



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 964**

51 Int. Cl.:
B01D 69/10 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01)
D01F 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07727950 .3**
96 Fecha de presentación : **10.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2007507**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.12.2008**

54 Título: **Membranas poliméricas tubulares reforzadas con capacidad de lavado por contracorriente mejorada y su procedimiento de fabricación.**

30 Prioridad: **10.04.2006 EP 06112446**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.11.2011

73 Titular/es: **Vlaamse Instelling voor Technologisch
Onderzoek (VITO)
Boeretang 200
2400 Mol, BE**

72 Inventor/es: **Doyen, Wim;
Verbeke, Marc;
Beckers, Herman;
Molenberghs, Bart y
Muyshondt, Rob**

74 Agente: **Riera Blanco, Juan Carlos**

ES 2 367 964 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

Membranas poliméricas tubulares reforzadas con capacidad de lavado por contracorriente mejorada y su procedimiento de fabricación.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a membranas de filtración poliméricas tubulares reforzadas, de los tipos de interior a exterior (i/o) y de exterior a interior (o/i) y a procedimientos para su fabricación. En particular, la presente invención se refiere a membranas poliméricas tubulares que comprenden un soporte de refuerzo que está embebido en la membrana. El material de membrana de una membrana polimérica es un compuesto de polímeros. La presente invención no considera las membranas cerámicas.

Estado de la técnica

Es conocido en la técnica el hecho de reforzar membranas poliméricas tubulares para su uso como membranas de interior a exterior (i/o) o de exterior a interior (o/i). El uso de la membrana determina en qué lado de la membrana tubular (interior o exterior) se proporciona un soporte de refuerzo o respaldo. El soporte de refuerzo normalmente comprende una capa densa en la que el dopado de la membrana (la solución que está fundida o revestida) solamente presenta una permeación parcial, lo que da lugar a una adhesión deficiente entre el soporte de refuerzo y la sustancia de la membrana.

Como resultado, todas las membranas tubulares soportadas del tipo i/o, pueden soportar importantes presiones transmembrana (TMP) i/o en el momento de la filtración, pero sufren de presiones TMP o/i deficientes al producirse el lavado a contracorriente, puesto que la membrana es propensa a aplastarse, dando lugar a un daño permanente en la membrana. Una presión transmembrana de lavado a contracorriente es una presión aplicada, en una dirección inversa, a través de la membrana, respecto a la TMP para filtración (operación normal). En el lavado a contracorriente se eliminan las sustancias contaminantes que se adhieren a la membrana. Una situación análoga se produce con las membranas de filtración poliméricas capilares, del tipo de exterior a interior (o/i), que tienen una presión TMP i/o deficiente en el momento del lavado a contracorriente, porque la membrana es propensa a desprenderse de su soporte y a la larga, puede estallar cuando la presión TMP de lavado a contracorriente es de magnitud excesiva.

En consecuencia, las membranas poliméricas tubulares existentes no permiten la utilización de su pleno potencial en una operación semifrontal (*semidead-end*) a largo plazo, en la que es necesario un lavado a contracorriente con frecuencia. Los problemas importantes de las membranas poliméricas tubulares existentes son:

- la adhesión limitada de la membrana en todos los tipos de membranas tubulares (tanto membranas i/o como de o/i) que da lugar al deterioro de la membrana cuando las TMP del lavado a contracorriente son mayores que 1 bar con líquido y de 0,7 bares con gases;
- la mayor parte de los soportes tubulares, tejidos y no tejidos, están soldados y no existe ninguna penetración en la membrana en la costura de la soldadura; por lo tanto, la membrana se desprende fácilmente del soporte tubular en las soldaduras;
- el aplastamiento del soporte tubular de las membranas i/o al producirse un lavado a contracorriente con TMP más elevadas.

Un soporte tubular que mejora los soportes anteriormente descritos se conoce a partir del documento WO 2005/061081, que da a conocer un procedimiento de ganchillo para la fabricación de un soporte de membrana tubular a partir de fibras multifilamentos. Las roscas longitudinales y transversales están unidas entre sí en varios puntos distintos, mejorando la estabilidad del soporte. Sin embargo, la sección transversal del soporte resultante no es circular, sino poligonal. Además, el uso de fibras multifilamentos proporciona una estructura de soporte tubular que presenta menor rigidez que una estructura monofilamento: por tanto, este tipo de soporte puede ser más propenso al aplastamiento.

La patente US 4061821 da a conocer el procedimiento de impregnar un cordón tubular trenzado o tricotado, con un dopado de membrana, para poder obtener una membrana tubular en la que el cordón esté completamente embebido en la membrana. Sin embargo, el procedimiento de fabricación descrito no permite un control preciso del diámetro interior de la membrana bajo todas las circunstancias, en particular, en el caso en que el cordón esté completamente impregnado con dopado de membrana.

Los documentos US 3563889 y US 3676193 describen un procedimiento para el moldeo de una membrana tubular soportada íntegramente por un tubo de soporte trenzado y la membrana soportada obtenida de este. Se moldea una composición polimérica líquida sobre una superficie de soporte interior de una tela trenzada tubular. La composición polimérica se aplica mediante un dispositivo de oscilación de moldeo que en general tiene forma de lágrima. El dispositivo de oscilación de moldeo se inserta dentro del material de soporte tubular y la composición polimérica se descarga por las aberturas de los laterales del dispositivo de oscilación de moldeo sobre la superficie adyacente del material de soporte tubular trenzado. Después, se aplica la solución de moldeo a la tela de soporte tubular, sacando el dispositivo

de oscilación de moldeo del interior del soporte o manteniendo el dispositivo de oscilación de moldeo estacionario y moviendo el material de soporte tubular hacia abajo, pasado el dispositivo de oscilación de moldeo. Alternativamente, un cuchillo de moldeo anular rodea la superficie exterior del material trenzado depositando la disolución de moldeo a través de los puertos.

5

Objetivos de la invención

En la técnica moderna, existe una necesidad de membranas de filtración poliméricas tubulares de bajo coste, que sean capaces de soportar altas presiones TMP de lavado a contracorriente y que, a la larga, se puedan utilizar como membranas de filtración tanto de interior a exterior como de exterior a interior. Dichas membranas pueden encontrar grandes aplicaciones en el mercado, tales como en los birreactores de membranas (MBR).

10

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una membrana polimérica tubular reforzada con una mejor resistencia mecánica y mejores propiedades de lavado a contracorriente, que supere los inconvenientes de la técnica anterior. Un objetivo de la invención es proporcionar y fabricar una membrana polimérica tubular mejorada o por lo menos una alternativa, que comprende un soporte de refuerzo que se puede impregnar por el dopado de membrana y que es permeable para el dopado de membrana. Esto debe permitir el lavado a contracorriente de la membrana a presiones TMP de lavado a contracorriente mucho más elevadas que 1 bar y a la larga, a presiones TMP de lavado a contracorriente del mismo orden de magnitud que la presión TMP de filtración.

15

20

Además, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado, o por lo menos alternativo, para fabricar una membrana polimérica tubular reforzada y un aparato mejorado para fabricar dicha membrana. Asimismo, la presente invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento para fabricar dicha membrana que supere los inconvenientes de la técnica anterior.

25

Sumario de la invención

Las membranas de filtración huecas, de forma circular, se fabrican en una amplia gama de dimensiones. Dichas membranas que presentan un diámetro interior en el intervalo entre 0,5 mm y 2,5 mm se suelen referir como membranas capilares. Las membranas que presentan un diámetro interno mayor que 2-2,5 mm se suelen referir como membranas tubulares. La presente invención se refiere a membranas de filtración poliméricas tanto capilares como tubulares reforzadas, según se establece en las reivindicaciones adjuntas. Las membranas consideradas por la invención presentan un diámetro interno en el intervalo entre aproximadamente 1 mm y 25 mm. Dondequiera que se utilice, a continuación, la expresión "membrana tubular", debe interpretarse que comprende también las membranas capilares. La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento para fabricar membranas poliméricas tubulares reforzadas, según se establece en las reivindicaciones adjuntas y a un aparato de recubrimiento para recubrir el soporte de refuerzo con la membrana.

30

35

Según un aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para fabricar una membrana polimérica tubular reforzada según la reivindicación 1.

40

La solución polimérica es un dopado de membrana que proporciona una sustancia de membrana porosa sólida después de precipitación o de coagulación. El baño de precipitación es un baño en el que coagula la solución polimérica.

45

Preferiblemente, en la etapa de fabricación el soporte tubular poroso sin costura comprende aberturas pasantes que tienen un tamaño mayor que o igual a 0,1 mm. Más preferentemente, las aberturas pasantes tienen un tamaño en el intervalo entre 0,1 mm y 10 mm. Incluso más preferiblemente las aberturas pasantes tienen un tamaño en el intervalo entre 0,2 mm y 5 mm. Las aberturas pasantes son aberturas o poros que se extienden completamente a través de la pared del soporte tubular, desde el lado exterior al lumen interior.

50

Preferiblemente, el procedimiento según la invención, comprende la etapa de cortar el soporte tubular impregnado, mientras está sumergido en el baño de precipitación.

Preferiblemente, la etapa de impregnación comprende rellenar completamente el lumen interior del soporte tubular con la solución polimérica.

55

Preferiblemente, la etapa de fabricación comprende unir partes de dicho hilo monofilamento que se entrelazan y/o tocan. La etapa de unido fija dichas partes del hilo monofilamento. Más preferentemente, la etapa de unir partes del hilo monofilamento comprende la termofijación de dichas partes. Preferentemente de igual modo, la etapa de unir partes del hilo monofilamento comprende recubrir el soporte con una resina y realizar el curado o endurecimiento de dicha resina. La resina puede ser una resina curable por radiación ultravioleta que es curada por radiación ultravioleta después de recubrir el soporte. Además, la resina puede comprender un acelerador de endurecimiento. Preferiblemente, en la etapa de endurecimiento de la resina, la resina se endurece en los siguientes 60 segundos después de recubrir el soporte.

60

Preferiblemente, el procedimiento según la invención comprende, antes de la etapa de impregnación, la etapa de insertar un hilo en espiral preformado en el soporte tubular y unir dicho hilo en espiral al soporte tubular.

65

ES 2 367 964 T3

Preferiblemente, en la etapa de impregnación, la solución polimérica tiene una viscosidad en el intervalo entre 0,5 Pa.s y 500 Pa.s. Preferiblemente, en la etapa de impregnación la solución polimérica tiene un contenido polimérico total superior o igual a 25%.

5 Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona una membrana polimérica tubular de acuerdo con la reivindicación 8.

Preferiblemente, las aberturas pasantes tienen un tamaño mayor que o igual a 0,1 mm. Más preferiblemente, las aberturas pasantes tienen un tamaño en el intervalo entre 0,1 mm y 10 mm. Incluso más preferiblemente, las aberturas pasantes tienen un tamaño en el intervalo entre 0,2 mm y 5 mm.

Preferiblemente, partes del hilo monofilamento que se entrelazan y/o tocan se unen por otro medio distinto a la sustancia de membrana y además a la sustancia de membrana. Más preferiblemente, dichas partes de hilo monofilamento que se entrelazan y/o tocan, se unen mediante resina curada o endurecida. Incluso más preferiblemente, dicho soporte tubular comprende bucles de hilo monofilamento y los bucles adyacentes y/o que se entrelazan están unidos. Dicho soporte tubular está preferiblemente tricotado o en ganchillo.

Preferiblemente, dicho hilo monofilamento se selecciona de del grupo que consiste en poliéster, poliamida, polietileno, polipropileno, polietercetona, polieteretercetona y polifenileno sulfuro.

Preferiblemente, la membrana reforzada tubular según la invención, tiene un diámetro exterior igual al diámetro exterior del soporte tubular.

Preferiblemente, la membrana reforzada tubular según la invención, tiene un diámetro interior igual al diámetro interior del soporte tubular.

Preferiblemente, la membrana reforzada tubular según la invención, comprende un hilo en espiral en el interior del soporte tubular, que está embebido en la sustancia de membrana.

