyunggi-do 427-040, KR

72 Inventor/es: **Lee, Moo-Seok;**
Choi, Sung-Hak y
Shin, Yong-Cheol

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 364 268 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

Una membrana de fibra hueca reforzada mediante malla.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una membrana de separación polimérica que tiene una excelente resistencia química, fiabilidad frente a filtraciones, resistencia mecánica y permeabilidad al agua, y más particularmente, a una membrana de fibra hueca compuesta.

10 Recientemente, las membranas de separación poliméricas se están utilizando en campos más diversos así como en campos de aplicación existentes con la mejora de sus técnicas. Particularmente, con la importancia del medioambiente, su demanda está aumentando en el campo del tratamiento de aguas. En todos los campos de aplicación de las membranas de separación, una resistencia mecánica siempre destaca como un factor importante así como la selectividad y la permeabilidad al agua. Particularmente, en el campo del tratamiento de aguas, se requiere necesariamente una excelente resistencia mecánica, simultáneamente con una alta permeabilidad, desde el punto de vista de la fiabilidad de un sistema de membrana de separación.

- 15 Una membrana en forma de fibra hueca tiene una alta permeabilidad por área de instalación y es adecuada para el tratamiento de aguas, mientras que su resistencia mecánica ha sido un problema a resolver debido a las características de una estructura de membrana porosa. Por lo tanto, una membrana de fibra hueca está reforzada con un tejido o una malla tubular que tiene una excelente resistencia como soporte de la membrana de separación.

Descripción de la técnica relacionada

- 20 Dicha idea general de una membrana compuesta es un hecho bien conocido. Técnicas de la misma se describen en la Patente de Estados Unidos N° 4.061.821, la Patente de Estados Unidos N° 3.644.139, la Patente de Estados Unidos N° 5.472.602 y similares.

25 Entre ellas, una idea general de una membrana de fibra hueca compuesta que usa una malla tubular se describió por primera vez en la Patente de Estados Unidos N° 4.061.821 de Hayano et al. En esta técnica, sin embargo, la malla tubular no se usa como soporte de recubrimiento, sino que está completamente embebida en la membrana para compensar una reducción de permeabilidad al agua debida a la retracción ocurrida cuando una membrana de tipo fibra hueca de acrilonitrilo se usa en solitario a una temperatura superior a 80°C. Dicha membrana compuesta tiene un mayor grosor que la fina película que recubre a un soporte, y la malla embebida aumenta la resistencia al flujo de fluido para reducir de este modo significativamente la permeabilidad al agua.

- 30 A diferencia de la técnica anterior, en la Patente de Estados Unidos N° 5.472.602, un material de refuerzo no está embebido en la membrana, sino que recubre a su superficie con una fina película mediante un método de recubrimiento de la membrana plana existente. En la fabricación de una membrana de fibra hueca compuesta que tiene una capa de película fina recubriendo la superficie de un material de refuerzo o material de soporte de una malla tubular, la estabilidad termodinámica difiere de acuerdo con la composición de una solución lubricante que se usará para el recubrimiento. Esto determina la estructura de la capa de película fina de recubrimiento.

35 Es decir, en el caso de una solución lubricante termodinámicamente estable, ésta tiene una estructura de tipo dedo. Por el contrario, una solución lubricante con una baja estabilidad termodinámica tiene una estructura esponjosa sin región de defecto. Por ejemplo, en el caso de una solución lubricante usada como disolvente que tiene un gran poder disolvente tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP) entre disolventes orgánicos, puede formar fácilmente una estructura de tipo dedo, dado que tiene una alta estabilidad termodinámica.

40 Adicionalmente, la permeabilidad al agua y la resistencia mecánica de la membrana de toda la fibra hueca compuesta depende de la estructura y las propiedades de la capa de película fina. Esto es porque la capa de película fina tiene pequeños poros y una resistencia mecánica más baja que un material de refuerzo de malla tubular que tiene poros relativamente mucho más grandes y una mayor resistencia. En otras palabras, el filtrado que ha pasado a través de la capa de película fina pasa a través de una capa de soporte de malla con poros relativamente grandes sin una gran resistencia. Aunque, dado que la capa de película fina tiene una gran resistencia al flujo, la permeabilidad al agua de toda la membrana se determina de acuerdo con una estructura microporosa y la porosidad de la capa de película fina.

