

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 251**

51 Int. Cl.:
B01D 71/34 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08171473 .5**
96 Fecha de presentación: **12.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2196254**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

54 Título: **MEMBRANA HIDRÓFOBA DE PVDF ESTABLE FRENTE AL OZONO, CON ELEVADA ESTABILIDAD MECÁNICA.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2012

73 Titular/es:
**MEMBRANA GMBH
OEHDER STRASSE 28
42289 WUPPERTAL, DE**

72 Inventor/es:
**Huang, Quan;
Bauer, Karl;
Duong, Phung y
Schuster, Oliver, Dr.**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 373 251 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

Membrana hidrófoba de PVDF estable frente al ozono, con elevada estabilidad mecánica

El invento se refiere a una membrana hidrófoba de fibras huecas a base de un homopolímero o copolímero de fluoruro de vinilideno, que tiene una pared con una superficie externa por su lado externo y una superficie interna por su lado interno, y con un cierto espesor de pared así como un lumen rodeado por el lado interno, poseyendo la pared de la membrana de fibras huecas una capa microporosa de apoyo con una estructura porosa a modo de esponja, de poros abiertos y que es isotrópica a lo largo del espesor de la pared, sin poros de dedos (poros papilares), que se extiende a lo largo de por lo menos un 90 % del espesor de la pared y cuyos poros tienen un diámetro medio de menos que 0,5 μm . El invento se refiere además a un procedimiento para la producción de tales membranas.

Para los procesos industriales más diversos, p.ej. los que están situados en el sector de la industria farmacéutica o de la industria de los semiconductores, se requiere un agua con un alto grado de pureza. Los requisitos planteados en cuanto a la calidad del agua se refieren en este caso no sólo a la pureza en lo que respecta p.ej. a componentes en forma de partículas o a sustancias disueltas, sino también en lo que respecta a unos gases disueltos en el agua, que, en una serie de usos, pueden conducir a repercusiones negativas. Ejemplos de tales gases disueltos son oxígeno, dióxido de carbono o amoníaco. Así, el oxígeno tiene un efecto oxidante que, por ejemplo, en el caso del agua para la alimentación de calderas o de circuitos cerrados de agua de refrigeración puede conducir a problemas de corrosión al entrar en contacto con aceros al carbono. Además de esto, la presencia de oxígeno puede acelerar el crecimiento de gérmenes. En el caso de la producción de un agua purísima, la presencia de dióxido de carbono puede conducir a la formación de ácido carbónico y, en el caso de la disociación del ácido carbónico, a un aumento de la conductividad del agua y a una carga p.ej. de instalaciones intercambiadoras de iones.

Con el fin de eliminar estos gases, se emplean en medida creciente unos contactadores de membranas, que contienen usualmente un haz de membranas huecas. Por regla general, en este caso se emplean membranas de fibras huecas a base de poliolefinas hidrófobas tales como p.ej. un polipropileno, un poli(4-metil-1-penteno) o un HDPE (polietileno de alta densidad). Tales membranas se describen, por ejemplo, en los documentos de patentes de los EE.UU. US-A-3 558 764, US-A-4 664 681 o US-A-6 497 752. En el caso de la desgasificación a través de contactadores de membranas, el agua que debe de ser desgasificada, circula por regla general a través del haz de membranas por la parte externa, es decir que inunda a las membranas de fibras huecas que están contenidas en el contactador de membranas, por su parte externa. Para la eliminación del gas, un gas de arrastre circula a través de las membranas de fibras huecas por la parte del lumen o se aplica un vacío por la parte del lumen. En particular, en este último caso, las membranas de fibras huecas son sometidas a unas cargas por compresión dignas de mención.

Junto a los usos para la desgasificación de líquidos tales como p.ej. agua, existen también numerosos usos, en los que unos líquidos son cargados con determinados gases, es decir son gasificados. Los principios en el caso de estos procesos de gasificación se asemejan de un modo inverso a los de la desgasificación.

En lo que respecta a muchos usos dentro del sector de la desgasificación o de la gasificación, son insuficientes las propiedades materiales de las membranas de fibras huecas a base de poliolefinas, empleadas hasta ahora. En particular, un punto débil de estas membranas del estado de la técnica es su deficiente estabilidad frente a agentes de oxidación tales como p.ej. ozono o cloro. Frecuentemente, tampoco es suficiente su estabilidad frente a los ácidos durante el uso.

