



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 928**

51 Int. Cl.:
B01D 71/34 (2006.01)
B01D 71/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05813412 .3**
96 Fecha de presentación : **02.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1827664**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54 Título: **Post-tratamiento de membranas.**

30 Prioridad: **03.12.2004 AU 2004906947**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.10.2011

73 Titular/es: **SIEMENS INDUSTRY, Inc.**
3333 Old Milton Parkway
Alpharetta, Georgia 30005-4437, US

72 Inventor/es: **Mullette, Daniel**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 365 928 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

Post-tratamiento de membranas

5 Campo de la técnica

10 La invención se relaciona con el tratamiento de materiales poliméricos para mejorar sus propiedades químicas en aplicaciones de ultrafiltración y microfiltración. En particular, la invención se relaciona con el tratamiento de membranas poliméricas porosas para incrementar la permeabilidad al agua sin pérdida de otras características deseables de la membrana.

Estado del arte

15 La siguiente discusión no debe interpretarse como una admisión con relación al estado del conocimiento común general de aquellos capacitados en el arte.

20 Las membranas poliméricas sintéticas son bien conocidas en el campo de la ultrafiltración y la microfiltración para una variedad de aplicaciones incluida desalinización, separación de gases, filtración y diálisis. Las propiedades de las membranas varían dependiendo de la morfología de la membrana, es decir propiedades tales como simetría, forma de poro, tamaño del poro y la naturaleza química del material polimérico utilizado para formar la membrana.

25 Se pueden utilizar diferentes membranas para procesos de separación específicos, incluida microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa. La microfiltración y la ultrafiltración son procesos realizados a presión y se distinguen por el tamaño de la partícula o de la molécula que la membrana y es capaz de retener o de dejar pasar. La microfiltración puede remover partículas coloidales muy finas en el rango de micrómetros y de submicrómetros. Como regla general, la microfiltración puede filtrar partículas por debajo de 0,05 μm , mientras que la ultrafiltración puede retener partículas tan pequeñas como 0,01 μm y más pequeñas. La ósmosis inversa opera sobre una escala aún más pequeña.

30 Las membranas microporosas de inversión de fase son particularmente adecuadas para la aplicación de remover virus y bacterias.

35 Se requiere de una gran superficie cuando se necesita filtrar un gran caudal. Una técnica comúnmente utilizada para minimizar el tamaño del aparato usado es que la membrana tenga la forma de una fibra porosa hueca. Un gran número de estas fibras huecas (hasta de varias miles) se agrupan y se alojan en módulos. Las fibras actúan en forma paralela para filtrar una solución para purificación, generalmente agua, que fluye en contacto con la superficie exterior de todas las fibras en el módulo. Por medio de la aplicación de presión, se fuerza al agua dentro del canal central, o lumen, de cada una de las fibras mientras que los microcontaminantes permanecen atrapados por fuera de las fibras. El agua filtrada se acumula dentro de las fibras y es retirada a través de los extremos.

40 La configuración del módulo de fibra es altamente deseable ya que permite que los módulos logren un área superficial muy grande por unidad de volumen.

45 Además de la disposición de las fibras en un módulo, también es necesario que las propias fibras poliméricas posean la microestructura apropiada para permitir que ocurra la microfiltración.

50 Deseablemente, la microestructura de las membranas de ultrafiltración y microfiltración es asimétrica, es decir, el gradiente del tamaño del poro a través de la membrana no es homogéneo, sino que varía en relación con la distancia transversal dentro de la membrana. Las membranas de fibra hueca son preferiblemente membranas asimétricas que poseen pequeños poros estrechamente agrupados sobre una o ambas superficies exteriores y los poros de abertura más grande hacia el borde interno de la pared de la membrana.

Se ha encontrado que esta microestructura es conveniente ya que proporciona un buen balance entre la resistencia mecánica y la eficiencia de la filtración.

Así como la microestructura, las propiedades químicas de la membrana son también importantes. La naturaleza hidrofílica o hidrófoba de una membrana es una de tales propiedades importantes.

5 Las superficies hidrófobas se definen como aquellas que "odian el agua" y las superficie hidrofílicas como aquellas que "aman el agua". Muchos de los polímeros utilizados para moldear membranas porosas son polímeros hidrófobos. El agua puede ser forzada a través de una membrana hidrófoba por medio del uso de presión suficiente, pero la presión debe ser muy alta (150 - 300 psi; 1034 - 2068 kPa), y una membrana puede dañarse a tales presiones y generalmente no se humedece de manera uniforme.