30 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa la unidad de núcleo de una máquina de tricotar.

La Figura 2a representa una aguja en perfil lateral. La Figura 2b representa una vista en primer plano de la parte superior de la aguja representada en la Figura 2a.

Las Figuras 3a y 3b representan el proceso de tricotar.

La Figura 4 representa, de forma esquemática, el artículo tricotado en espiral.

La Figura 5 representa un cordón, según la presente invención, constituido por un hilo monofilamento tricotado en espiral único.

La Figura 6 representa un detalle del tejido del cordón ilustrado en la Figura 5.

La Figura 7 representa una vista desde arriba del artículo ilustrado en la Figura 5.

La Figura 8 representa un cordón, según la invención, que comprende dos hilos monofilamento tricotados en espiral.

La Figura 9 representa una vista desde la parte superior del artículo ilustrado en la Figura 8.

La Figura 10 representa la unidad tricotadora con una bobina adicional para inserción de un resorte en espiral en el artículo tricotado.

La Figura 11 ilustra una parte de un cordón monofilamento tricotado.

La Figura 12 ilustra la parte del cordón representada en la Figura 11, recubierto con resina curada para unir los bucles.

La Figura 13 representa el dispositivo para recubrir/impregnar un cordón hueco con dopado de membrana, según la invención.

La Figura 14 representa un cordón hueco tricotado (artículo inferior) y el mismo cordón en una membrana reforzada (artículo superior) según la invención.

La Figura 15 representa una vista desde arriba del artículo superior ilustrado en la Figura 14.

La Figura 16 representa un cordón hueco tricotado (artículo superior) de un soporte soldado helicoidalmente y tejido para una membrana según la técnica anterior (artículo inferior).

Descripción detallada de la invención

5

Las membranas poliméricas tubulares reforzadas, de la técnica anterior, presentan ya una resistencia satisfactoria contra la presión TMP en una dirección - de i/o o de o/i- pero cuando la membrana se somete al lavado a contracorriente, surgen varios problemas que limitan la presión TMP de lavado a contracorriente aplicable con magnitud máxima (TMP inversa). Un posible problema es el aplastamiento del tubo de la membrana, lo que hace a la membrana no adecuada para su uso. Otro problema puede ser que la sustancia de la membrana (el material de membrana poroso filtrante) se desprenda del soporte y sufre daños irrecuperables. La innovación de la presente invención es un nuevo soporte mucho más rígido para la membrana y un procedimiento para fijar la sustancia de la membrana al nuevo soporte, en el que el soporte se embebe dentro de la sustancia de la membrana y la sustancia de la membrana se distribuye en el interior de la estructura de soporte, lo que hace que la membrana se adhiera con más fuerza al soporte y que el soporte presente una alta resistencia contra el aplastamiento y estallido. Como resultado, las membranas poliméricas tubulares reforzadas de la invención presentan presiones TMP i/o y TMP o/i máximas que son casi iguales. De este modo, la misma membrana se puede emplear en aplicaciones de i/o y o/i, sin ninguna limitación de la presión TMP de lavado a contracorriente aplicable.

10

15

20

Para alcanzar los objetivos anteriores, se da a conocer un procedimiento para fabricar una membrana polimérica tubular reforzada. En una primera parte del procedimiento, se fabrican un soporte tubular suficientemente rígido que refuerza la membrana polimérica. El soporte tubular es un cordón hueco poroso. Pueden proporcionarse etapas opcionales para reforzar el soporte. En una siguiente parte del procedimiento según la invención, el soporte es impregnado (recubierto) con una solución polimérica (dopado de membrana) y se ajustan los diámetros interior y exterior de la membrana. Por último, la membrana se sumerge en un baño de precipitación en el que se coagula el dopado de la membrana para formar una sustancia de membrana. Como opción, la membrana se puede cortar en tubos de longitud deseada.

25

30

El procedimiento de la invención permite ajustar y controlar el diámetro interior y exterior de la membrana, de modo que se obtenga una membrana con paredes interiores y exteriores suaves, en las que el soporte puede estar completamente embebido en la sustancia de membrana polimérica.

35

De este modo, en una primera etapa, se fabrica un soporte tubular sin costura a partir de hilo monofilamento. Técnicas conocidas para la fabricación de tejidos, telas, etc., en una forma circular sin costura, dichas técnicas de tricotado, trenzado, ganchillo o tejido se pueden utilizar para la fabricación del soporte. El procedimiento de fabricación del soporte resulta en un cordón hueco que presenta una estructura abierta, es decir, un cordón poroso hueco. Las aberturas (o poros) se extienden completamente a través del espesor de la pared del cordón y son, de este modo, aberturas pasantes. Las aberturas deben ser suficientemente grandes de tamaño para permitir que el dopado de la membrana impregne el cordón. En una forma de realización preferida, el cordón es de sección transversal circular. La fabricación del soporte (el cordón) resulta en un cordón sin costura y no se utilizan operaciones de soldadura para hacer el soporte tubular o hueco. Para los fines de la presente invención, el término sin costura significa sin comprender una costura soldada.

40

45

Los materiales monofilamento adecuados son hilos monofilamento de poliéster, poliamida, polietileno, polipropileno, polietercetona (PEK), polieteretercetona (PEEK) y polifenilosulfuro. Estos hilos son preferentemente precontraídos antes de utilizarse en el proceso de fabricación del cordón. La precontracción del hilo monofilamento permite reducir, de modo considerable, la contracción y mejorar la rigidez del cordón tubular. Al final de este texto, se describe con más detalle una forma de realización de la etapa de fabricación del soporte (un procedimiento de tricotado).

50

Después de la fabricación, el cordón se puede devanar en un carrete para su transporte. Esto facilita la manipulación cuando el cordón no es recubierto con membrana en la misma instalación o lugar.

55

En una etapa opcional, un hilo en espiral se puede insertar en el interior del cordón para mejorar la resistencia de cordones de mayor diámetro contra el plisado del cordón (para mejorar la resistencia al aplastamiento de la membrana tubular). El hilo en espiral se puede fabricar con anticipación e insertarse en el cordón durante el proceso de fabricación del cordón.

60

En una forma de realización preferida del procedimiento de fabricación de la membrana, para poder mejorar todavía más la resistencia al aplastamiento (plisado) del cordón hueco, después de la etapa de fabricación del cordón, las partes de inserción del hilo se enlazan o se unen los bucles adyacentes y/o de inserción. Esta situación se puede mejorar aplicando una etapa de termofijación o aplicando una resina de endurecimiento rápido. En el caso de un hilo en espiral en el interior del cordón hueco, la presente etapa del procedimiento permite unir el hilo en espiral al cordón.

65

Una fijación por calor (o termofijación) se realiza por medio de calor y se puede efectuar en la misma máquina que fabrica el cordón. Durante la fijación por calor, las partes de inserción/contacto del hilo se funden y se fusionan un poco, formando de este modo un enlace. Es importante que, durante la fijación, la estructura abierta del tejido no sea completamente cerrada y de no ser así, se pierde la permeabilidad del soporte. La temperatura máxima de fijación por

ES 2 367 964 T3

calor puede ser de aproximadamente 200°C y para fijar un cordón monofilamento se puede utilizar preferentemente una temperatura de aproximadamente 120°C a 180°C, dependiendo del material de la fibra. La etapa de termofijación reduce la elasticidad del cordón, mejora su rigidez e impide que se deshilache el cordón.

5 El enlace se puede realizar de forma igualmente adecuada recubriendo el cordón tubular fabricado con una resina de endurecimiento, preferentemente una resina de endurecimiento rápido. Esta puede ser una resina curable por radiación ultravioleta (por ejemplo, epoxi) o una resina con un acelerador de endurecimiento (por ejemplo, resina epoxídica de dos componentes o resina de poliuretano con aceleradores del endurecimiento). A continuación, se permite que el recubrimiento del cordón se endurezca o cure (por ejemplo, haciendo pasar el cordón por debajo de una lámpara de radiación ultravioleta). La resina fija las partes del hilo de contacto o inserción (por ejemplo, bucles). Al hacerlo así, partes del monofilamento son fijadas y ya no se pueden desplazar entre sí. Como resultado se obtiene un soporte tubular poroso no compresible. Las Figuras 11 y 12 representan un detalle de un cordón monofilamento tricotado, respectivamente antes y después de la etapa de enlace (se ha utilizado, en la Figura 12, una resina de endurecimiento rápido). Como puede observarse en la Figura 12, la posibilidad de apertura de la estructura del cordón, en la Figura 15 11, sólo se pierde en parte.

La resina de endurecimiento rápido se puede recubrir después de la etapa de fabricación del cordón y antes de la etapa de recubrimiento/impregnación del cordón con dopado de membrana. En una forma de realización preferida, el cordón se fabrica y devana en un carrete. A continuación, en la instalación de fabricación de la membrana, el cordón se desenrolla desde el carrete, se recubre con resina y la resina se endurece o cura antes de la etapa de recubrimiento del cordón con dopado de membrana.

En una etapa siguiente, el soporte tubular es impregnado con dopado de membrana. Por tanto, el soporte se hace pasar a través de un dispositivo de recubrimiento según la invención. En comparación con los dispositivos de recubrimiento de la técnica anterior, el dispositivo de recubrimiento según la invención permite impregnar completamente el soporte con dopado de membrana y obtener una membrana tubular con diámetros interior y exterior controlados.

La Figura 13 representa una forma de realización preferida 200 del dispositivo de recubrimiento según la invención. El dispositivo de recubrimiento presenta una cabeza de recubrimiento 210. La cabeza de recubrimiento 210 comprende una entrada 211 y una salida 212 para un cordón hueco 201 y una alimentación 215 para el dopado de membrana. El cordón hueco 201 se alimenta continuamente al dispositivo de recubrimiento 200. El cordón 201 constituirá el soporte de una membrana tubular. En la entrada 211 para el cordón hueco está provisto un tubo 216 para guiar el cordón 201 a través del dispositivo de recubrimiento. El tubo 216 puede ser de una forma cilíndrica o cónica (por ejemplo, disminuyendo el diámetro interior en la dirección de alimentación del cordón). En una forma de realización preferida, el tubo 216 se extiende en la cabeza de recubrimiento 210, de modo que el tubo 216 esté provisto de una perforación 217 para el paso del dopado de membrana. La función de las perforaciones 217 es extraer aire en la puesta en marcha e impregnar y rellenar completamente el cordón con dopado de membrana. El dopado de membrana, que es una solución polimérica líquida, se alimenta mediante una bomba dosificadora al punto de alimentación 215 y rellena la cabeza de recubrimiento 210. El dopado de membrana pasa a través de las perforaciones 217 del tubo 216 e impregna el cordón. El lumen interior del cordón 201 se llena completamente con dopado de membrana. El tubo 216 puede finalizar en una corta distancia hacia arriba de la salida 212 de la cabeza de recubrimiento. La cantidad de dopado de membrana se dosifica en función del nivel de dopado dentro del dispositivo de recubrimiento (nivel en la entrada 211).

De este modo, el cordón 201, después del salir del tubo 216, llega a la salida 212 del dispositivo de recubrimiento 200. A la salida, los diámetros interior y exterior de la posible membrana son objeto de ajuste. Por tanto, la salida 212 presenta un orificio 214 y un dispositivo flotante de moldeo 213. El orificio 214 determina el posible diámetro exterior de la membrana tubular fabricada 203. El dispositivo flotante de moldeo 213 determina el posible diámetro interior de la membrana tubular 203.