Es conocido que unas membranas a base de un poli(fluoruro de vinilideno) poseen buenas estabilidades químicas y térmicas así como buenas propiedades mecánicas. Unas membranas a base de un poli(fluoruro de vinilideno) se divulgan por ejemplo en el documento de solicitud de patente europea EP-A-0 378 441. Las membranas del documento EP-A-0 378 441 tienen una estructura porosa reticular uniforme y tridimensional, en el interior de sus paredes están exentas de las denominadas macrocavidades (en inglés "macrovoids"), es decir que están exentas de poros con un diámetro de 10 μm o más, y en ambas de sus superficies tienen unos poros con un diámetro medio situado en el intervalo de desde 0,05 μm hasta menor que 5 μm . Las membranas del documento EP-A-0 378 441 están previstas para unos usos que se sitúan predominantemente en el sector de la microfiltración.

En el documento US-A-5 514 461 se describen unas membranas planas a base de un poli(fluoruro de vinilideno) con una estructura asimétrica y unos poros continuos. Los poros situados en los lados opuestos de una membrana tienen diferentes diámetros medios, que se diferencian por lo menos en el factor de 4. El diámetro máximo de poros, determinado por medio del método del punto de soplado, se sitúa en el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,01 y 10 μm , es decir que con estas membranas se cubren los sectores de la ultrafiltración y de la microfiltración.

El documento US-A-5 736 051 se refiere a unas membranas a base de un poli(fluoruro de vinilideno) sin capa externa de piel y con una estructura porosa isotrópica, es decir, con una estructura porosa que es esencialmente uniforme y simétrica a lo largo de toda la pared de la membrana. Las membranas del documento US-A-5 736 051 están previstas típicamente para unos usos dentro del sector de la ultrafiltración, y en particular p.ej. para la eliminación de virus a partir de líquidos. Ellas están provistas de un revestimiento superficial, con el fin de hacer hidrófila a la membrana y por consiguiente hacerla menos susceptible frente a una adsorción de proteínas.

En el documento EP-A-0 734 759 se divulgan unas membranas de fibras huecas a base de un poli(fluoruro de vinilideno) con una estructura reticular o fibrosa, en las que un gran número de hilos poliméricos están unidos entre sí en varios puntos a lo largo de cada uno de los hilos. La longitud de los hilos poliméricos es en este caso esencialmente más grande que su espesor. De manera preferida, los hilos poliméricos, en el caso de las membranas de fibras huecas del documento EP-A-0 734 759, están orientados en la dirección longitudinal de las membranas de fibras huecas. Como lo demuestran las fotografías tomadas con un microscopio electrónico de barrido, que se muestran en el documento EP-A-0 734 759, las membranas de fibras huecas tienen orificios en sus superficies. En lo que respecta a la estructura de las membranas, el documento EP-A-0 734 759 se deslinda con respecto de las membranas conocidas, que tienen una estructura a modo de esponja con poros en forma de celdillas, que están unidos entre sí a través de aberturas de paso. En el caso del procedimiento divulgado en el documento EP-A-0 734 759 para la producción de las membranas de fibras huecas se trata de un procedimiento con una separación de fases inducida térmicamente. La particularidad del procedimiento del documento EP-A-0 734 759 se sitúa en el hecho de que el hilo hueco conformado que abandona la boquilla para hilos huecos, es envuelto en primer lugar por su lado externo con un líquido de revestimiento, que tiene esencialmente la misma temperatura que los hilos huecos extrudidos. Después de haber pasado a través de un tramo de permanencia, el hilo hueco es enfriado en una zona de enfriamiento mediante un líquido de enfriamiento para la formación de la estructura de la membrana.