10 Las membranas microporo hidrófobas se caracterizan típicamente por su excelente resistencia química, biocompatibilidad, bajo hinchamiento y buen desempeño de separación. Por lo tanto, cuando se las utiliza en aplicaciones de filtración de agua, las membranas hidrófobas deben ser hidrofilizadas o "impregnadas" para permitir la penetración del agua. Algunos materiales hidrofílicos no son adecuados para membranas de microfiltración y de
15 ultrafiltración que requieren resistencia mecánica y estabilidad térmica ya que las moléculas de agua pueden jugar el papel de plastificantes.

Actualmente, el poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), el polietileno (PE), el polipropileno (PP) y el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) son los materiales para membrana hidrófobos más populares y disponibles. Sin embargo, continúa la
20 búsqueda por materiales para membrana que tengan mejor estabilidad química y desempeño mientras retienen las propiedades físicas deseadas requeridas para permitir que se formen las membranas y trabajen en una forma apropiada. En particular, es deseable producir membranas más hidrofílicas para permitir un mejor desempeño en la filtración.

25 Las membranas sintéticas microporo son particularmente adecuadas para uso en fibras huecas y son producidas por medio de inversión de fase. En este proceso, se disuelve al menos un polímero en un solvente apropiado y se logra una viscosidad adecuada de la solución. La solución polimérica puede ser moldeada como una película o fibra hueca, y luego sumergida en un baño de precipitación tal como agua. Esto provoca la separación de la solución polimérica homogénea en un polímero sólido y en una fase líquida de solvente. El polímero precipitado forma una
30 estructura porosa que contiene una red de poros uniforme. Los parámetros para la producción que afectan la estructura de la membrana y las propiedades incluyen la concentración de polímero, el medio de precipitación y la temperatura y la cantidad de disolvente y no disolvente en la solución de polímero. Estos factores pueden ser modificados para producir membranas microporo con un amplio rango de tamaños de poro (desde menos de 0,1 hasta 20 μm), y poseen una variedad de propiedades químicas, térmicas y mecánicas.

35 Las membranas de ultrafiltración y microfiltración de fibra hueca son generalmente producidas ya sea por separación de fase inducida por difusión (el proceso DIPS) o por separación de fase inducida térmicamente (el proceso TIPS).

40 El proceso TIPS está descrito en más detalle en PCT AU94/00198 (WO 94/17204) AU 653528, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia.

45 La Patente de los Estados Unidos No. 5.049.275 describe una membrana microporo de poro modificado, que es elaborada por medio del proceso de incorporación de un monómero de vinilo polimerizable dentro de los poros de una membrana microporosa seguido por polimerización para asegurar el polímero resultante dentro de los poros.

50 El procedimiento más rápido para formar un sistema de microporo es por precipitación térmica de una mezcla de dos componentes, en la cual se forma la solución por medio de la disolución de un polímero termoplástico en un disolvente que disolverá al polímero a una temperatura elevada pero no lo hará a temperaturas menores. Tal disolvente es a menudo llamado un solvente latente para el polímero. Se enfría la solución y, a una temperatura específica que depende de la velocidad de enfriamiento, ocurre la separación de fases y la fase rica en polímero se separa del solvente.

Las membranas poliméricas microporosas para ultrafiltración y microfiltración han sido elaboradas a partir de PVdF que incorpora un copolímero hidrofilizante para producir la membrana hidrofílica. Aunque estos copolímeros

imparten un grado de hidrofiliidad a membranas de otro modo hidrófobas, las membranas formadas a partir de polímeros mixtos usualmente tienen una menor permeabilidad al agua que las membranas hidrófobas equivalentes de PVdF formadas sin copolímero. Además, en algunos casos, los componentes de hidrofiliización pueden ser lixiviados de la membrana con el tiempo.