El diámetro interior de la membrana se ajusta permitiendo que el cordón 201, que en esta etapa está impregnado y completamente relleno con dopado de membrana, pase al exterior del dispositivo flotante de moldeo 213, que está situado en el lumen interior del cordón. De este modo, el diámetro exterior del dispositivo flotante de moldeo 213 controla (ajusta) el diámetro interior de la membrana. El dispositivo flotante de moldeo puede mantenerse en su lugar mediante una barra o un cable 218, que puede estar dispuesto hacia arriba o hacia abajo del dispositivo flotante de moldeo o mantenerse en su lugar por medios magnéticos. El diámetro exterior de la membrana se ajusta permitiendo que el cordón 201 pase a través del orificio 214. De este modo, el diámetro de orificio 214 controla (ajusta) el diámetro exterior de la membrana. El dispositivo flotante de moldeo 213 y el orificio 214 pueden desplazarse, o no, uno respecto al otro en dirección de la corriente (por ejemplo, se pueden situar a la misma altura según se representa en la Figura 13). El dispositivo de recubrimiento 200 permite obtener una membrana polimérica tubular con paredes lisas y diámetros interior y exterior constantes y reproducibles.

El cordón 201 puede extraerse por tracción a través del dispositivo de recubrimiento, como es práctica común en la técnica anterior, o bien, puede empujarse a través del dispositivo de recubrimiento. El empuje del cordón a través del dispositivo de recubrimiento puede ser ventajoso cuando el cordón impregnado se corta a longitudes deseadas y no se enrolla en un carrete. En la forma de realización representada en la Figura 13, el cordón 201 se empuja a través del dispositivo de recubrimiento 200 por medio de ruedas motrices impulsoras 202. Las ruedas motrices 202 pueden estar provistas de pasadores que se insertan en las aberturas del cordón 201 y de este modo, empujan el cordón a través del dispositivo de recubrimiento 200. Las ruedas motrices 202 pueden fabricarse también de caucho que ejerce

una alta fuerza de rozamiento sobre el cordón para su alimentación. Ha de resalarse que la capacidad para empujar el cordón a través del dispositivo de recubrimiento se hace posible mediante el guiado proporcionado por el tubo 216. El tubo 216 tiene la función de guiar el cordón 201 desde la entrada del dispositivo de recubrimiento hasta la salida. Las velocidades de avance del cordón, a través del dispositivo de recubrimiento 200, varían preferentemente en el margen entre 1 y 10 metros por minuto.

Según una forma de realización preferida, el dispositivo flotante de moldeo o el orificio o ambos a la vez presentan dimensiones iguales a, respectivamente, los diámetros interior y exterior del soporte tubular (el cordón). De este modo, se puede obtener una membrana que presente uno o ambos diámetros interior y exterior iguales a, respectivamente, los diámetros interior y exterior de su soporte. Dicha membrana presenta también su soporte completamente impregnado con el dopado de membrana es decir, el dopado de membrana está presente en la pared interior y en la pared exterior del soporte.

Una vez que el cordón impregnado de la membrana sale del dispositivo de recubrimiento por la salida 212, se sumerge en un baño de precipitación 220, en el que el dopado de membrana se coagula para formar una sustancia de membrana sólida porosa. El baño de precipitación 220 puede presentar un agente coagulante para el dopado de la membrana. Para la coagulación, el baño puede presentar un no disolvente de los polímeros del dopado de membrana o una mezcla de un disolvente y un no disolvente. La etapa de formación de la membrana se puede realizar según los procedimientos conocidos en esta técnica.

El dopado de membrana utilizado es una solución viscosa que contiene uno o más polímeros, un disolvente orgánico para los polímeros utilizados y un compuesto hidrofílico. La viscosidad preferida de la solución varía entre 0,5 Pa.s y 500 Pa.s. Estos márgenes de variación son mayores que lo que es común en la técnica anterior. La viscosidad de la solución de dopado puede adaptarse en función del tipo de soporte tubular (tamaño de las aberturas, diámetro del monofilamento, etc.). Para poder permitir una impregnación completa del cordón con dopado de membrana a las velocidades de alimentación recomendadas, es preferible que las aberturas pasantes del cordón sean mayores que 0,1 mm de tamaño. Los polímeros pueden ser uno o más de los siguientes: polietersulfona (PES), polivinilpirrolidona (PVP), polisulfona, poliacrilonitrilo, polivinilalcohol, polivinilacetato y polivinilcloruro. El disolvente puede ser una N-metilpirrolidona (NMP). La concentración total de polímeros de la solución de dopado de membrana es preferentemente de un 25% o mayor. De este modo, el baño de precipitación 220 puede contener una mezcla de agua (como no disolvente de los polímeros de dopado) y NMP.

En una etapa posterior opcional del procedimiento según la invención, la membrana se corta en tubos de longitud deseada. Esto puede realizarse después de hacer pasar la membrana a través del baño de precipitación. Como alternativa, la etapa de corte puede realizarse igualmente bien mientras la membrana está sumergida en el baño de precipitación 200, según se representa en la Figura 13. Por tanto, en el baño de precipitación 220, por debajo del nivel de líquido del baño, dos cuchillas del tipo guillotina 230 pueden estar provistas para cortar la membrana. La membrana puede cortarse mientras se está coagulando el dopado. Preferentemente, se utilizan dos cuchillas para evitar el desplazamiento de la membrana. Una vez las membranas 203 cortadas a su tamaño, se apartan dentro del baño de precipitación 220 y se permite una nueva coagulación del dopado. Las membranas se pueden cortar en longitudes superiores a tres metros.

Posteriormente, la membrana puede ser lavada para eliminar los disolventes, no disolventes y aditivos de dopado hidrosolubles y proceder a su secado.

A modo de ejemplo, para una membrana del tipo i/o, con una distribución asimétrica de tamaños de poros, que presenta una estructura densa en el interior (poros pequeños) y una estructura menos densa en la parte exterior (poros más grandes), la etapa de formación de la membrana se puede realizar de tal modo que la capa interna de la membrana se forme mediante precipitación por inmersión en un baño de precipitación (agua u otros no disolventes del dopado o una mezcla de disolventes y no disolventes) y la capa externa de la membrana se puede formar mediante un contacto de vapor de agua controlado (por ejemplo, antes de la inmersión en el baño), que presente, en una forma de realización preferida, una temperatura en el margen entre 40°C y 80°C.

El procedimiento de fabricación de la invención permite la fabricación de membranas poliméricas tubulares reforzadas, de calidad superior, con un coste relativamente bajo y con un alto rendimiento.

Además, la invención da a conocer una membrana polimérica tubular reforzada, que se puede fabricar por el procedimiento según la invención y que presenta propiedades mecánicas mejoradas con respecto a las membranas poliméricas de la técnica anterior. Dos aspectos son importantes en la membrana de la invención: un soporte rígido de alta resistencia mecánica y una fuerte fijación de la sustancia de la membrana al soporte.

En cuanto al primer aspecto, el soporte de la membrana polimérica tubular reforzada, según la invención, es un cordón hueco fabricado de hilo monofilamento. El cordón es preferentemente, de sección transversal circular. El hilo monofilamento presenta una rigidez mayor que el hilo multifilamentos del mismo diámetro. El cordón es, preferentemente, de un tipo tejido, tricotado, trenzado o en ganchillo o fabricado por cualquier otra técnica similar, que permita obtener un cordón hueco sin costura. El soporte (el cordón) no presenta, de este modo, ninguna costura soldada.

Según una forma de realización preferida, el cordón es tricotado o tejido a ganchillo, de modo que partes del hilo monofilamento forman bucles (tal como los pespuntos en un cordón tricotado), que se acoplan con otros bucles o par-

tes del hilo para formar un tejido. Los cordones antes citados presentan ya una alta resistencia al estallido (resistencia contra la presión TMP i/o), pero, en algunos casos, puede no ser suficiente la resistencia al aplastamiento (resistencia contra la presión TMP o/i) del cordón. La resistencia contra el aplastamiento puede mejorarse empleando hilos monofilamento de mayor diámetro para la fabricación del cordón.

Una solución alternativa que se da a conocer por la presente invención es unir bucles adyacentes y/o acoplados (por ejemplo, en caso de cordón tricotado o tejido en ganchillo) o partes de inserción del hilo (por ejemplo, en el caso de cordón tejido). El unido de los bucles o la inserción de acoplamiento de partes de hilos se puede realizar por termofijación o aplicando sobre el soporte una resina de endurecimiento rápido (por ejemplo, una resina de endurecimiento por calor o curable por radiación ultravioleta). Los unidos impiden que los bucles o partes de hilos se desplacen entre sí y proporcionan al soporte una mejor rigidez. El unido de bucles o de partes de hilos se puede realizar, además, para el uso de hilo monofilamento de mayor diámetro para proporcionar al cordón una mayor resistencia mecánica.

Otro aspecto importante del soporte tubular según la presente invención es la fijación de la sustancia de membrana al soporte. Una fijación adecuada de la sustancia de membrana al cordón se puede conseguir mediante un soporte de estructura abierta y resistente.

En primer lugar, la estructura del soporte tubular es porosa, presentando preferentemente un cierto grado de rugosidad y preferentemente, proporciona un alto grado de tortuosidad del hilo monofilamento. Una estructura de soporte rugosa permite puntos de fijación suficientes para la sustancia de la membrana, que contribuyen a la resistencia de adhesión de la sustancia de la membrana al soporte y aumentan la resistencia a la presión de la membrana tubular.

En segundo lugar, la estructura del soporte tubular (cordón) de la invención está, en una forma de realización preferida, suficientemente abierta (porosa) y presenta aberturas pasantes que se extienden a través de la pared del soporte. Esto permite una buena permeabilidad del dopado de la membrana en el soporte. De este modo, la sustancia de la membrana está presente dentro de la estructura del soporte y se embebe en el soporte. Además, la sustancia de la membrana puede estar presente en el lado exterior del soporte y/o en el lado interior del soporte tubular. El soporte comprende unas aberturas pasantes que son suficientemente grandes. Además, cuando las aberturas (los poros) en el soporte son mayores, esto da lugar a una mayor área de la pared disponible para filtración. Por otro lado, las aberturas en la estructura de soporte no pueden ser demasiado grandes, puesto que las mayores distancias son más difíciles de puentear por la sustancia de la membrana. En una forma de realización preferida, las aberturas pasantes (poros) del soporte presentan un tamaño mayor o igual a 0,1 mm y más preferentemente, entre 0,1 mm y 10 mm. Más preferentemente, las aberturas pasantes presentan un tamaño comprendido entre 0,2 mm y 5 mm.

La obtención de un soporte tubular rígido, aunque abierto, puede necesitar una elección adecuada del tamaño del hilo monofilamento para el soporte y debe tenerse cuidado al unir o fijar las partes de hilos o bucles del soporte. Estos unidos no pueden cerrar completamente las aberturas (poros) del tejido.

Además, los soportes tubulares de mayor diámetro pueden estar provistos de un hilo en espiral insertado en el cordón hueco, para mejorar todavía más la resistencia al aplastamiento. Este hilo en espiral funciona en el interior del cordón como una especie de resorte, impidiendo el aplastamiento del cordón. El hilo elástico presenta preferentemente un mayor diámetro que el hilo del tejido y es preferentemente un hilo monofilamento, seleccionado entre el mismo grupo de materiales que los hilos utilizados para el tejido del cordón. Como alternativa, el hilo elástico se puede fabricar de metal. El resorte se puede unir con el cordón tubular mediante termofijación o la aplicación de un recubrimiento de endurecimiento rápido.

El soporte está embebido en la sustancia de la membrana. De este modo, en la pared interior y en la pared exterior del soporte tubular existe una sustancia de la membrana. La sustancia de la membrana forma una estructura unitaria a través y en el interior del soporte.

En cuanto a las características de la sustancia de la membrana (dopado), es preferible que presente una concentración polimérica suficientemente alta en el dopado, para poder aumentar así la viscosidad del dopado. El peso molecular del polímero es, en una forma de realización preferida, suficientemente alto para hacer que se tenga un polímero de resistencia mecánica suficiente. Como opción, el polímero puede estar reticulado para aumentar la resistencia mecánica.