El documento EP-A-0 133 882 divulga asimismo un procedimiento para la producción, entre otras cosas, de membranas de fibras huecas a base de un poli(fluoruro de vinilideno) por medio de un proceso con una separación de fases inducida térmicamente. En el caso de este procedimiento, la solución de polímero, que sale de la boquilla para hilos huecos, para realizar el enfriamiento se conduce a través de un tubo arqueado en forma de U, que está lleno con un medio de enfriamiento, empleándose como medio de enfriamiento de manera preferida agua. En el primer ramal del tubo en forma de U se efectúa un enfriamiento, en unas condiciones en las que se mantiene lo más pequeña sea posible la sollicitación mecánica del hilo hueco que atraviesa el tubo en forma de U, y como resultado de ello, una separación de fases así como, a continuación, una solidificación por lo menos parcial de la fase rica en polímero. Después de una solidificación por lo menos parcial de la fase rica en polímero, el hilo hueco es desviado junto al extremo del primer ramal y conducido desde abajo hacia arriba a través del segundo ramal del tubo en forma de U. Las membranas de fibras huecas del documento EP-A-0 133 882 pueden poseer una estructura porosa isotrópica o también una estructura porosa anisótropa con un gradiente en la dirección desde la superficie hacia el interior de la membrana de fibras huecas, y tienen poros en cada una de sus superficies. Para las membranas a base de un poli(fluoruro de vinilideno), producidas de acuerdo con los Ejemplos del documento EP-A-0 133 882, se determinaron según el método del punto de soplado unos tamaños máximos de poros de 0,58 μm o respectivamente de 0,94 μm . Como usos para las membranas del documento EP-A-0 133 882 se mencionan la microfiltración de soluciones acuosas o de soluciones en disolventes orgánicos, y la destilación transmembranal para la concentración por evaporación de soluciones acuosas.

En el documento de solicitud de patente internacional WO-A-02/058828 se describen unas membranas asimétricas de fibras huecas, que pueden estar constituidas a base de un poli(fluoruro de vinilideno). Las membranas divulgadas en este documento poseen de manera preferida desde la superficie interna hacia la superficie externa una estructura crecientemente asimétrica a través de la pared de una membrana. La superficie interna tiene una estructura de poros gruesos y la superficie externa tiene asimismo una estructura porosa, siendo los poros en la superficie interna más grandes que los poros en la superficie externa.

El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A-2004/0135274 se refiere a unas membranas a base de homopolímeros o copolímeros de fluoruro de vinilideno, que asimismo habían sido producidas mediante un procedimiento con una separación de fases inducida térmicamente. Las membranas del documento US-A-2004/0135274 tienen una estructura reticular isotrópica con ramificaciones tridimensionales en direcciones espaciales arbitrarias, y se solicitan unas membranas, que tengan superficies porosas. Correspondientemente a las explicaciones dadas en el documento US-A-2004/0135274, esta estructura se diferencia tanto de las estructuras de unas membranas, que se habían producido según el denominado procedimiento de hilatura en húmedo, es decir según unos procedimientos, en los que la separación de fases es provocada solamente por inmersión de la solución del polímero en un agente no disolvente, así como también de unas estructuras reticulares en forma de partículas o de unas estructuras celulares. En una forma de realización, en el caso de las membranas del documento US-A-2004/0135274 se trata de unas membranas de fibras huecas, en cuya producción es ventajoso el enfriamiento mediante contacto directo con un medio de enfriamiento líquido. En este caso, de manera preferida, el disolvente empleado para la producción de la solución de polímero se utiliza también como medio de enfriamiento. En los casos en los que el medio de enfriamiento tenga una pequeña afinidad para el homopolímero o copolímero de fluoruro de vinilideno, la superficie de la membrana resultante tiene una estructura similar a una piel o una estructura que se compone de un material en forma de partículas. Esto ocurre, de acuerdo con las explicaciones del documento US-A-2004/0135274, en el caso de unos agentes disolventes muy buenos para el homopolímero o copolímero de fluoruro de vinilideno, o en el caso de agua, etilenglicol o decalina. En estos casos, se pueden conseguir las deseadas superficies de poros abiertos mediante un uso de estiramiento. En las correspondientes figuras, las superficies tienen una estructura en forma de partículas o respectivamente esferolítica.

Si bien las membranas a base de un poli(fluoruro de vinilideno) que se describen en el estado de la técnica, tienen una alta estabilidad química y térmica, es decir unas propiedades, que también son deseables para unos usos en el sector de la desgasificación o de la gasificación, ellas, debido a su estructura porosa, no son empleables para usos

en el sector de la desgasificación o de la gasificación.