- 50 En vista de la resistencia, la resistencia a la tracción, la resistencia a la presión y similares son complementadas por el material de refuerzo de malla que tiene una resistencia mecánica muy superior. Sin embargo, si la resistencia de la película fina se reduce, la película fina se separa o resulta dañada.

En la Patente de Estados Unidos N° 4.061.821 y la Patente de Estados Unidos N° 5.472.602, la importancia de la estructura de capa de película fina de recubrimiento se pasó por alto con respecto a la presente invención. Particularmente, la estructura de la capa de película fina en las dos técnicas anteriores tiene una región porosa

mayor de 5 μm en una capa interna de un revestimiento superficial, es decir, la capa interna tiene algunos microporos que tienen un diámetro de poro mayor de 5 μm .

La figura 2 es una vista de sección en despiece ordenado de una membrana de fibra hueca compuesta descrita en la Patente de Estados Unidos N° 4.061.821; y la figura 3 es una vista de sección en despiece ordenado de una membrana de fibra hueca compuesta descrita en la Patente de Estados Unidos N° 5.472.602. Estas membranas tienen una estructura similar a un dedo como se muestra en las figuras 2 y 3 y tienen un macrovacío que funciona como defecto en la capa de película fina.

Como se ve a partir del hecho bien conocido, pueden actuar como defecto al expresar las propiedades mecánicas de la película fina. Particularmente, cuando el revestimiento superficial de una capa densa resulta dañado, un material capaz de ser cortado por la capa interna se permeabiliza. Esto reduce la fiabilidad frente a filtraciones de la membrana relativamente.

La membrana de fibra hueca compuesta es adecuada, particularmente para módulos de filtración en el campo del tratamiento de aguas debido a su superior resistencia mecánica. En dicho módulo de filtración, existe una posibilidad de dañar la superficie de la membrana mediante la fricción y el impacto físico generados entre membranas debido a la aireación.

El documento US-A-5 472 607 describe una membrana semipermeable de fibra hueca que comprende una malla, una capa interna, una capa intermedia, una capa externa y un revestimiento superficial. La capa interna recubre a la malla y comprende poros que tienen diámetros preferentemente en el intervalo de 10 μm a 200 μm , en la que los poros están presentes en una distribución estadística normal.

El documento WO 00/78473 A describe una membrana de fibra hueca que comprende una malla tubular que está soportada por una película polimérica tubular. La película polimérica puede comprender varias capas. En la figura 4 se muestra una realización preferida. La capa interna 38 tiene un tamaño de poro de más de 10 μm .

El documento Kim J.-H et al, "Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion", Journal of Membrane Science, 138 (1998), 153-163, describe el efecto del aditivo de PEG sobre la formación de membranas mediante inversión de fase. Se proporcionan consideraciones termodinámicas y cinéticas para el efecto de PEG como agente formador de poros en la solución de moldeo.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una membrana de fibra hueca que tiene una excelente resistencia mecánica, fiabilidad frente a filtraciones, y permeabilidad al agua recubriendo con una película fina resinosa polimérica al soporte de una malla.

La presente invención proporciona una membrana de fibra hueca que tiene una película fina resinosa polimérica, que comprende una capa de revestimiento superficial de una estructura densa y una capa interna de una estructura esponjosa en la que los diámetros de los poros aumentan continua y gradualmente a medida que se aproximan al eje central de la fibra hueca, que recubre al material de refuerzo de una malla tubular.

Además, la presente invención proporciona una membrana de fibra hueca que tiene una alta porosidad, resistencia mecánica y fiabilidad frente a filtraciones así como excelente permeabilidad al agua formando microporos de tipo gradiente de menos de 10 μm en la capa interna de una estructura esponjosa de la membrana de fibra hueca.

La estructura de película fina resinosa polimérica de la membrana de fibra hueca de la presente invención puede prepararse especificando la composición (incluyendo aditivos) de una solución lubricante de hilado y regulando la estabilidad termodinámica de la solución lubricante de hilado.