Descripción de la forma de realización preferida de la invención

Fabricación del cordón de soporte tubular mediante un proceso de tricotado

A modo de ejemplo, un cordón hueco tricotado se puede fabricar en una máquina con control individual de las agujas. La Figura 1 representa la unidad de "núcleo" 10 de la máquina tricotadora. Para poder obtener un producto ininterrumpido en el proceso de tricotado, un filamento continuo es tricotado alrededor de un cilindro o cabeza de tricotado 12, que está en una posición fija. En el lado exterior de la cabeza 12 están provistas varias ranuras axiales. Cada ranura admite una aguja 11. Se accionan por un sistema de levas 13. El sistema de levas asegura que no todas las agujas se eleven o desciendan simultáneamente, sino que el movimiento axial hacia arriba/abajo se parece a un movimiento ondulatorio. Un receptáculo de hilo fijo 14 recibe el hilo y lo hace pasar a las agujas.

ES 2 367 964 T3

Las Figuras 2a y 2b representan la aguja 11 de perfil. Haciendo referencia a la Figura 2a, las agujas están provistas de un saliente 24, que es un seguidor que se acopla en la leva 13. El seguidor 24 permite que la leva 13 desplace las agujas verticalmente (arriba/abajo). La aguja presenta un gancho 21 para insertarse en el hilo y un reborde 23 capaz de girar alrededor de una charnela 22. Las agujas están montadas en la cabeza 12 con el gancho 21 y el reborde 23 orientados hacia fuera. La función del reborde 23 se hace evidente cuando se examinan las Figuras 3a y 3b. La Figura 3a representa una vista desplegada de las agujas 11 montadas en la cabeza de tricotar. Las agujas describen un movimiento ondulatorio hacia arriba/abajo. Las agujas, a la izquierda de las Figuras 3a y 3b se desplazan hacia arriba y las situadas a la derecha se desplazan hacia abajo. Además, cada aguja se desplaza en el ojo 33 del pespunte que se está tricotando. Cuando la aguja está en su posición más elevada 3 de la Figura 3b, el reborde 23 está situado por encima del ojo del pespunte. Durante el desplazamiento descendente de la aguja, el gancho 21 se inserta en el hilo virgen en el punto 32. El ojo del pespunte toma el reborde 23, según se representa en la posición 4 de la Figura 3b. Cuando el reborde 23 gira hacia arriba alrededor de la charnela 22, abre el ojo del pespunte y permite que el gancho 21 con el hilo virgen pase a través del ojo del pespunte. Al mismo tiempo, el reborde 23 cierra el gancho 21 impidiendo, de este modo, que se escape el hilo virgen. En la posición más baja de la aguja, el gancho 21 inserta todavía el hilo y lo aflojará tan pronto como se inicie el movimiento ascendente. En su movimiento ascendente, la aguja está rodeada por este nuevo trozo de hilo virgen que, a su vez, forma un nuevo ojo del pespunte. Este nuevo ojo de pespunte hará girar el reborde 23 hacia abajo abriendo, de este modo el gancho 21 y el proceso se repite para obtener un nuevo pespunte. El receptáculo de hilos 14 garantiza que las agujas pueden enganchar el hilo.

La característica del producto resultante es un cordón constituido por un hilo tricotado en espiral, según se representa esquemáticamente por la Figura 4. Esto significa que los pespuntos se realizan a lo largo de una línea en espiral 40. La distancia 41 entre una revolución completa del hilo en espiral 40 (puntos a y b en la Figura 4), a lo largo de los cuales se tricotan los pespuntos, es el paso. El paso se determina por la velocidad de salida del cordón desde la cabeza 12, la frecuencia de movimiento alternativo de las agujas y el tamaño de las agujas. Un paso grande da lugar a una estructura del tricotado más abierta - los pespuntos están situados más separados entre sí.

Las Figuras 5, 6 y 7 representan un cordón fabricado con un hilo monofilamento, de modo que los pespuntos están dispuestos a lo largo de una línea en espiral. Como resulta evidente en la Figura 7, se han utilizado ocho agujas para tricotar este cordón y el diámetro interior es de 5 mm.

El diámetro interior del cordón hueco tricotado viene determinado por el número de agujas utilizadas y el diámetro de la cabeza de tricotado. El diámetro exterior se determina por el diámetro y el número (uno o más) de monofilamentos usados.

De este modo, se pueden utilizar dos o más monofilamentos simultáneamente en el proceso de tricotado. En este último caso, se aplica la misma técnica de fabricación anteriormente descrita para el caso de hilo monofilamento único, con la única diferencia de que se emplean dos o más hilos monofilamento y son objeto de pespunte simultaneo por la misma aguja. Un cordón para el que se ha empleado dos hilos monofilamento se representa en las Figuras 8 y 9. A partir de la Figura 9 es evidente que se han utilizado seis agujas para tricotar este cordón. Es importante resaltar que estos hilos no componen un hilo multifilamentos, sino que siguen siendo hilos monofilamento separados. Están tricotados y de este modo, unidos en uno y el mismo pespunte.

Para un funcionamiento adecuado el hilo monofilamento se suministra desde una bobina de brida, que está instalada verticalmente en un sistema de pre-devanado. El hilo ha de alimentarse libre de tensión, lo que se realiza mediante un controlador de la tensión situado en la parte superior de la máquina, que da lugar a una alimentación positiva del hilo. Esta es una etapa de fabricación importante que da lugar a la formación de un cordón libre de defectos.

Un importante aspecto adicional es el establecimiento del cordón. Esto tiene lugar corriente debajo de la máquina, preferentemente después de cualquier etapa de unido. La tensión del encaje ha de ajustarse meticulosamente para poder garantizar que no se comprima el cordón tubular. Para poder obtener un cordón de longitud ininterrumpida, se debe emplear una corredera grande y de peso liviano, por lo menos suficientemente grande para admitir 5.000 a 10.000 metros.

Los tubos de soporte de tricotado circulares, con un diámetro interno mínimo de 1,0 mm hasta 15 mm se pueden fabricar a partir de un monofilamento (de poliéster, polipropileno, etc.) con un diámetro comprendido entre 0,1 mm y 1,0 mm. El número y tamaño de las agujas y el diámetro de la cabeza del tricotado se adaptan al diámetro interno/externo deseado del cordón. El movimiento de las agujas en la máquina tricotadora se controla individualmente mediante el uso de un sistema de levas redondas. La caja de levas asegura que no todas las agujas se eleven o descendan a la vez, sino que se desplacen en un movimiento ondulatorio. La velocidad de rotación se puede variar entre 500 y 5.000 r.p.m.

En una forma de realización preferida, un hilo en espiral se puede insertar en el interior del cordón. Este hilo funciona en el interior del tejido tricotado como una especie de resorte, que impide el aplastamiento del cordón. Este hilo elástico en espiral se fabrica por anticipado y se inserta en el cordón durante el proceso de tricotado. Haciendo referencia a la Figura 10, el hilo elástico en espiral 103 se alimenta a través de la abertura 102 a la unidad de núcleo 10. Una bobina 101 alimenta la fibra 104 para ser tricotada al receptáculo de hilo 14 y la unidad de núcleo 10. El hilo elástico no se acopla en ninguno de los pespuntos. El hilo elástico presenta, preferentemente, un mayor diámetro que el hilo del tejido y es, en una realización preferida, un hilo monofilamento, seleccionado del mismo grupo de materiales que los hilos utilizados para el tejido del cordón. Como alternativa, el hilo elástico se puede fabricar de metal.

ES 2 367 964 T3

Ejemplos de membranas tubulares

Cuatro membranas (n° 1, n° 2, n° 3, n° 4) fueron preparadas utilizando el procedimiento de fabricación según la invención. Los cuatro soportes tubulares son de un cordón hueco monofilamento de poliéster tricotado (PET). Catorce agujas se utilizaron en el tricotado de los soportes tubulares, pero con diámetro monofilamento variable entre los soportes (desde 0,2 a 0,4 mm; véase tabla 1). Debido al hecho de que el número de agujas se mantuvo constante, el diámetro exterior del soporte permaneció siendo el mismo (6,2 mm), mientras que disminuyó el diámetro interior para aumentar el diámetro del monofilamento. Solamente el soporte de membrana n° 2 recibió un recubrimiento de resina epoxídica, que fue curado por radiación UV, para unir las partes de inserción de acoplamiento del monofilamento. Las aberturas pasantes, en los cuatro cordones de soportes, tenían tamaños comprendidos entre 0,2 y 0,6 mm.

El cordón fue impregnado con dopado en un dispositivo de recubrimiento, según la invención, en el que el diámetro del orificio de salida era de 6,5 mm (ligeramente mayor que el diámetro exterior del cordón) y, por ejemplo, para la membrana n° 3 se utilizó un dispositivo flotante de moldeo, que presenta un diámetro exterior de 4,9 mm. Todas las membranas fueron cortadas en longitudes de 1 m a una profundidad de 20 cm por debajo del nivel de líquido del baño de precipitación.

Se preparó una solución de dopado de membrana, constituida por un 20% en peso de polietersulfona (tipo Radel A100®), 10% en peso de PVP (tipo BASF K90®) y 70% en peso de NMP. El dopado de membrana fue recubierto en el soporte según el procedimiento de la invención. El medio de coagulación era agua. Las Figuras 14 y 15 ilustran la superficie exterior y una sección transversal de la membrana n° 3.

Las membranas fueron probadas en cuanto a su resistencia mecánica contra el estallido (por una presión desde la parte interior) y la resistencia contra una presión originada desde la parte exterior (presión de aplastamiento y presión de desprendimiento de la membrana). Para comparación, también una membrana (n° 0) soportada con un soporte de poliéster de doble capa soldado fue objeto de ensayo (soporte 160 de la Figura 16), tal como se describe un soporte en la patente US n° 5.034.129.

TABLA 1

*Resultados experimentales de las pruebas de resistencia mecánica para varias membranas
(resultados de las pruebas con referencia al medio líquido)*

Membrana	Detalles del soporte	Resistencia mecánica		
		Presión de estallido (bares)	Presión desprendimiento o/i (bares)	Presión de aplastamiento (bares)
N° 0	Doble capa PET soldada (parte interior tejida/parte exterior no tejida)	> 17	1	2
N° 1	Monofilamento PET trenzado (0,2 mm/14 agujas)	> 17	> 7,5	7,5
N° 2	Monofilamento PET trenzado (0,2 mm/14 agujas) con recubrimiento epoxídico	> 17	> 10	10
N° 3	Monofilamento PET trenzado (0,3 mm/14 agujas)	> 17	>10	10
N° 4	Monofilamento PET trenzado (0,4 mm/14 agujas)	> 17	> 17	> 17

A partir de la tabla 1 resulta evidente que todas las membranas ofrecen una excelente resistencia contra el estallido (más de 17 bares), pero se encuentran grandes diferencias en la resistencia contra la presión desde el exterior. La membrana de la técnica anterior n° 0 se desprendió ya comenzando desde 1 bar y la membrana fue fácilmente aplastada a partir de 2 bares, dando lugar a una membrana deficientemente lavable a contracorriente. Las membranas n° 1 a n° 4 fabricadas con un soporte de monofilamento trenzado no se desprendieron de soporte en absoluto, incluso a su presión de aplastamiento. Se observa también en la tabla 1 que la utilización de monofilamento de PET, con mayor diámetro, durante el proceso de trenzado, resultó en más altas presiones de aplastamiento.

ES 2 367 964 T3

En cuanto a la membrana nº 2 con hilo unido, la tabla 1 ilustra que la membrana nº 2 con hilo entrecruzado de 0,2 mm de diámetro presenta una resistencia mecánica equivalente a la membrana nº 3 con hilo no unido de 0,3 mm de diámetro (no unido antes del recubrimiento de la membrana), que presenta la mejor capacidad de lavado por contracorriente de las membranas según la invención.