Por lo tanto, subsiste una necesidad de membranas de fibras huecas para realizar la desgasificación o respectivamente la gasificación, que tengan una alta estabilidad frente a la oxidación y/o una alta estabilidad química, y que tengan simultáneamente una alta capacidad de aguante mecánico así como una buena estabilidad térmica.

Por lo tanto, una misión del presente invento consiste en poner a disposición una membrana de fibras huecas que sea adecuada para realizar la desgasificación o respectivamente la gasificación, con unas propiedades mejoradas frente a las de las membranas de fibras huecas del estado de la técnica. Además de esto, una misión del presente invento consiste en poner a disposición un procedimiento para la producción de tales membranas mejoradas.

El problema planteado por esta misión se resuelve, por una parte, mediante una membrana hidrófoba íntegramente asimétrica de fibras huecas, constituida a base de un homopolímero o copolímero de fluoruro de vinilideno, que tiene una pared con una superficie externa por su lado externo, una superficie interna por su lado interno, y un cierto espesor de pared así como un lumen rodeado por el lado interno, poseyendo la pared de la membrana de fibras huecas una capa microporosa de apoyo con una estructura porosa a modo de una esponja, de poros abiertos y esencialmente isótropa a lo largo del espesor de la pared, sin poros de dedos, y extendiéndose la capa de apoyo a lo largo de por lo menos un 90 % del espesor de la pared y teniendo unos poros con un diámetro medio menor que 0,5 μm , estando caracterizada la membrana de fibras huecas porque ella posee en la pared colindante con la capa de apoyo, junto a su superficie externa, una capa de separación con un espesor situado en el intervalo de 0,01 a 5 μm , y una estructura más densa en comparación con la de la capa de apoyo, y la superficie externa tiene, en el caso de una investigación con un microscopio electrónico de barrido con un aumento de 5.000 veces, una estructura homogénea y uniforme, sin poros, y porque ella tiene una porosidad situada en el intervalo de 40 a 80 % en volumen, un espesor de pared situado en el intervalo de 25 a 100 μm , un diámetro del lumen de 100 a 500 μm así como una permeabilidad para el nitrógeno de por lo menos 25 $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$ y un alargamiento de rotura de por lo menos 250 %.

En el sentido del presente invento, por el concepto de "una membrana íntegramente asimétrica" se entiende una membrana, en la que la capa de separación y la capa de apoyo se componen del mismo material así como se habían formado en común directamente al realizar la producción de la membrana, con lo que ambas capas están unidas una con otra como una unidad integral. En la transición desde la capa de separación a la capa de apoyo tiene lugar solamente una modificación en lo que respecta a la estructura de la membrana. Un contraste con esto lo constituyen por ejemplo, las membranas de materiales compuestos, que tienen una estructura de múltiples capas, por el hecho de que sobre una capa de apoyo o membrana de apoyo porosa, frecuentemente microporosa, en una etapa separada de procedimiento, se aplica una capa densa como capa de separación. Esto tiene la consecuencia de que los materiales, que constituyen la capa de apoyo y la capa de separación, en el caso de las membranas de materiales compuestos tienen también diferentes propiedades.

La estructura especial de las membranas de fibras huecas conformes al invento, en particular su capa microporosa de apoyo con una estructura porosa a modo de esponja, de poros abiertos e isótropa a lo largo del espesor de la pared, sin poros de dedos, que se extiende a lo largo de por lo menos un 90 % del espesor de la pared, y cuyos poros tienen un diámetro medio de menos que 0,5 μm , así como la estructura homogénea, uniforme y lisa de la superficie externa, son causantes de una alta capacidad de aguante y de unas buenas propiedades mecánicas de las membranas en el uso. Con esta estructura, las membranas conformes al invento se diferencian de unas membranas con una estructura asimétrica, en la que el tamaño de los poros también se modifica dentro de la capa de apoyo, y también de unas membranas, cuyas superficies y/o cuya estructura de apoyo tienen una estructura en forma de partículas o respectivamente esferulítica. Estas membranas del estado de la técnica, debido a su estructura de otro tipo tienen frecuentemente sólo unas insuficientes propiedades mecánicas.