SUMARIO DE LA INVENCION

La membrana de fibra hueca que tiene una excelente resistencia mecánica, fiabilidad frente a filtraciones y permeabilidad al agua de acuerdo con la presente invención se caracteriza en la reivindicación 1.

La presente invención se describirá a continuación con detalle.

La membrana de fibra hueca de la presente invención tiene una estructura en la que una película fina resinosa polimérica recubre a la superficie del material de refuerzo de una malla tubular. La película fina resinosa polimérica comprende una capa de revestimiento superficial de una estructura densa y una capa interna de una estructura esponjosa. La capa de revestimiento superficial está formada con microporos que tienen un diámetro en el intervalo de 0,01 a 1 μm . La capa interna está formada con microporos que tienen un diámetro menor de 10 μm , preferentemente, 5 μm .

La presente invención se caracteriza porque: no tiene ninguna región porosa mayor de 10 μm (en lo sucesivo la denominaremos "región de defecto") en la capa interna de la película fina resinosa polimérica, es decir, no existen microporos que tengan un diámetro mayor de 10 μm . En un caso en el que no existe ninguna región de defecto mayor de 10 μm en la capa interna, la fiabilidad frente a filtraciones puede reducirse enormemente. Preferentemente,

los diámetros de microporos formados en la capa interna de la estructura esponjosa aumentan continua y gradualmente a medida que se aproximan a la dirección central de la membrana de fibra hueca.

5 Para mejorar tanto la resistencia mecánica como la permeabilidad al agua, es preferible que el grosor de la película fina resinosa polimérica sea menor de 0,2 mm y la longitud de la película fina resinosa polimérica que haya penetrado en el material de refuerzo sea menor del 30% del grosor del material de refuerzo.

La película fina resinosa polimérica está hecha de una solución lubricante de hilado constituida por resina polimérica, disolvente orgánico, polivinilpirrolidona y compuesto hidrófilo.

10 La membrana de fibra hueca de la presente invención puede prepararse haciendo pasar a una malla tubular (material de refuerzo) a través de la parte central de una boquilla tubular doble e introduciendo simultáneamente una solución lubricante de hilado para la película fina resinosa polimérica sobre la superficie de la malla a través de la boquilla, recubriendo con la solución lubricante de hilado a la malla, extruyéndolas en el aire fuera de la boquilla, coagulándolas en un líquido de coagulación externo para formar la membrana de fibra hueca, y lavándola y secándola.

15 En este momento, la solución lubricante de hilado para la película fina resinosa polimérica se obtiene disolviendo la resina polimérica, polivinilpirrolidona y el compuesto hidrófilo en un disolvente orgánico. La polivinilpirrolidona y el compuesto hidrófilo se usan como aditivo. La solución lubricante de hilado está compuesta por resina polimérica del 10 al 50% en peso, polivinilpirrolidona y un compuesto hidrófilo del 9 al 30% en peso y un disolvente orgánico del 20 al 89% en peso.

20 La resina polimérica es resina de polisulfona, resina de polietersulfona, resina de polisulfona sulfonada, resina de fluoruro de polivinilideno (PVDF), resina de poliácronitrilo (PAN), resina de poliimida, resina de poliamidaimida y resina de poliésterimida. El disolvente orgánico es dimetilacetamida, dimetilformamida o una solución compuesta de las mismas.

25 El compuesto hidrófilo es agua o un compuesto de glicol, más preferentemente, polietilenglicol que tiene un peso molecular menor de 2.000. Dado que el agua o el compuesto de glicol, que es hidrófilo, reduce la estabilidad de la solución lubricante de hilado, es más probable que se forme una estructura relativamente porosa.

30 Es decir, a medida que la estabilidad de la solución lubricante de hilado aumenta, es más probable que se forme una estructura similar a un dedo debido a que una región de defecto (microporos que tienen un diámetro mayor de 10 μm) se forma en la membrana. La presente invención reduce la estabilidad de la solución lubricante de hilado añadiendo agua o un compuesto de glicol, un aditivo, simultáneamente para aumentar la permeabilidad al agua haciendo a la membrana hidrófila.