5 Los intentos previos para hidrofiliización de membranas formadas principalmente de material hidrófobo han involucrado la preparación de membranas hidrófobas y el recubrimiento posterior de estas con un material hidrofílico adecuado. Las formas más avanzadas de este proceso han involucrado intentos de enlazar químicamente el recubrimiento hidrofílico con el sustrato de la membrana hidrófoba por medio de procesos tales como entrecruzamiento. Aunque estos procesos conducen a la introducción de una membrana hidrofílica, en la mayoría de los casos tienen el inconveniente de que las membranas resultantes a menudo tienen permeabilidad reducida. Es decir, los intentos previos para hidrofiliizar membranas por medio de entrecruzamiento han conducido a permeabilidades de membrana reducidas.

15 Los intentos adicionales han involucrado la preparación de mezclas poliméricas que contienen un componente hidrofílico que puede reaccionar, seguido por la reacción del componente con posterioridad a la formación de la membrana. Nuevamente, estos han resultado en membranas poliméricas porosas con algunas propiedades deseadas, sin embargo, tales procesos resultan en membranas poliméricas porosas que son generalmente de baja permeabilidad.

20 En el caso presente los inventores han tratado de encontrar una vía para hidrofiliizar membranas a partir de polímeros normalmente hidrófobos tales como PVdF para mejorar el rango de aplicaciones en las cuales ellos pueden ser utilizados, mientras que al mismo tiempo, retienen o mejoran las propiedades de desempeño de la membrana, tales como la buena resistencia intrínseca de materiales hidrófobos a la degradación química, física y mecánica y más particularmente, para retener o mejorar la permeabilidad al agua de la membrana.

25 Un objetivo de la presente invención es superar o mejorar al menos una de las desventajas del estado del arte, o proveer una alternativa útil, particularmente en términos de métodos de producción.

30 Descripción de la invención

La presente invención proveer por lo tanto métodos para la formación de una membrana polimérica hidrofílica para microfiltración o ultrafiltración, y membranas poliméricas porosas para microfiltración o ultrafiltración, preparadas por medio de tales métodos, como se define en las reivindicaciones anexas.

35 El término "hidrofílica" es relativo y se utiliza en el contexto que se refiere a un compuesto que cuando es añadido a un componente base de una membrana hace a toda la membrana más hidrofílica que si la membrana no contuviera ese compuesto.

40 Mejor método para realizar la invención

45 Como se mencionó más arriba, la presente invención puede ser llevada a cabo sobre cualquier membrana polimérica para microfiltración o u ultrafiltración que contenga estructuras funcionales, monómeros, oligómeros, polímeros y copolímeros entrecruzables que sean capaces de entrecruzarse para producir una membrana hidrofiliizada.

50 Las membranas de la presente invención poseen las propiedades esperadas de las membranas hidrofílicas. Sin embargo, no se parecen a otras membranas hidrofiliizadas, muestran una mejor permeabilidad y una menor pérdida de presión para filtraciones de cualquier tipo, pero en particular para la filtración de agua. Esto las hace adecuadas para aplicaciones tales como filtración de agua de aguas superficiales, aguas subterráneas, efluentes secundarios y similares, o para uso en biorreactores de membrana.

Preferiblemente, el entrecruzamiento se lleva a cabo por medio de los radicales hidroxilo generados a partir de una solución acuosa de iones de metales de transición, junto con peróxido de hidrógeno bajo condiciones ácidas. Estas condiciones son descritas a veces como la producción del reactivo de Fenton.

- 5 Preferiblemente los iones de metales de transición son hierro II y/o hierro III. Preferiblemente, las condiciones ácidas son un pH aproximadamente entre 2 - 6.

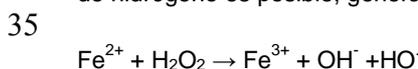
- 10 Cualquier metal de transición puede ser utilizado, no solamente hierro. También se prefieren molibdeno, cromo y cobalto. Cualquier ión metálico acuoso o complejo que pueda ser fácilmente reducido/oxidado puede ser utilizado como el sistema catalizador para el método de limpieza de la presente invención. También se pueden utilizar combinaciones de iones de metales de transición, y pueden ser de una variedad de fuentes, y pueden ser complementadas con iones o especies adicionales según sea necesario.

- 15 Se ha encontrado que una cantidad de membranas poliméricas, incluyendo PVdF, tienen una buena resistencia a los radicales hidroxilo. Esto es sorprendente ya que membranas poliméricas tales como PVdF no son muy estables con respecto al ozono, y los radicales hidroxilo son considerados agentes oxidantes más fuertes que el ozono, por ejemplo en la limpieza de materia orgánica de membranas obstruidas. Sin querer estar ligado a ninguna teoría en particular, es posible que la razón para esto puede deberse al corto tiempo de vida de los radicales hidroxilo.