La estructura isótropa, homogénea, de la capa de apoyo de las membranas de fibras huecas conformes al invento, da lugar, en el caso de una sollicitación mecánica, a una distribución homogénea de las cargas a lo largo de la pared de la membrana, lo que conduce a unas altas estabilidades frente a la compresión, unas altas resistencias a la rotura y unos altos alargamientos de rotura. En lo que respecta a las propiedades mecánicas, es importante al mismo tiempo que el tamaño de los poros en la capa de apoyo permanezca en la región indicada. En particular, la estructura de apoyo no debe de tener poros de dedos, que también son designados en muchos casos como cavernas o "macrovoids", y que pueden tener un tamaño de hasta varios μm , sino unos poros, cuyo diámetro medio ha de ser menor que 0,5 μm , de tal manera que la capa de apoyo es por lo tanto de poros relativamente finos. De manera preferida, el diámetro medio de los poros en la capa de apoyo es menor que 0,1 μm .

La estructura porosa en la capa de apoyo es conforme al invento en lo esencial isótropa. Por este concepto se debe de entender, por una parte, que el diámetro medio de los poros en la capa de apoyo, visto a lo largo del espesor de la pared, es esencialmente constante en el caso de una investigación con un microscopio electrónico de barrido con un aumento de 5.000 veces. Expresado de otra manera, la zona de la estructura isótropa de apoyo se ha de considerar como una zona, en la que se presentan unos canales de circulación con unos diámetros esencialmente constantes a lo largo del espesor de la pared. Naturalmente, se debe de tomar en cuenta que el tamaño actual real de los poros en la estructura isótropa de apoyo varía algo, es decir que tiene en cierta medida una distribución de

tamaños de poros como la que es válida para cualquier estructura de membrana, también cuando la estructura en la investigación con un microscopio electrónico de barrido aparezca como isótropa. Dentro del marco del presente invento, por lo tanto, como un diámetro medio de poros esencialmente constante se entiende uno que ya no se modifique en más que +/- 50 % en la extensión de la capa de apoyo a través de la membrana.

5 Por otra parte, por el concepto de "una estructura porosa esencialmente isótropa" se ha de entender que, si bien los poros individuales pueden poseer también una forma irregular o alargada, de un modo promediado a lo largo de todos los poros estos poros tienen una extensión esencialmente igual en todas las direcciones espaciales, estando incluidas unas desviaciones entre las extensiones en las direcciones espaciales individuales de hasta un 20 %. En este caso, las membranas conformes al invento tienen una estructura a modo de celdillas, que permiten reconocer
10 unos poros con una forma parcialmente esférica y elipsoidal rodeados por unas paredes porosas, los cuales están en unión entre ellos a través de unos orificios en su pared. La presente estructura se diferencia por consiguiente, por ejemplo, con respecto de las estructuras reticulares con ramificaciones tridimensionales, orientadas de un modo arbitrario en las direcciones espaciales, tales como las que tienen p.ej. las membranas microporosas del documento
15 US-A-2004/0135274 o del documento EP-A-0 734 759, a cuyas divulgaciones tocantes a esto se hace referencia expresa por la presente. Por el otro lado, la estructura porosa de las membranas del presente invento se diferencia de las estructuras en forma de partículas o esferulíticas, en las que la estructura polimérica de la membrana está constituida por unas partículas esféricas o esferulíticas, que puedan estar unidas entre ellas a través de puentes a modo de fibrillas. Unas membranas con tales estructuras se describen p.ej. en el documento EP-A-1 230 970 o en el
20 documento WO-A-93/22034, o se divulgan en el documento US-A-2004/0135274 en la Figura 6, a cuya divulgación tocante a esto se hace referencia expresa por la presente.

Conforme al invento, la porosidad de las membranas hidrófobas de fibras huecas está situada en el intervalo de 40 a 80 % en volumen. Unas porosidades situadas por encima de 80 % en volumen repercuten desventajosamente sobre las propiedades mecánicas de las membranas. En particular, en el caso de unas porosidades más altas, se llega a una fuerte disminución de las estabildades frente a la compresión de las membranas de fibras huecas. Unas
25 porosidades situadas por debajo de 40 % en volumen conducen a una disminución manifiesta de las permeabilidades de las membranas, que ya no se puede contrarrestar por medio de una reducción del espesor de la capa de separación. Se prefieren unas membranas de fibras huecas con una porosidad situada en el intervalo de 45 a 60 % en volumen.