5

Las membranas de acuerdo con la presente invención son adecuadas para microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), ósmosis inversa (RO), separación de gases (GS), destilación de membranas (MD), permeación de vapor (VP), preevaporación (PV). Dichas membranas encuentran su aplicación en numerosos sectores incluyendo, sin limitación:

10

- bioreactores de membranas exteriores de flujos cruzados (MBR)
- MBR sumergidos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 367 964 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para fabricar una membrana polimérica tubular reforzada (203), que comprende las etapas siguientes:
- fabricar un soporte tubular poroso sin costura (201) a partir de hilo monofilamento;
 - 10 - impregnar el soporte tubular con una solución polimérica para obtener un soporte tubular impregnado, de modo que la solución polimérica se alimente desde el exterior del soporte y de este modo, el lumen interior del soporte tubular lo rellene, por lo menos en parte, con la solución polimérica,
 - 15 - ajustar el diámetro interior del soporte tubular impregnado, comprendiendo el paso del soporte tubular impregnado a lo largo de un dispositivo de oscilación de moldeo para obtener así una pared interior lisa,
 - ajustar el diámetro exterior del soporte tubular impregnado, comprendiendo el paso del soporte tubular impregnado a través de un orificio para obtener así una pared exterior lisa y
 - 20 - sumergir el soporte tubular impregnado en un baño de precipitación para obtener una membrana reforzada.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que, en la etapa de fabricación, el soporte tubular poroso sin costura comprende aberturas pasantes que tienen un tamaño mayor o igual a 0,1 mm, preferiblemente en el intervalo entre 0,1 y 10 mm y más preferiblemente comprendido entre 0,2 mm y 5 mm.
- 25 3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende la etapa de cortar el soporte tubular impregnado mientras está sumergido en el baño de precipitación.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de impregnación comprende rellenar completamente el lumen interior del soporte tubular con la solución polimérica.
- 30 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de fabricación comprende la unión de partes de dicho hilo monofilamento que se entrelazan y/o se tocan.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la etapa de unir partes del hilo monofilamento comprende la termofijación de dichas partes.
- 35 7. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la etapa de unir partes del hilo monofilamento comprende el recubrimiento del soporte con una resina y el curado o endurecimiento de dicha resina, preferiblemente el curado por radiación ultravioleta de la resina o el endurecimiento de la resina con un acelerador del endurecimiento.
- 40 8. Una membrana polimérica tubular que comprende un soporte tubular y una sustancia de membrana, en la que:
- el soporte tubular es sin costura y está hecho de hilo monofilamento;
 - 45 - el soporte tubular comprende aberturas pasantes;
 - el soporte tubular está embebido en la sustancia de la membrana y
 - 50 - la sustancia de la membrana está presente en la pared interior y en la exterior del soporte tubular y rellena dichas aberturas pasantes, en la que las paredes interior y exterior de la membrana polimérica tubular son lisas.
9. La membrana polimérica tubular según la reivindicación 8, en la que las aberturas pasantes tienen un tamaño mayor o igual a 0,1 mm, preferiblemente en el intervalo entre 0,1 mm y 10 mm, más preferiblemente entre 0,2 mm y 5 mm.
- 55 10. La membrana polimérica tubular según la reivindicación 8 ó 9, en la que las partes del hilo monofilamento que se entrelazan y/o se tocan se unen por otros medios distintos a la sustancia de la membrana y además a la sustancia de la membrana.
- 60 11. La membrana reforzada tubular según la reivindicación 10, en la que dichas partes del hilo monofilamento que se entrelazan y/o se tocan se unen mediante una resina curada o endurecida.
12. La membrana polimérica tubular según la reivindicación 10 u 11, en la que dicho soporte tubular comprende bucles de hilo monofilamento y los bucles adyacentes y/o que se entrelazan están unidos.
- 65 13. La membrana reforzada tubular según la reivindicación 12, en la que dicho soporte tubular está tricotado o en ganchillo.

ES 2 367 964 T3

14. La membrana reforzada tubular según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, que tiene un diámetro exterior igual al diámetro exterior del soporte tubular.

5 15. La membrana reforzada tubular según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, que tiene un diámetro interior igual al diámetro interior del soporte tubular.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