- 20 En una modalidad preferida, la solución de radicales hidroxilo se prepara a partir de una solución acuosa de $M^{(n+)}$ y/o $M^{(n+1)+}$ (por ejemplo, un sistema de hierro II y/o de hierro III) junto con peróxido de hidrógeno a un pH bajo. Comenzando ya sea con $M^{(n+)}$ y/o con $M^{(n+1)+}$, se alcanzará un equilibrio apropiado entre las dos especies. Por ejemplo, es posible iniciar ya sea con una especie ferrosa o con una férrica, para obtener un sistema catalizador idéntico. Otros aspectos prácticos pueden imponerse unos sobre otros, por ejemplo, cuando el metal es hierro, se utilizan preferiblemente especies de hierro II para iniciar la reacción debido a que ellas tienden a ser más solubles que cualquier especie correspondiente de hierro III. Por lo tanto, la posibilidad de sales de hierro III no disueltas es reducida cuando se inicia a partir de una solución de hierro II.

- 30 La intención será descrita con respecto al hierro II y al hierro III, pero se entiende que aplica a cualquier sistema donde se generen radicales hidroxilo.

- El esquema general para preparar radicales hidroxilo por medio del sistema redox catalizador/peróxido/ H^+ de la presente invención es como se muestra a continuación. La reacción ya sea de hierro II o de hierro III con peróxido de hidrógeno es posible, generando la especie complementaria de hierro.



- 40 En resumen:



- 45 El radical hidroxilo es un oxidante fuerte, que tiene un poder de oxidación relativo más de dos veces superior al del cloro, y siendo solo superado por el F^- en fuerza oxidativa.

- Se pueden añadir los componentes individuales del reactivo redox catalizador/peróxido/ H^+ a la membrana entrecruzable, juntos, o preferiblemente en forma separada; directamente al agua que rodea las membranas de fibra.

- 50 Típicamente, se puede utilizar una concentración menor a 300 ppm de Fe. Concentraciones tan bajas como 15 - 20 ppm de Fe son eficaces, pero el tiempo de reacción para lograr el grado deseado de entrecruzamiento es más largo, por ejemplo, de más de 24 horas. Las concentraciones preferidas están entre 50 - 5000 ppm de $FeSO_4$, y más preferiblemente entre 300 - 1200 ppm. Los tiempos de reacción varían dependiendo de la cantidad de agente de

entrecruzamiento presente y la concentración de radical hidroxilo disponible, así como la temperatura. Los tiempos de reacción típicos para lograr entrecruzamiento son de 0,5 - 24 horas pero más preferiblemente de 2 - 4 horas.

5 Se pueden utilizar concentraciones de peróxido entre 100 - 20000 ppm, más preferiblemente entre 400 - 10000 ppm y más preferiblemente entre 1000 - 5000 ppm. También es preferible tener la relación de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ entre 1:4 y 1:7,5, y más preferiblemente entre 1:5 - 1:25.

Preferiblemente el pH está en el rango de 2 - 6, más preferiblemente de 3 - 5.

10 Un sistema redox típico de catalizador/peróxido/ H^+ de la presente invención tenía una concentración de 0,12% en peso de FeSO_4 a pH2, y una concentración de peróxido entre 5000 ppm y 9000 ppm.

15 El H_2O_2 puede ser añadido todo de una vez, sin embargo, usualmente se prefiere si el H_2O_2 es añadido durante el transcurso de la reacción. Por ejemplo, en el caso de una concentración de H_2O_2 de 4000 ppm durante un período de 4 horas, el H_2O_2 sería añadido aproximadamente a razón de 1000 ppm por hora.

20 Se puede utilizar hidrógeno sulfato de sodio (NaHSO_4) para controlar el pH. Alternativamente, se puede utilizar cualquier ácido, siempre y cuando el pH esté en un rango adecuado. Se puede utilizar ácido cítrico o ácido sulfúrico, ya sea solos o amortiguados con una base, por ejemplo, NaOH , para obtener el pH deseado. En una modalidad preferida, se controla el pH por medio de una combinación cáustica/sulfúrico o una combinación de sulfúrico/hidrógeno sulfato de sodio. En modalidades altamente preferidas, se controla el pH por medio del uso de ácido cítrico, ya sea sólo o en combinación con otra especie. Pueden estar presentes iones cloruro, por ejemplo en la forma de FeCl_3 o de HCl .