35 Mientras tanto, en el proceso de producción de la membrana de fibra hueca, para recubrir de forma uniforme con una película fina resinosa polimérica a la superficie del material de refuerzo de la malla tubular a un grosor predeterminado, la velocidad con la que se hace avanzar a la malla tubular y la cantidad de la solución lubricante de hilado introducida en la boquilla deben equilibrarse entre sí. La relación entre la tasa de introducción de una solución lubricante de hilado y la velocidad de una malla tubular se expresa mediante la fórmula:

$$Q = \pi \rho v D_0 T$$

[en la que Q indica la tasa de introducción de solución lubricante por tiempo, ρ indica la densidad de la solución lubricante, v indica la velocidad de avance de la malla, D_0 indica el diámetro externo de la malla y T indica el grosor de la solución lubricante con la que se recubrirá.]

40 Como se ve a partir de la fórmula anterior, en el caso en que la velocidad de avance de la malla es alta, se forma una fina capa de recubrimiento. En el caso en que la velocidad de avance de la malla es extremadamente alta con respecto a la tasa de introducción de la solución lubricante de hilado, se produce una membrana no uniforme sin capa de recubrimiento en algunas partes. En caso contrario, se produce una membrana no uniforme con una capa de recubrimiento parcialmente gruesa. Es decir, puede saberse que existe una proporción de velocidad óptima para producir de forma estable una membrana con un grosor uniforme.

45 Cuando la proporción (k) de la tasa de introducción de la solución lubricante de hilado (Q) y la velocidad de avance de la malla (v) con respecto al diámetro externo de una unidad (D_0) de malla está en el intervalo de 200 a 3.000 (g/m^2), se consigue un recubrimiento óptimo. Cuanto mayor se vuelve el valor de k, más gruesa se vuelve la capa de recubrimiento.

$$k(\text{g/m}^2) = \frac{Q(\text{g/min})}{v(\text{m/min})D_0(\text{m})}$$

El rendimiento de la membrana de fibra hueca producida cuando el valor de k está en el intervalo de 500 a 2.500 (g/m²) es más preferible.

5 Sobre la capa de película fina resinosa polimérica de la membrana de fibra hueca producida mediante el método descrito anteriormente, se forman una capa de revestimiento superficial densa y una capa interna que tiene una estructura esponjosa. La estructura esponjosa de la capa interna se vuelve gradualmente más grande a medida que se aproxima al centro de la membrana de fibra hueca y no tiene ninguna región de defecto mayor de 10 μm. Esto puede observarse en la figura 1, que muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección transversal de la membrana rompiendo la capa de película fina resinosa polimérica de la membrana de fibra hueca producida de acuerdo con la presente invención.

10 Como se ha descrito anteriormente, dado que la membrana de fibra hueca de la presente invención está reforzada con una malla tubular y no tiene ninguna región de defecto mayor de 10 μm en la capa interna de la capa de película fina resinosa polimérica, tiene una excelente permeabilidad al agua, fiabilidad frente a filtraciones y resistencia mecánica.

15 En la presente invención, los rendimientos y estructuras de la membrana de fibra hueca se evalúan mediante el siguiente método.

■ Permeabilidad al agua

20 La permeabilidad al agua se midió preparando un mini-módulo que tenía una longitud efectiva de 25 a 30 cm en la membrana de fibra hueca y haciendo pasar a agua pura a través del módulo durante un periodo predeterminado mediante el método de flujo de fuera hacia dentro a una presión de succión de 100 mm de Hg a una temperatura de 25°C.

■ Capacidad de rechazo de solutos (Fiabilidad frente a filtraciones)

25 La tasa de rechazo de solutos se obtuvo mediante la siguiente fórmula disolviendo hemocianina (con un peso molecular de 2 millones) en una solución tampón, filtrándola a través de un mini-módulo que tenía una longitud efectiva de 25 a 30 cm en la membrana de fibra hueca mediante el método de flujo cruzado y midiendo la concentración de solución permeada desde la membrana y la concentración de solución original (no filtrada) por medio de UV.

$$\text{Tasa de rechazo de solutos (\%)} = \frac{\text{concentración de solución original} - \text{concentración de solución permeada}}{\text{concentración de solución original}} \times 100$$

■ Resistencia mecánica

30 La resistencia a la tracción, alargamiento por tracción y similares de la membrana de fibra hueca se midieron mediante un comprobador de tracción. Un ensayo de tracción se realizó a temperatura ambiente a una velocidad de la cruceta de 3 cm/min a una distancia entre mandriles de 10 cm.