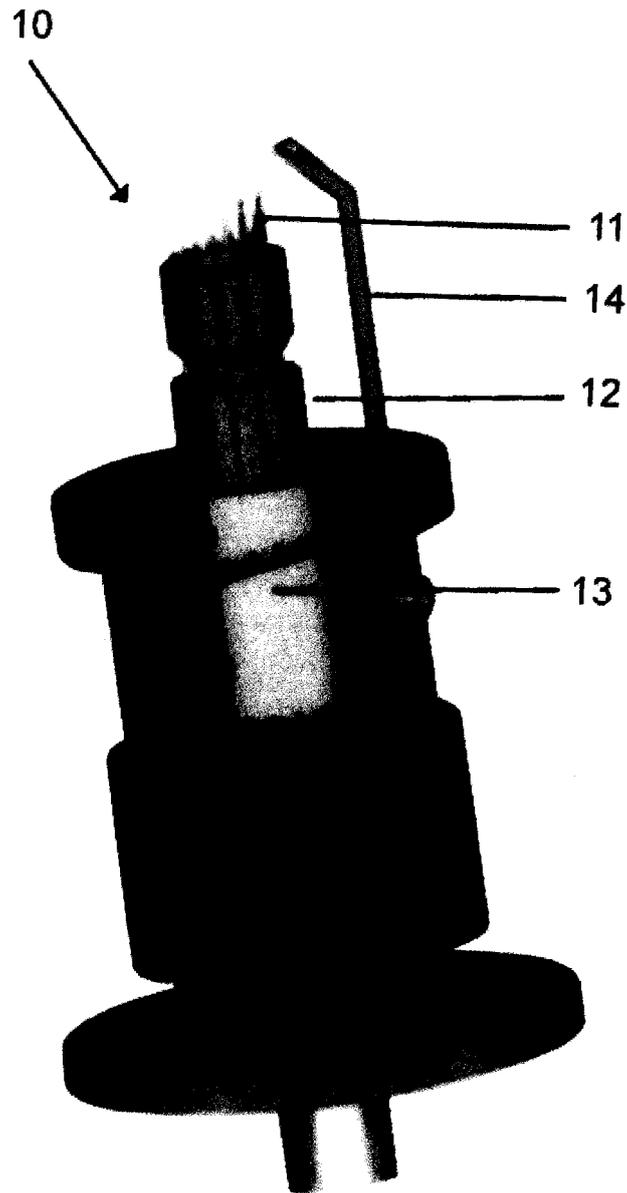


FIG 1

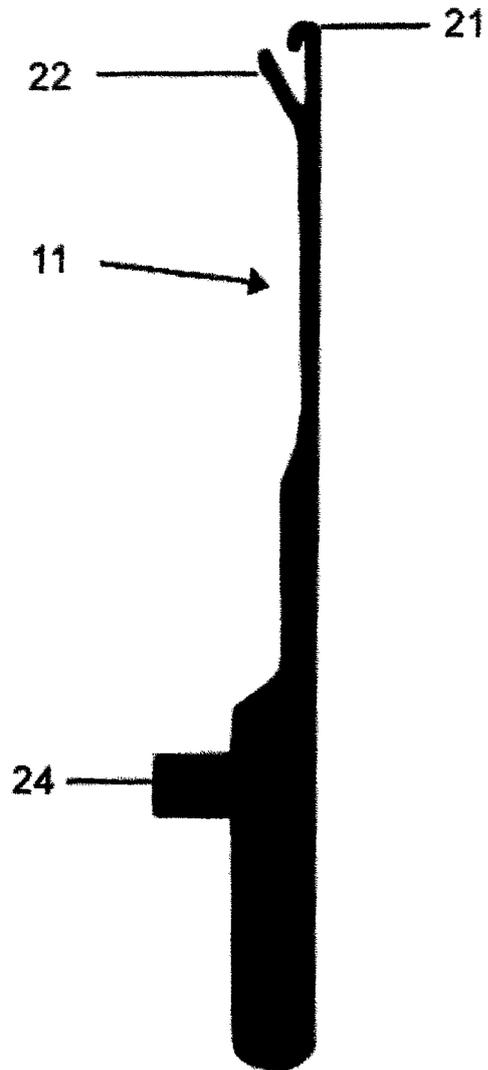


FIG 2a

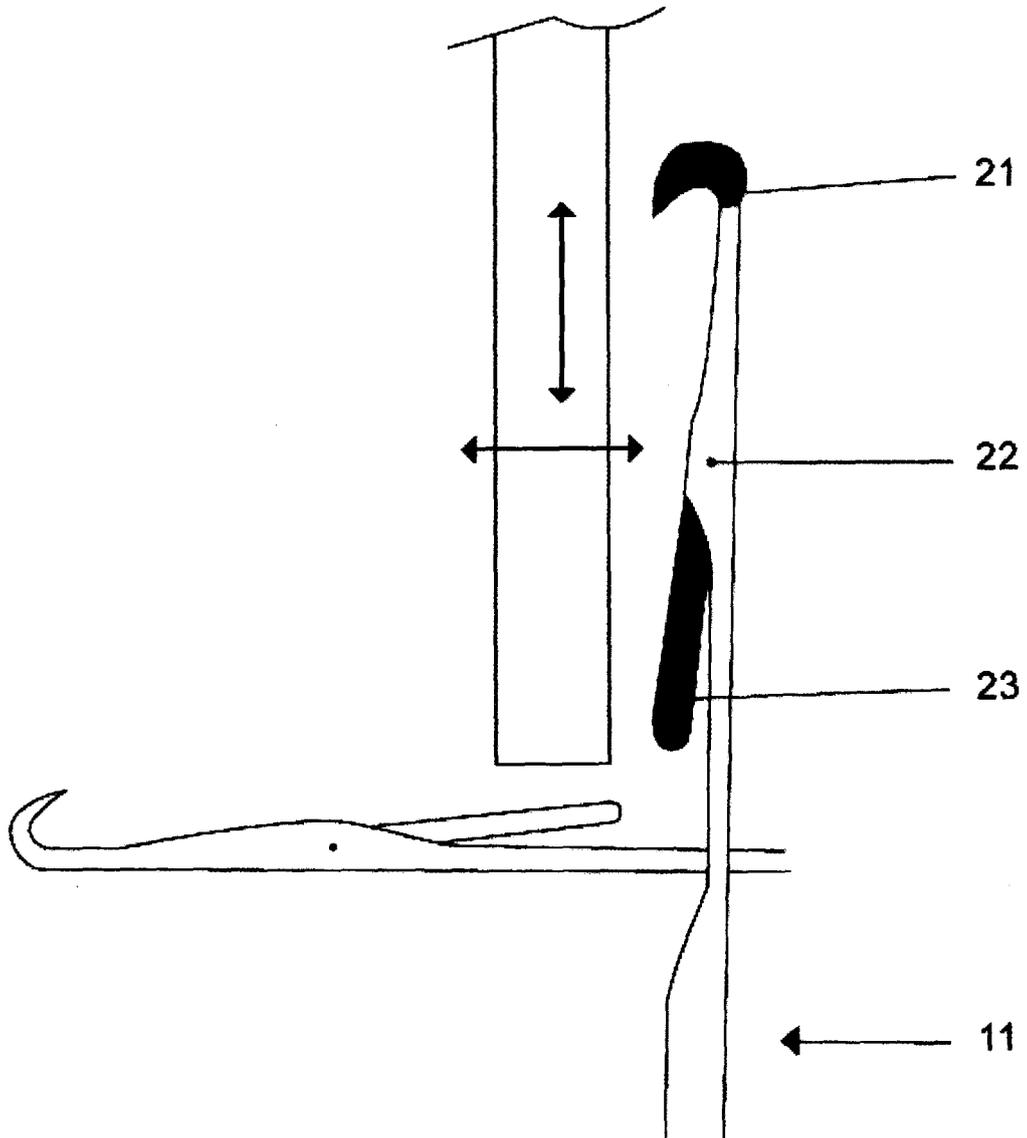


FIG 2b

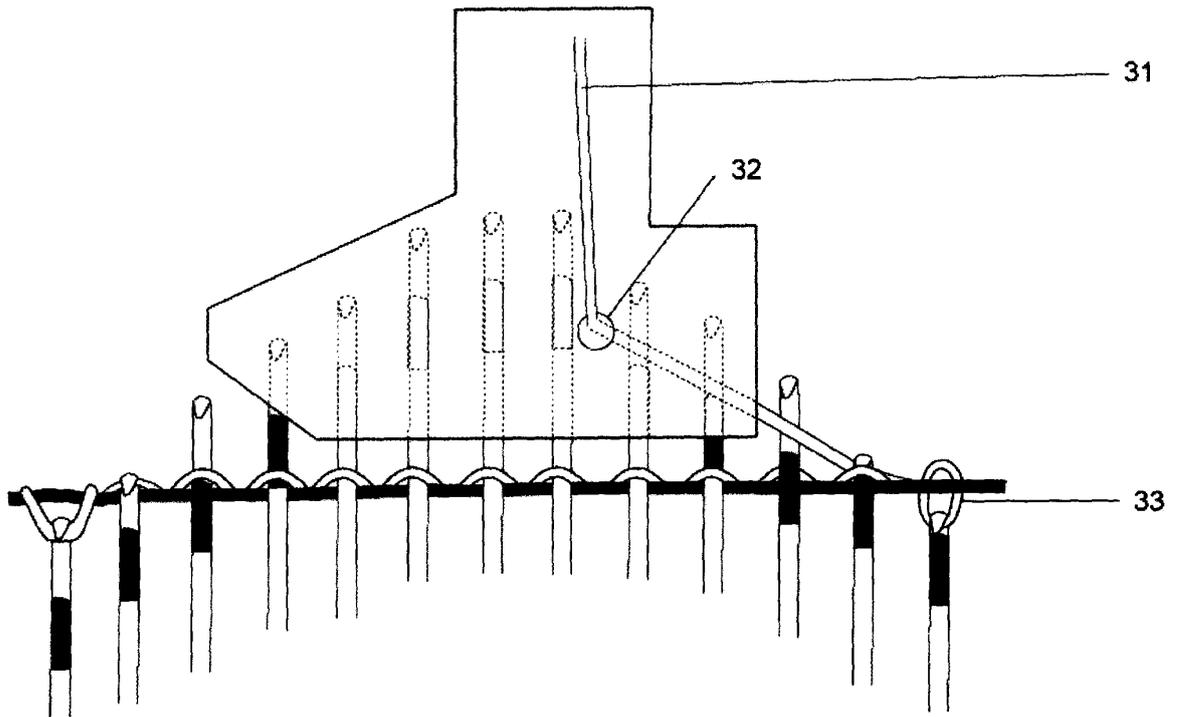


FIG 3a

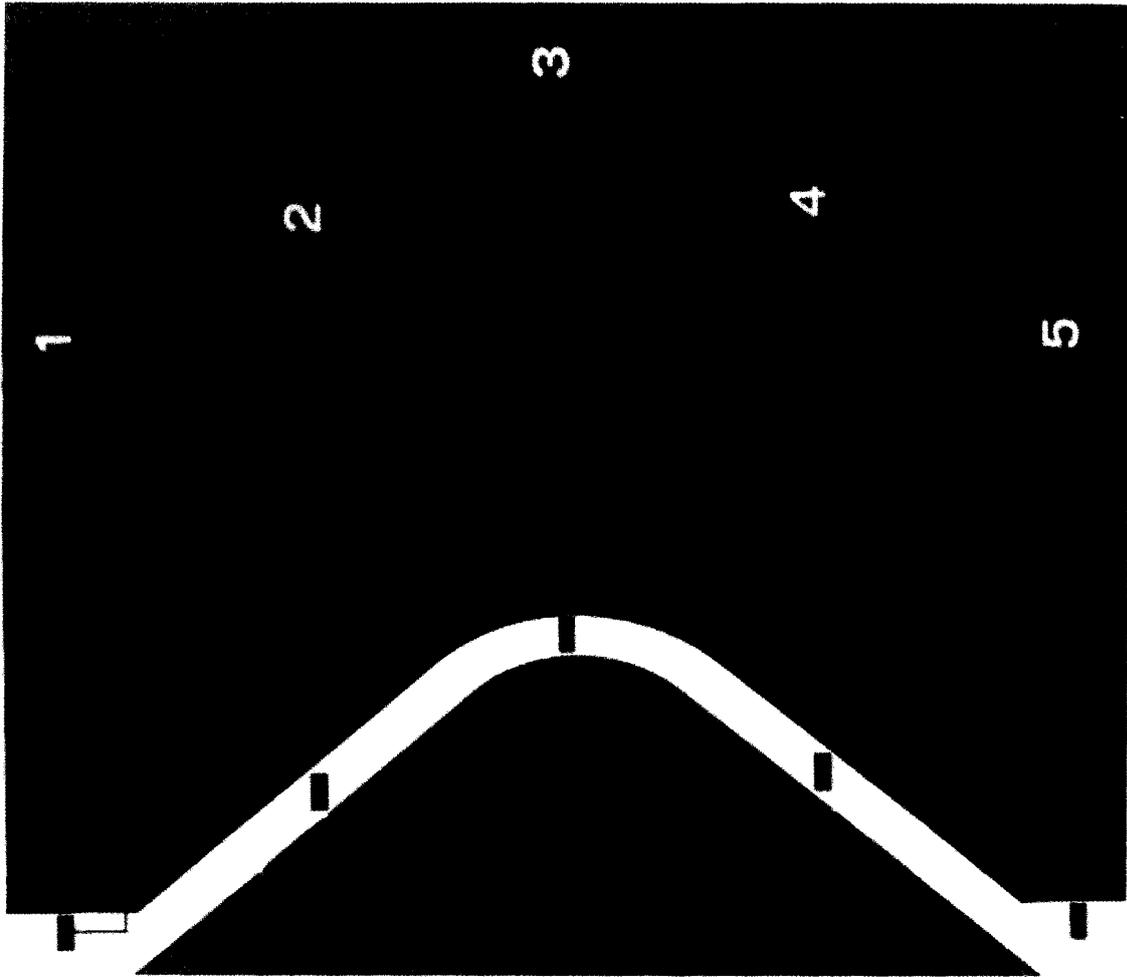


FIG 3b

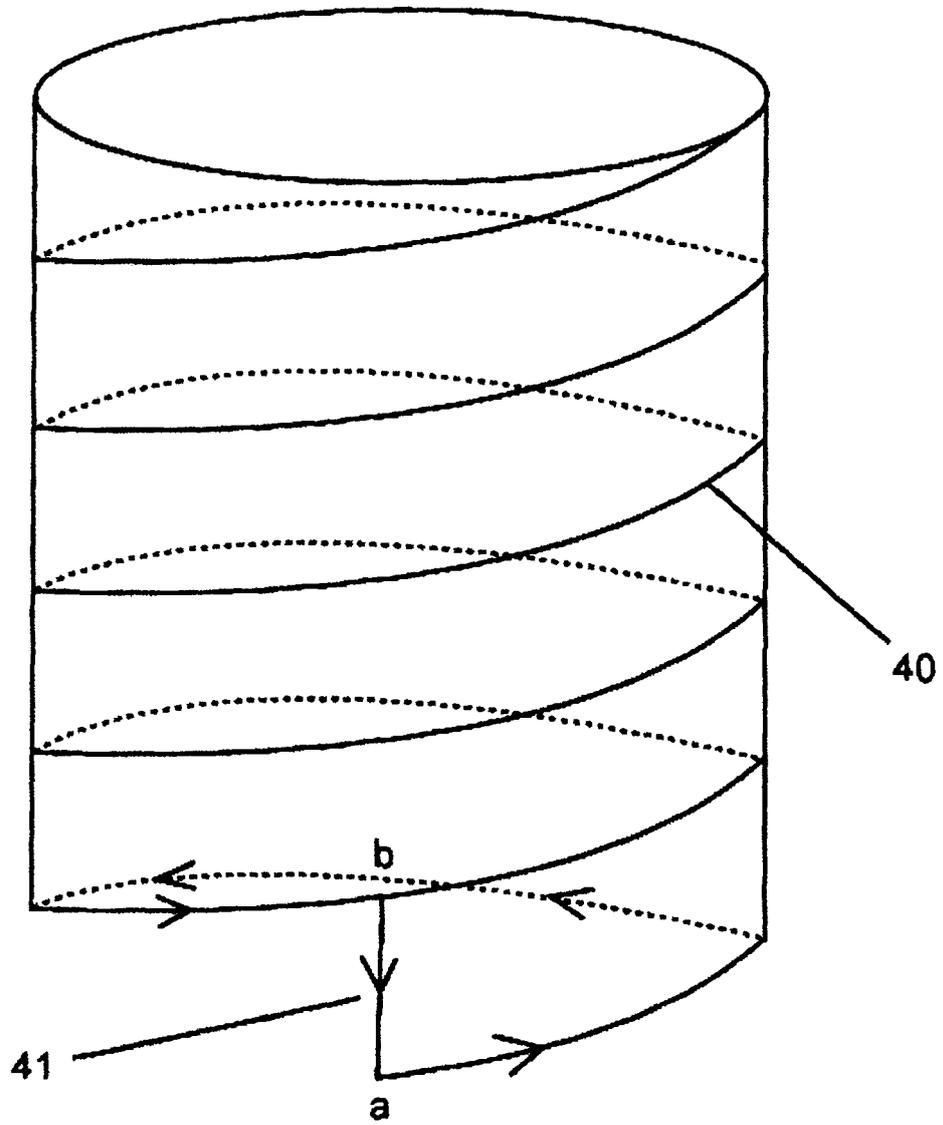