25 Se sumergió la membrana de microfiltración/ultrafiltración que contiene PVdF y PVP no entrelazado en una solución acuosa de cloruro férrico/peróxido de hidrógeno e hidrógeno sulfato de sodio y se permitió el contacto de la solución aplicada a temperatura ambiente durante 4 horas antes de ser removida y lavada con agua destilada desionizada.

30 Se continuó el lavado hasta que no se lixivió más material en el lavado. El componente entrecruzable es preferiblemente PVP. El componente entrecruzable está presente preferiblemente en la membrana en una cantidad de 0,1 - 10% en peso, más preferiblemente 2 - 7% en peso. Es altamente preferible si el componente entrecruzable es de 0,1 - 10% en peso de PVP, más preferiblemente 2 - 7% en peso de PVP.

35 Como se ilustra en la tabla y en los ejemplos más abajo, la única propiedad de la membrana que es sustancialmente afectada por el método de la presente invención es la permeabilidad.

En consecuencia, es posible mejorar la permeabilidad (flujo) de la membrana sin sacrificar el tamaño de poro o la integridad mecánica. Esto se logra por medio de entrecruzamiento y también algo de lixiviación del "componente entrecruzable", como se explicó anteriormente.

40 Los siguientes ejemplos ilustran la diferencia en permeabilidad entre los no modificados.

Las propiedades mejoradas de membranas que contienen componentes entrecruzados a través de radicales hidroxilo son ilustradas en los siguientes ejemplos.

45 Las membranas de PVDF que contienen al componente entrecruzable fueron tratadas con soluciones de H_2O_2 al 1% en peso o con el reactivo de Fenton. El reactivo de Fenton tenía la siguiente concentración:

0,12% en peso de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

0,1% en peso de NaHSO_4

50 0,9% en peso de H_2O_2

El método para tratar las membranas fue el siguiente:

1. Lavar las membranas en agua RO (1 hora)

2. Sumergir las membranas en solución de tratamiento durante un tiempo determinado
3. Enjuagar las membranas en agua RO (1 hora)
4. Sumergir las membranas en glicerol al 20% en peso (acuoso)
5. Secar las membranas a temperatura ambiente

5 Los resultados se muestran en la Tabla 1. El tratamiento con peróxido para efectuar el entrecruzamiento incrementó la permeabilidad aproximadamente en un 20%, únicamente con una ligera reducción en la extensión de la ruptura.

10 El uso del reactivo de Fenton como agente de entrelazamiento mostró que después de 1 hora, se obtuvo un incremento del 30% en permeabilidad, solamente con una ligera reducción en la extensión de la ruptura (de 179% a 169%), por lo que la membrana era aún muy flexible.

15 Un tratamiento más prolongado con Fenton condujo a una pérdida en la extensión de la ruptura, hasta alrededor de 120%, que es sin embargo bastante flexible. Hubo sin embargo un incremento dramático en la permeabilidad en torno a un 200% con respecto a la membrana no tratada.

No hubo por lo demás ningún otro cambio en la morfología de las membranas como resultado de los procedimientos de entrecruzamiento ya sea de Fenton o de peróxido.

20 Tabla 1

Propiedad	Membrana no modificada	Membrana tratada con H ₂ O ₂	Membrana modificada con el reactivo de Fenton		
Tiempo de tratamiento		1 hora	1 hora	1,3 hora	3 hora
Diámetro externo	800 µm	800 µm	800 µm	800 µm	800 µm
Diámetro interno	500 µm	500 µm	500 µm	500 µm	500 µm
Tamaño de poro (a través de SEM)	<0,1 µm	<0,1 µm	<0,1 µm	<0,1 µm	<0,1 µm
Permeabilidad	192 lmh/bar	233 lmh/bar	252 lmh/bar	373 lmh/bar	583 lmh/bar
Punto de burbuja	400 - 450 kPa	400 - 450 kPa	400 - 450 kPa	400 - 450 kPa	400 - 450 kPa
Extensión por rompimiento	179 %	123 %	169 %	122 %	120 %
Se humedece con agua	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí

Lo siguiente ilustra la capacidad de entrelazamiento de los radicales hidroxilo.