■ Forma de los microporos

35 La sección transversal fracturada de la capa de película fina resinosa polimérica que recubre a la superficie del soporte (material de refuerzo) se observó con un microscopio electrónico de barrido.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una fotografía de microscopio electrónico de barrido que muestra la sección transversal de una película fina resinosa polimérica de una membrana de fibra hueca de acuerdo con la presente invención; y

Las figuras 2 y 3 son vistas de sección en despiece ordenado de una membrana de fibra hueca convencional.

40 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

La presente invención se entiende ahora de forma más concreta mediante comparación entre ejemplos de la presente invención y ejemplos comparativos.

Ejemplo 1

Se prepara una solución lubricante de hilado a partir de los componentes: el 17% en peso de polisulfona, el 9% en peso de polivinilpirrolidona, y el 10% en peso de polietilenglicol añadidos al 64% en peso de dimetilformamida (disolvente orgánico), para producir una solución lubricante de hilado transparente mezclando y disolviendo los componentes. La solución lubricante de hilado se introduce en una boquilla bianular que tiene un diámetro de 2,38 mm y simultáneamente una malla tubular que tiene un diámetro externo de 2 mm se hace pasar a través de la parte central de la boquilla, para recubrir de este modo con la solución lubricante de hilado la superficie de la malla anular y a continuación extruirla en el aire. En ese momento, la proporción de (k) de la velocidad de avance de la malla con respecto a la tasa de introducción de la solución lubricante de hilado es de 750 g/m², y el grosor de recubrimiento de la solución lubricante de hilado es de 0,2 mm. Después de pasar a través de la malla tubular recubierta con la solución lubricante de hilado a un hueco de aire de 10 cm, ésta se coagula en un baño de coagulación externo con una temperatura de 35°C. La membrana de fibra hueca se prepara lavando en un tanque de lavado y bobinando. El resultado de la evaluación de la estructura y el rendimiento de la membrana de fibra hueca producida se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Una membrana de fibra hueca se produce en el mismo proceso y condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la solución lubricante de hilado está compuesta por el 13% en peso de polisulfona, el 10% en peso de polivinilpirrolidona, y el 11% en peso de polietilenglicol y el 66% en peso de dimetilformamida. El resultado de la evaluación de la estructura y el rendimiento de la membrana de fibra hueca producida se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Una membrana de fibra hueca se produce en el mismo proceso y condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la solución lubricante de hilado está compuesta por el 17% en peso de polisulfona y el 19% en peso de polivinilpirrolidona y el 64% en peso de dimetilformamida (sin añadir polietilenglicol). El resultado de la evaluación de la estructura y el rendimiento de la membrana de fibra hueca producida se muestra en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Estructura y propiedades físicas de la membrana de fibra hueca					
Clasificación		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	
Propiedades físicas	Permeabilidad al agua	150	250	60	
	Tasa de rechazo de hemocianina (%)	R ₀	89	83	91
		R ₁₅	91	82	87
		R ₃₀	89	84	78
	Resistencia a la tracción (gr/fibra)	37	35	31	
Alargamiento por tracción (%)	65	60	57		
Estructura	Grosor (mm) de la película fina de recubrimiento	0,1	0,1	0,15	
	Región de defecto mayor de 12 μm	ninguna	ninguna	existe	

En la Tabla 1, R₀ indica la tasa de rechazo inicial de hemocianina, R₁₅ indica una tasa de rechazo de hemocianina después de 15 días en las condiciones de aireación con un flujo de aire de 10 l/minuto, y R₃₀ indica una tasa de rechazo de hemocianina después de 30 días en las condiciones de aireación con un flujo de aire de 10 l/minuto.

Como se muestra en la Tabla 1, en el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2, dado que R₀, R₁₅ y R₃₀ muestran valores similares entre sí, puede saberse que no hay reducción de la tasa de rechazo de hemocianina en un caso en el que la superficie de la membrana resulta dañada. En otras palabras, el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 muestran una excelente fiabilidad frente a filtraciones.