FIG 4

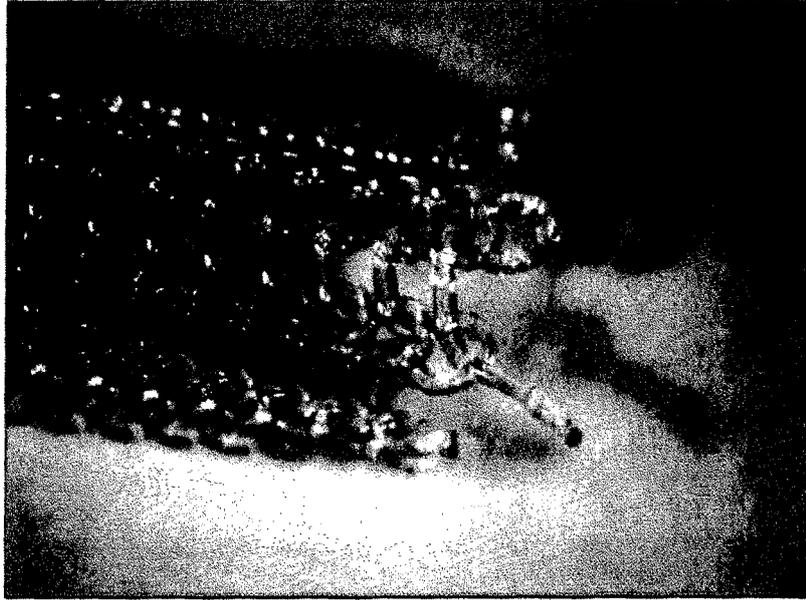


FIG 5

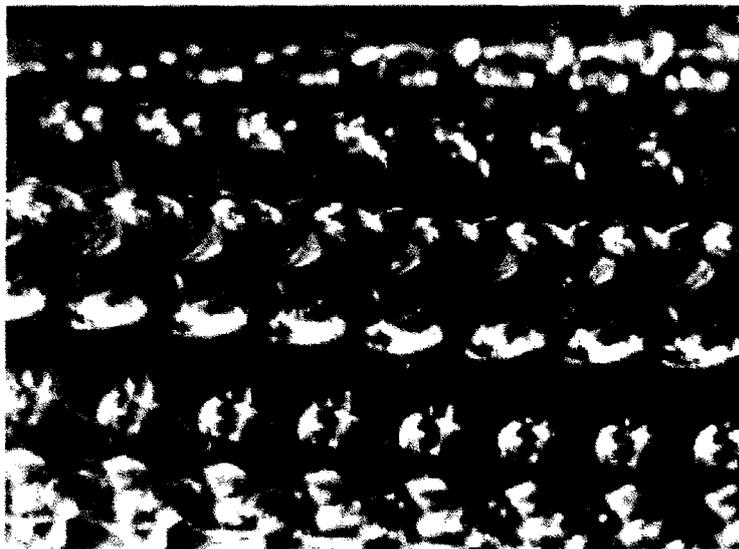


FIG 6

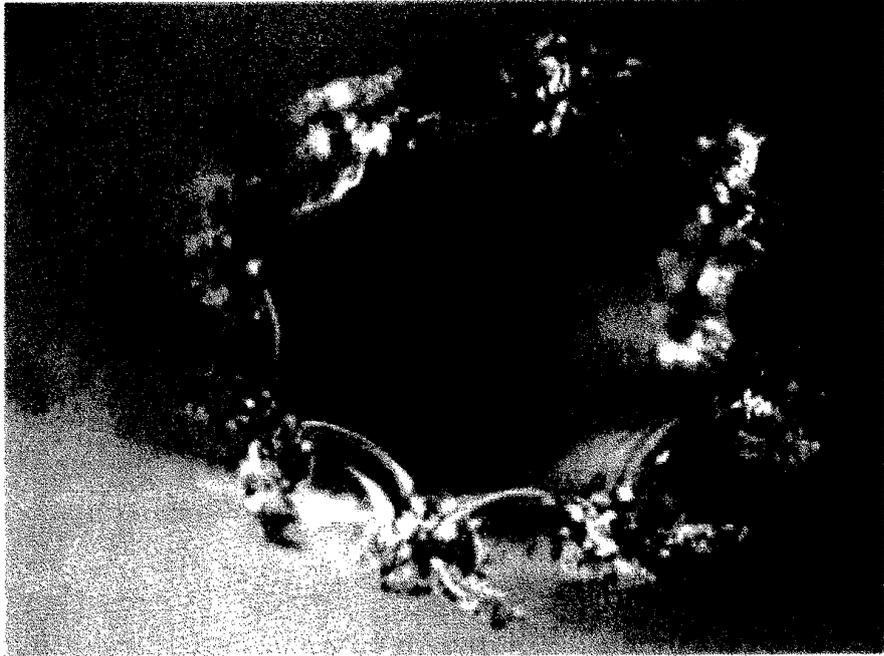


FIG 7

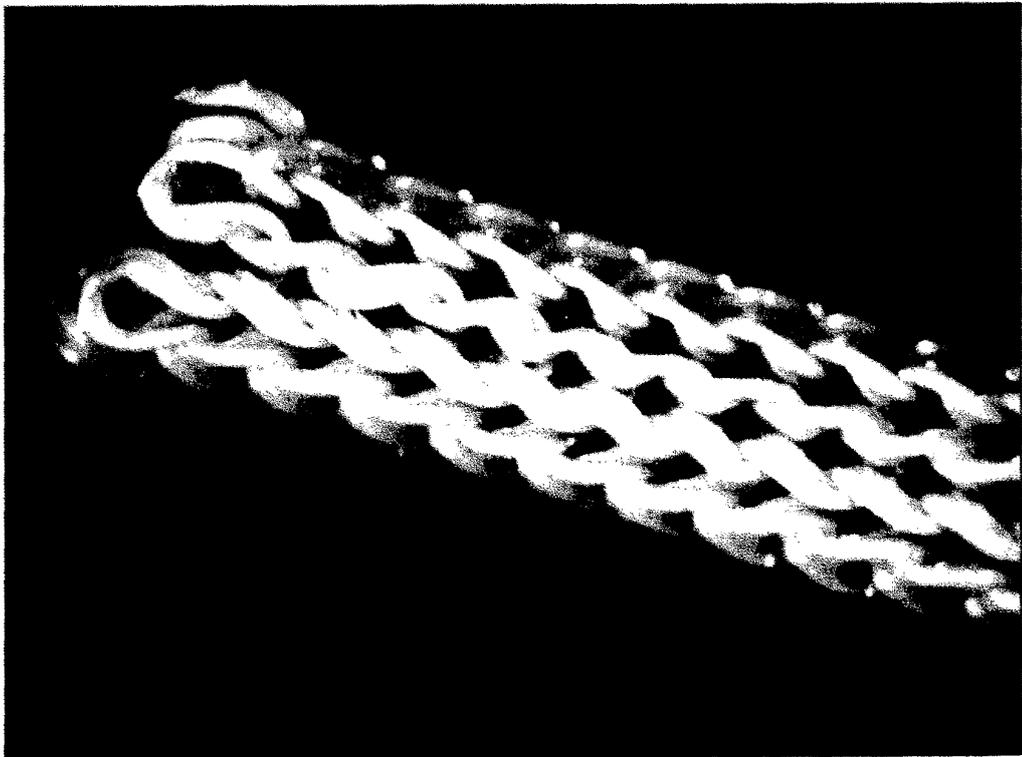


FIG 8

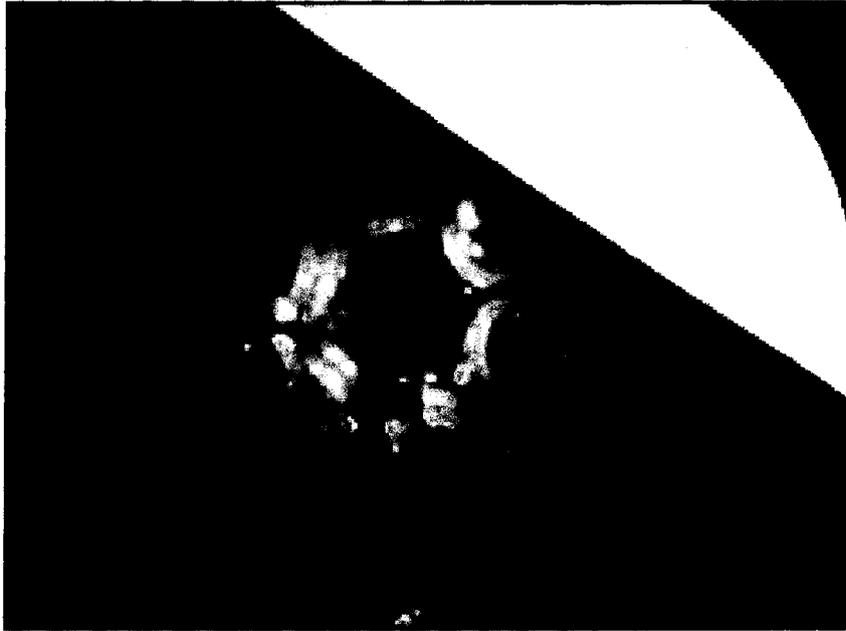


FIG 9

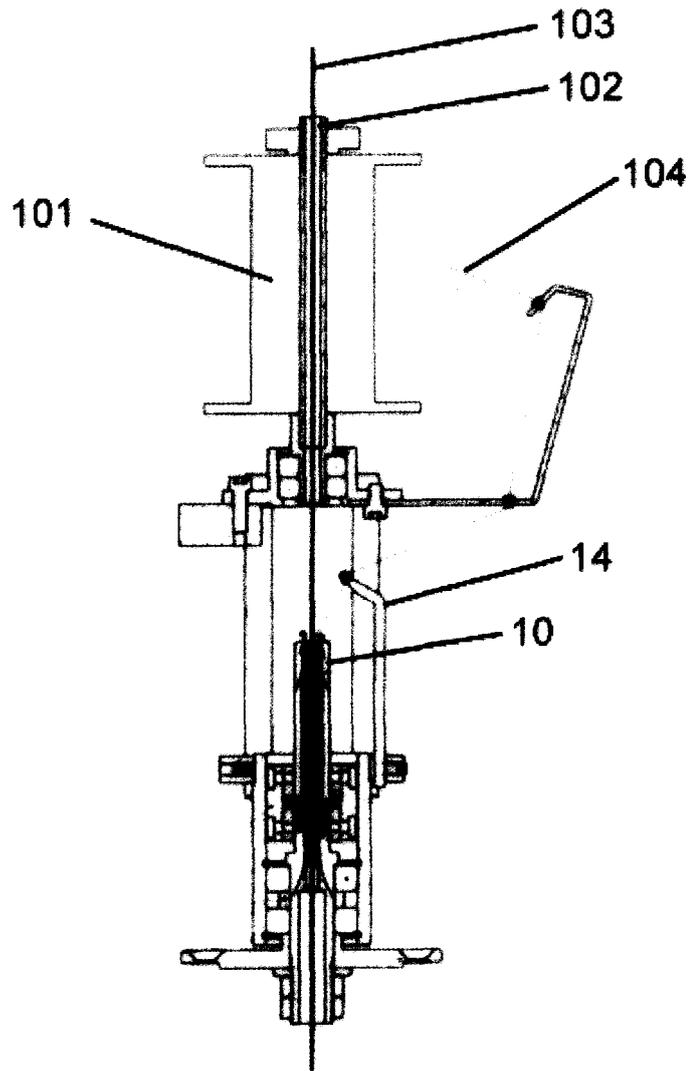