25 Se disolvieron separadamente muestras de PVP K90 (10% en peso) y de PVP K120 (9,3% en peso) en agua RO ajustada a pH 2 utilizando NaHSO₄ Fe.Cl₂ (0,04% en peso) y se mezcló completamente la solución. Se añadió luego H₂O₂ (0,32% en peso) a la mezcla, y se formó inmediatamente un gel después de la adición. Este experimento fue repetido con soluciones de PVP K120 en el rango de 2,5 - 20% en peso, pero reemplazando al FeCl₂ con FeSO₄.7H₂O. Se formó un gel insoluble en cada caso con la excepción de la solución al 2,5% en peso. Se cree que esta concentración es muy baja como el único componente en una solución para formar un gel insoluble. Sin embargo, la solución incrementó visiblemente su viscosidad, sugiriendo que se presenta algún entrecruzamiento.

35 Las membranas elaboradas de acuerdo con la presente invención poseen propiedades mejoradas de porosidad y permeabilidad, incrementando la capacidad de la membrana para filtrar agua. Sin embargo, las membranas de acuerdo con la presente invención retienen un tamaño de poro equivalente, buen pH (ácido y básico) y las propiedades de resistencia a la oxidación (Cloro) de las membranas no modificadas en un proceso de filtración.

40 La presente invención proporciona una permeabilidad o porosidad mejoradas sin sacrificar el tamaño del poro o la integridad mecánica.

Aunque la invención ha sido descrita con referencia a modalidades particulares, los expertos en la materia entenderán que el concepto inventivo divulgado aquí no está limitado únicamente a aquellas modalidades específicas descritas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la formación de una membrana polimérica hidrofílica para microfiltración o ultrafiltración que incluye las etapas de:
- i) preparar una membrana polimérica para microfiltración o ultrafiltración que contiene un componente entrecruzable; y
- 10 ii) tratar dicha membrana polimérica para microfiltración o ultrafiltración con un radical hidroxilo generado por medio de una solución acuosa de un catalizador de un metal de transición junto con peróxido de hidrógeno para el entrecruzamiento de dicho componente entrecruzable; y
- iii) después del entrecruzamiento, lixiviar el exceso de copolímero no enlazado, cuando esté presente, de la membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración por medio de lavado con agua o con cualquier otro disolvente adecuado, continuando el lavado hasta que no se lixivie más material durante este procedimiento.
- 15 2. Un método de acuerdo a la reivindicación 1 en donde el catalizador de metal de transición se selecciona entre hierro, molibdeno, cromo y cobalto.
3. Un método de acuerdo a la reivindicación 2 en donde el catalizador de metal de transición es hierro.
- 20 4. Un método de acuerdo a la reivindicación 3 en donde, el catalizador de metal de transición es una mezcla de hierro II y de hierro III.
5. Un método de acuerdo a la reivindicación 1 en donde el componente entrecruzable es un componente entrecruzable hidrofílico.
- 25 6. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el componente entrecruzable es seleccionado del grupo que consiste de monómeros, oligómeros, polímeros y copolímeros entre uno más de los siguientes: vinil pirrolidona, vinil acetato, vinil alcohol, vinil metil éter, vinil etil éter, ácido acrílico, metil acrilato, etil acrilato, propil acrilato, butil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, propil metacrilato, butil metacrilato y anhídrido maléico.
- 30 7. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el componente entrecruzable es seleccionado de poli(vinil pirrolidona), poli(vinil acetato) o copolímeros de vinil pirrolidona y vinil acetato.
- 35 8. Un método de acuerdo a la reivindicación 1 en donde la membrana polimérica para microfiltración o ultrafiltración que contiene un componente entrecruzable se prepara a partir de barniz polimérico que contiene un componente entrecruzable.
- 40 9. Un método de acuerdo a la reivindicación 8 en donde la membrana polimérica para microfiltración o ultrafiltración que contiene un componente entrecruzable se prepara por medio del moldeo del barniz polimérico.
10. Un método de acuerdo a la reivindicación 9 en donde el componente entrecruzable es incorporado dentro del barniz polimérico antes del moldeo del barniz polimérico como la membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración, y la membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración es tratada luego con el radical hidroxilo para entrecruzar dicho componente entrecruzable.
- 45 11. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde una membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración es tratada con un recubrimiento, un fluido que forma canales o un atenuador que contiene un componente entrecruzable durante la formación de la membrana, y luego tratada con el radical hidroxilo.
- 50 12. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el componente entrecruzable es añadido en una cantidad que produce únicamente una atenuación mínima del balance de hidrofiliidad/hidrofobicidad de la membrana.

13. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la membrana polimérica para microfiltración o ultrafiltración incluye un componente hidrófobo.
- 5 14. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la membrana polimérica para microfiltración o ultrafiltración incluye un componente no entrecruzable.
15. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14 en donde el componente hidrofóbico y/o no entrecruzable es un polímero o copolímero del material resistente a la oxidación.
- 10 16. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 en donde el componente hidrofóbico y/o no entrecruzable es un polímero o copolímero resistente al ataque de una base.
- 15 17. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16 en donde el componente hidrofóbico y/o no entrecruzable contiene uno o más de los siguientes monómeros: clorotrifluoroetileno, vinil fluoruro, vinil cloruro; fluoruro de vinilideno/cloruro de vinilideno/; hexafluoropropileno, etilen-clorotrifluoroetileno, tetrafluoroetileno.
18. Un método de acuerdo a la reivindicación 17 en donde el componente hidrófobo y/o no entrecruzable es PVdF.
- 20 19. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la solución acuosa tiene un pH de 2 - 9.
20. Un método de acuerdo a la reivindicación 19 en donde el pH es controlado por hidrógeno sulfato (HSO_4).
- 25 21. Un método de acuerdo a la reivindicación 20 en donde el pH es controlado por hidrógeno sulfato de sodio (NaHSO_4).
22. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el radical hidroxilo es generado por medio de una solución acuosa de cloruro férrico/peróxido de hidrógeno/hidrógeno sulfato de sodio.
- 30 23. Un método de acuerdo a la reivindicación 19 en donde el pH es controlado por medio de una combinación de hidróxido y ácido sulfúrico.
- 35 24. Un método de acuerdo a la reivindicación 19 en donde el pH es controlado por medio de una combinación de hidrógeno sulfato y ácido sulfúrico.
25. Un método de acuerdo a la reivindicación 19 en donde el pH es controlado por medio de ácido cítrico.
- 40 26. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además la aplicación de radiación UV.
27. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores que involucra uno o más entre remojo, filtración o recirculación para entrecruzar al compuesto entrecruzable con la matriz del polímero.
- 45 28. Un método para funcionalizar una membrana polimérica para microfiltración o ultrafiltración que incluye la etapa de formar la membrana polimérica hidrofílica para microfiltración o ultrafiltración por medio de un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 50 29. Un método para incrementar la permeabilidad de una membrana polimérica para microfiltración o ultrafiltración que incluye la etapa de formar la membrana polimérica hidrofílica para microfiltración o ultrafiltración por medio de un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
30. Una membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración, preparada por medio de un método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye un polímero o copolímero hidrofílico entrecruzado.

31. Una membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración de acuerdo a la reivindicación 30 en donde el polímero o copolímero hidrofílico entrecruzado que está integrado dentro de una matriz de una membrana porosa para microfiltración o ultrafiltración también incluye un componente no entrecruzado y/o hidrófobo.
- 5 32. Una membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración de acuerdo a la reivindicación 30 ó 31 que es una membrana asimétrica, que tiene una cara de poros grandes y una cara de poros pequeños, y un gradiente de tamaño de poro que corre a través de la sección transversal de la membrana.
- 10 33. Una membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 30 a 32 en la forma de una hoja plana.
34. Una membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 30 a 32 en la forma de membranas de fibra hueca.
- 15 35. Una membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 30 a 34 para uso en la microfiltración y ultrafiltración de agua y de agua residual.
- 20 36. Una membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 30 a 34 para uso como una membrana de afinidad.
37. Una membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 30 a 34 para uso como adsorción de proteína.
- 25 38. Una membrana polimérica porosa para microfiltración o ultrafiltración de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 30 a 34 para uso en procesos que requieran de membranas funcionalizadas biocompatibles.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

- 10
- AU 9400198 W [0017]
 - WO 9417204 A [0017]
 - AU 653528 [0017]
 - US 5049275 A [0018]