Sin embargo, en el Ejemplo comparativo 1, R_{15} y R_{30} muestran un valor mucho menor que R_0 . En otras palabras, en el Ejemplo comparativo 1 muestra una muy mala fiabilidad frente a filtraciones.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- 5 La membrana de fibra hueca de la presente invención está reforzada con un soporte de malla y no tiene ninguna región de defecto mayor de $10\ \mu\text{m}$ en la capa interna (estructura esponjosa) de la película fina resinosa polimérica. Por lo tanto, la permeabilidad al agua, resistencia mecánica y fiabilidad frente a filtraciones de la misma son excelentes. Como resultado, la membrana de fibra hueca de la presente invención es particularmente adecuada para módulos de filtración en campos del tratamiento de aguas de gran tamaño.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una membrana de fibra hueca reforzada mediante malla, **caracterizada porque** comprende un material de refuerzo de una malla tubular y una película fina resinosa polimérica que recubre a la superficie del material de refuerzo, teniendo dicha película fina resinosa polimérica una capa de revestimiento superficial con microporos que tienen un diámetro en el intervalo de 0,01 a 1 μm y una capa interna de una estructura esponjosa con microporos que tienen un diámetro menor de 10 μm , y en la que no existen microporos que tienen un diámetro mayor de 10 μm , en la que la película fina resinosa polimérica está hecha de una solución lubricante de hilado constituida por resina polimérica, disolvente orgánico, polivinilpirrolidona y compuesto hidrófilo, siendo dicha resina polimérica resina de polisulfona, resina de polietersulfona, resina de polisulfona sulfonada, resina de fluoruro de polivinilideno (PVDF), resina de poliacrilonitrilo (PAN), resina de poliimida, resina de poliamidaimida o resina de poliésterimida y dicho compuesto hidrófilo es agua o un compuesto de glicol.
- 10 2. La membrana de fibra hueca reforzada mediante malla de la reivindicación 1, **caracterizada porque** los diámetros de los microporos formados en la capa interna de la estructura esponjosa son menores de 5 μm .
- 15 3. La membrana de fibra hueca reforzada mediante malla de la reivindicación 1, **caracterizada porque** los diámetros de los microporos formados en la capa interna de la estructura esponjosa aumentan de forma continua y gradual a medida que se aproximan a la dirección central de la membrana de fibra hueca.
- 20 4. La membrana de fibra hueca reforzada mediante malla de la reivindicación 1, **caracterizada porque** el grosor de la película fina resinosa polimérica es menor de 0,2 mm.
- 25 5. La membrana de fibra hueca reforzada mediante malla de la reivindicación 1, **caracterizada porque** la longitud de la película fina resinosa polimérica que penetra en el material de refuerzo es menor del 30% del grosor del material de refuerzo.
- 30 6. La membrana de fibra hueca reforzada mediante malla de la reivindicación 1, **caracterizada porque** el compuesto de glicol es polietilenglicol que tiene un peso molecular menor de 2.000.
- 35 7. La membrana de fibra hueca reforzada mediante malla de la reivindicación 1, **caracterizada porque** el disolvente orgánico incluye dimetilacetamida, dimetilformamida o una solución compuesta de las mismas.
- 40 8. Proceso para producir una membrana de fibra hueca reforzada mediante malla, **caracterizado porque** comprende un material de refuerzo de una malla tubular y una película fina resinosa polimérica que recubre a la superficie del material de refuerzo, teniendo dicha película fina resinosa polimérica una capa de revestimiento superficial con microporos que tienen un diámetro en el intervalo de 0,01 a 1 μm y una capa interna de una estructura esponjosa con microporos que tienen un diámetro menor de 10 μm , y en la que no existen microporos que tienen un diámetro mayor de 10 μm , en el que en dicho proceso la proporción (k) de la tasa de introducción de la solución lubricante de hilado (Q) y la velocidad de avance de la malla (v) con respecto al diámetro externo de una unidad (D_0) de malla, que se expresa mediante la siguiente fórmula, está en el intervalo de 200 a 3.000 (g/m^2)

$$k(\text{g}/\text{m}^2) = \frac{Q(\text{g}/\text{min})}{v(\text{m}/\text{min})D_0(\text{m})} ,$$