FIG 10

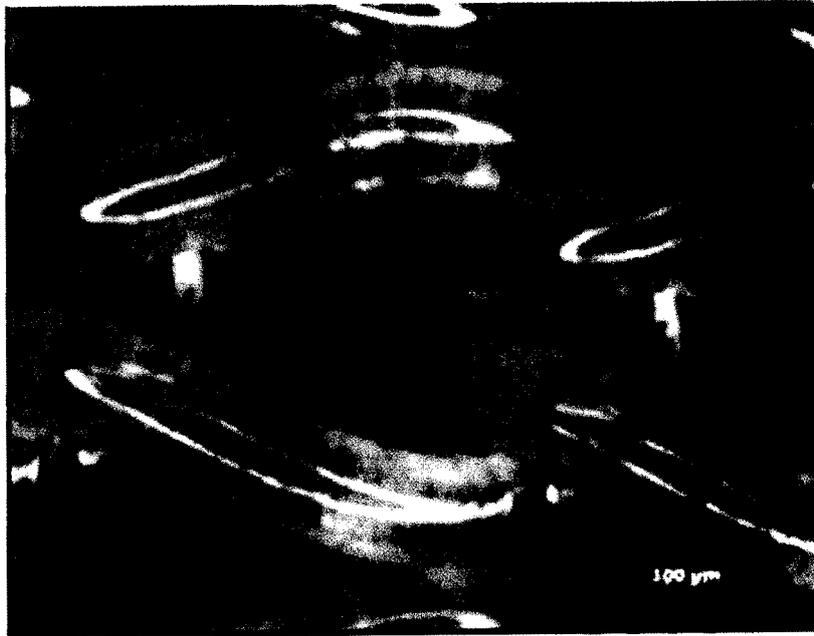


FIG 11



FIG 12

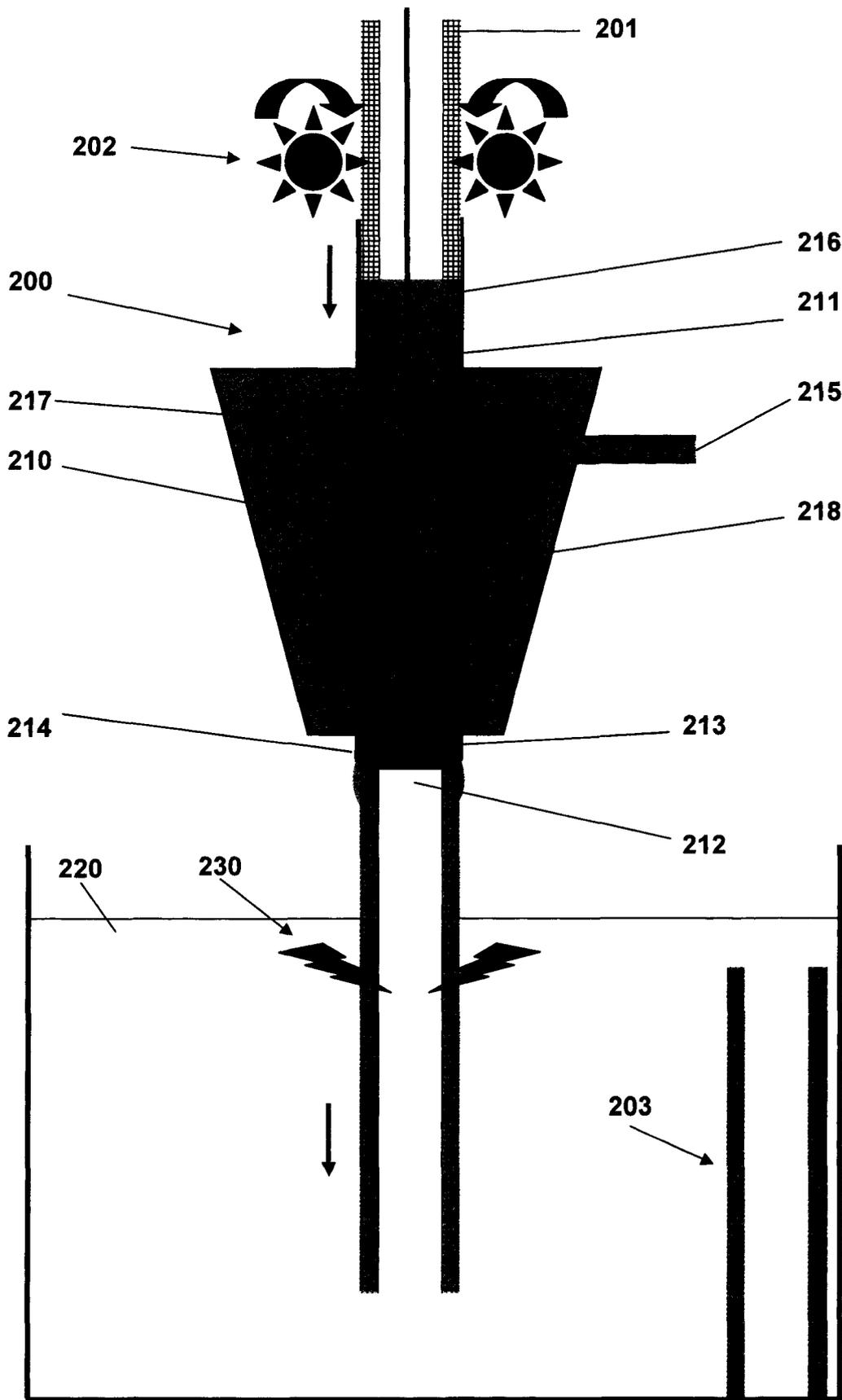


FIG 13

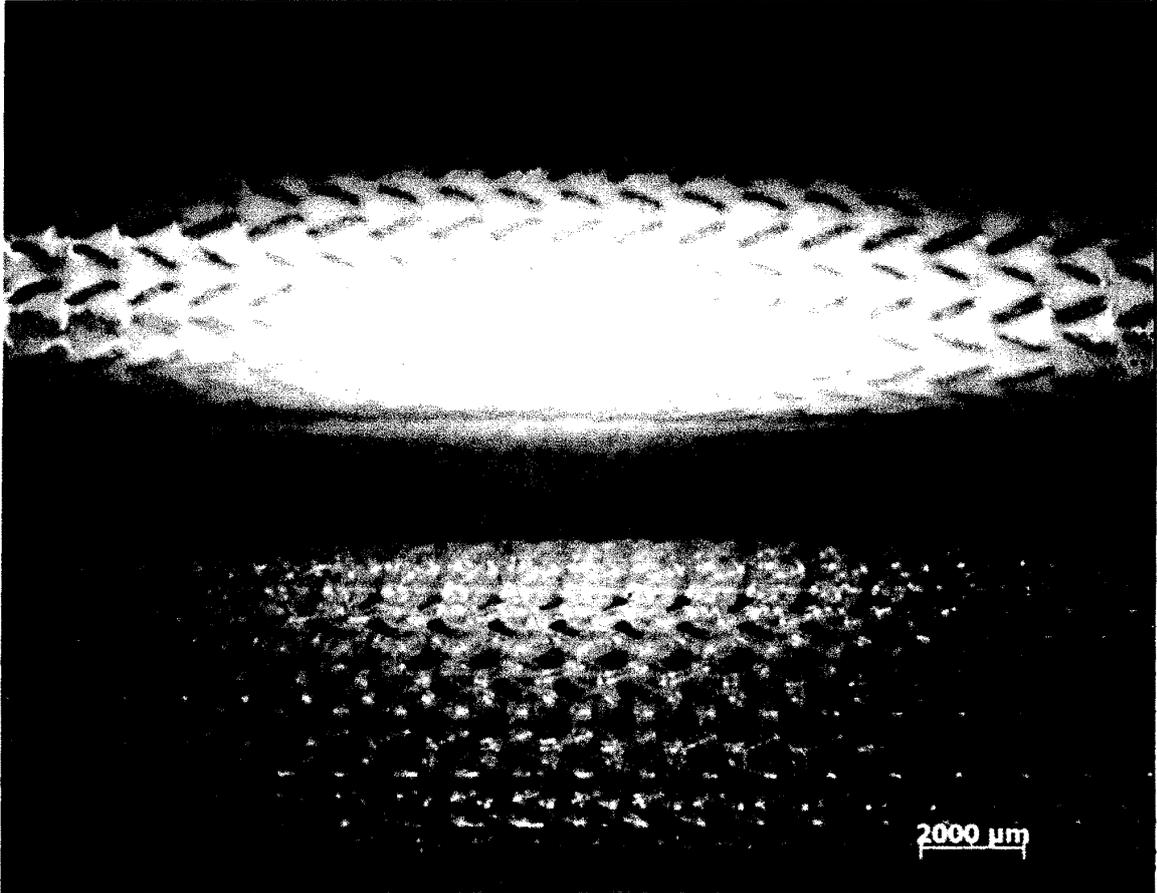


FIG 14

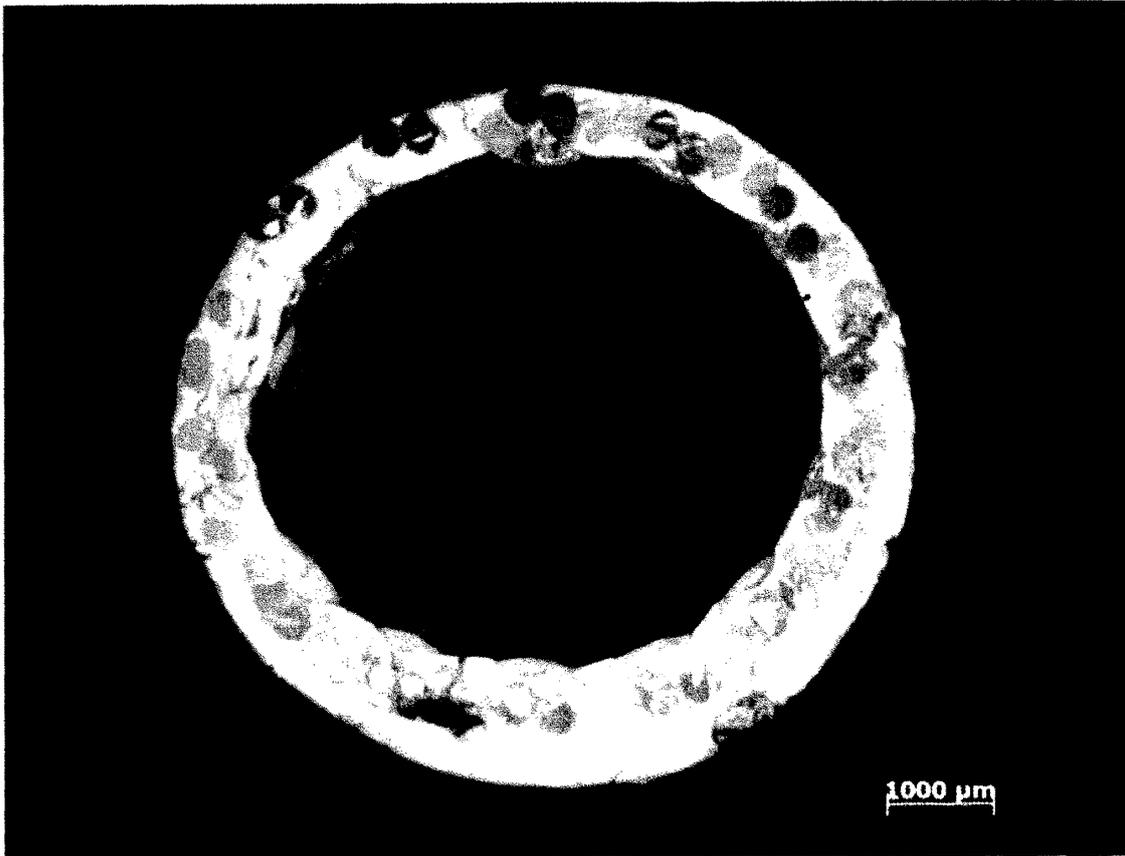
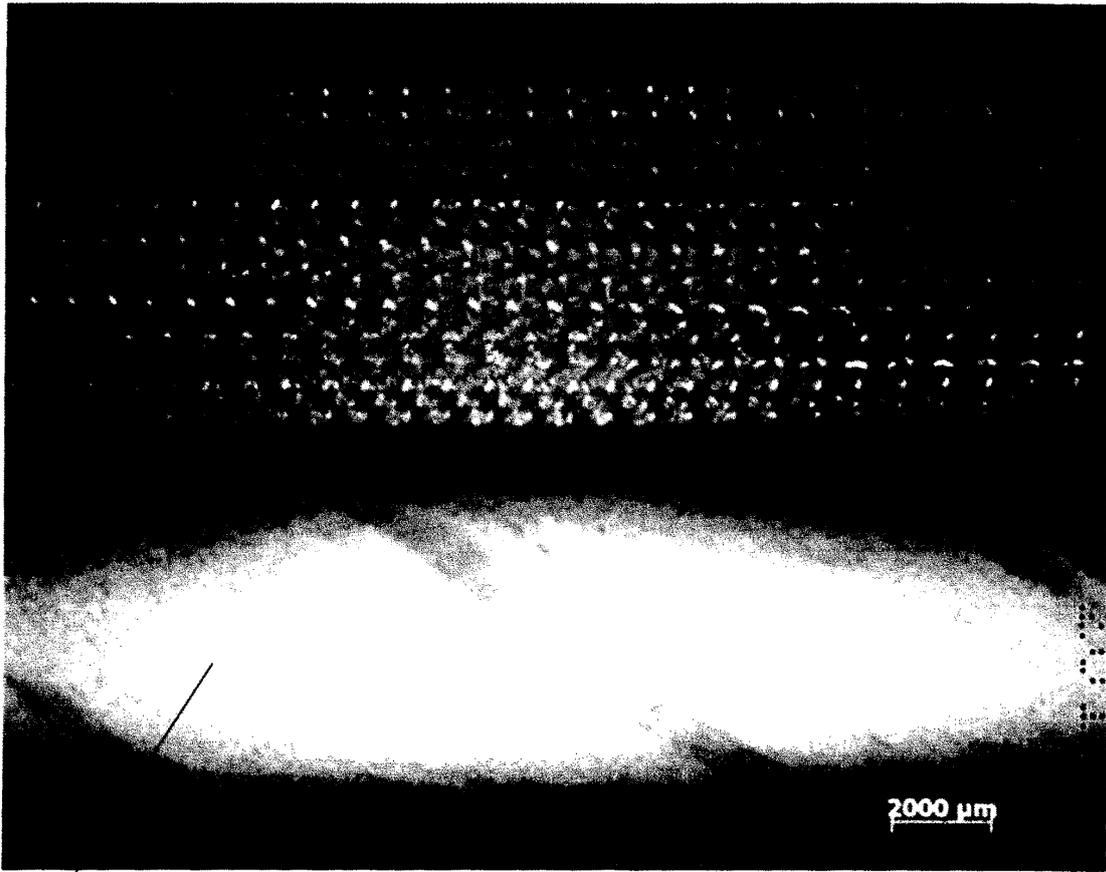


FIG 15



160

FIG 16