45 en el que la película fina resinosa polimérica está hecha de una solución lubricante de hilado constituida por resina polimérica del 10 al 50% en peso, disolvente orgánico del 20 al 89% en peso y polivinilpirrolidona y compuesto hidrófilo del 9 al 30% en peso, siendo dicha resina polimérica resina de polisulfona, resina de polietersulfona, resina de polisulfona sulfonada, resina de fluoruro de polivinilideno (PVDF), resina de poliacrilonitrilo (PAN), resina de poliimida, resina de poliamidaimida o resina de poliésterimida y dicho compuesto hidrófilo es agua o un compuesto de glicol.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la proporción (k) de la tasa de introducción de la solución lubricante de hilado (Q) y la velocidad de avance de la malla (v) con respecto al diámetro externo de una unidad (D_0) de malla está en el intervalo de 500 a 2.500 (g/m^2).

5

FIG 1

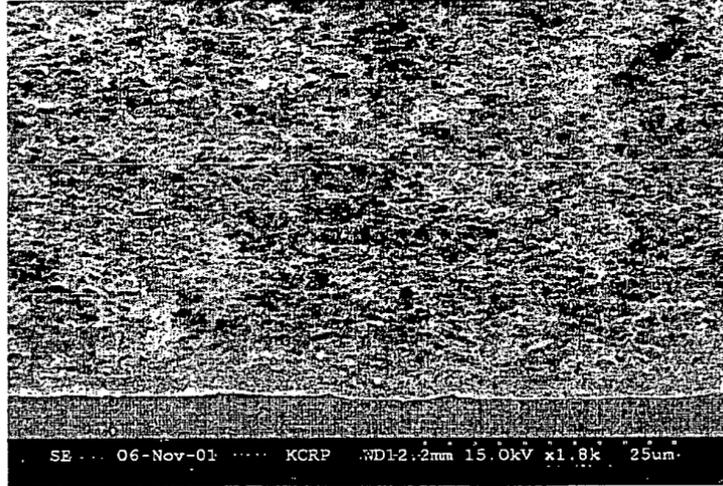


FIG 2

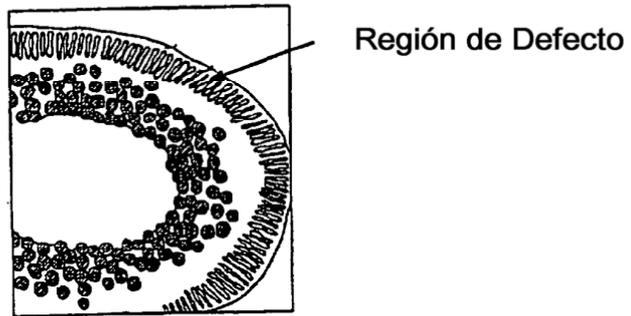
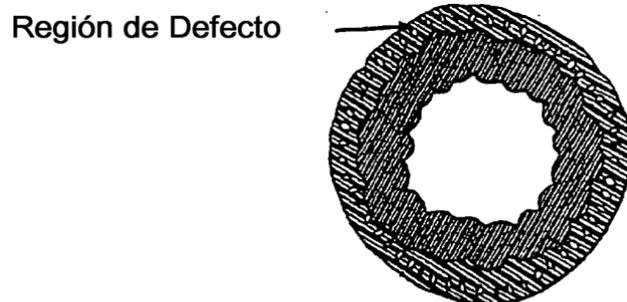


FIG 3



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante únicamente es para comodidad del lector. Dicha lista no forma parte del documento de patente Europea. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO rechaza toda responsabilidad a este respecto.

5 Documentos de patentes citados en la descripción

- US 4061821 A [0004] [0005] [0010] [0011]
- US 3644139 A [0004]
- US 5472607 A [0004] [0014]
- US 5472602 A [0006] [0010] [0011]
- WO 0078437 A [0015]

Bibliografía no relativa a patentes citada en la descripción

- **Kim J.-H. et al.** Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion. *Journal of Membrane Science*, 1998, vol. 138, 153-163 [0016]