Tal como se ha expuesto con anterioridad, las membranas de fibras huecas conformes al invento tienen, debido a su
30 estructura especial, una alta capacidad de aguante y unas buenas propiedades mecánicas. De manera preferida, las membranas conformes al invento tienen una resistencia a la rotura, determinada en el ensayo de tracción, de por lo menos 15 N/mm², y de manera especialmente preferida de por lo menos 19 N/mm². En una forma de realización asimismo preferida, las membranas de fibras huecas conformes al invento tienen un alargamiento de rotura de 250 a 600 % y de manera especialmente preferida un alargamiento de rotura de 300 a 500 %.

Mientras que, en el caso de unos espesores demasiado pequeños de la capa de separación, el peligro de que
35 resulten sitios defectuosos se vuelve demasiado grande, por otra parte, en el caso de unos espesores demasiado grandes de la capa de separación, las tasas de transferencia y las permeabilidades al realizar la desgasificación o respectivamente la gasificación son demasiado pequeñas. De manera preferida, por lo tanto, el espesor de la capa de separación se sitúa entre 0,01 µm y 5 µm, y de manera especialmente preferida entre 0,1 µm y 2 µm. Son apropiadas sobresalientemente unas membranas conformes al invento con un espesor de la capa de separación que está situado entre 0,1 µm y 0,6 µm. El espesor de la capa de separación se puede determinar para las membranas conformes al invento de un modo sencillo por medición de la capa con ayuda de unas imágenes de roturas establecidas mediante un microscopio electrónico de barrido o con ayuda de unas caracterizaciones de cortes ultrafinos realizadas mediante microscopía de transmisión de electrones.
40

La estructura homogénea e isótropa de la capa de apoyo con una estructura microporosa de los poros en unión con una capa de separación, cuyo espesor se sitúa en la región solicitada conforme al invento, es decisiva para conseguir unas permeabilidades suficientemente altas para gases en el uso de la membrana conforme al invento en el caso de la gasificación y la desgasificación de líquidos. Las membranas de fibras huecas conformes al invento poseen por lo tanto una permeabilidad para el nitrógeno de por lo menos 25 ml/(cm²·min·bar). De manera preferida,
50 la permeabilidad para el nitrógeno es de por lo menos 40 ml/(cm²·min·bar).

Tal como se ha expuesto, en el caso de las membranas conformes al invento, junto a su lado externo se encuentra una capa de separación con una estructura más densa en comparación con la de la capa de apoyo. Su superficie externa tiene en el caso de una investigación con un microscopio electrónico de barrido con un aumento de 5.000 veces, una estructura homogénea y uniforme, y con este aumento no se pueden reconocer poros de ningún tipo. Por
55 el concepto de "una estructura homogénea y uniforme de la superficie" dentro del marco del presente invento se entiende una superficie, en la que no se puede reconocer ninguna macroestructura con unos elementos estructurales tales como p.ej. esferulitos, partículas o elementos en forma de agujas o respectivamente de fibrillas o con unos elementos estructurales reticulares, tales como los que aparecen en el caso de unas membranas, que también son de poros abiertos junto a sus superficies. Tales membranas, que tienen elementos estructurales junto a sus superficies, se divulgan p.ej. en el documento WO-A-93/22034. La superficie externa de las membranas de
60 fibras huecas conformes al invento aparece por el contrario como lisa. De manera preferida, ella tiene un valor medio

de la asperezas R_a , determinado en unas secciones de detalle con un tamaño de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de la superficie de la membrana mediante microscopía de fuerza atómica (en inglés "Atomic Force Microscopy"), de menos que 100 nm , y de manera especialmente preferida de menos que 60 nm .

5 En lo que respecta en particular a los usos en los sectores de la gasificación y la desgasificación de líquidos, las membranas de fibras huecas conformes al invento tienen de manera preferida un espesor de pared situado en el intervalo de 35 a $75 \mu\text{m}$. Asimismo, se prefieren unas membranas de fibras huecas, cuyo diámetro del lumen se sitúa en el intervalo de 150 a $350 \mu\text{m}$. Tales membranas de fibras huecas conformes al invento muestran una relación especialmente equilibrada en lo que respecta, por una parte, a las permeabilidades y, por otra parte, a las propiedades mecánicas.

10 Las membranas de fibras huecas conformes al invento se pueden producir mediante un procedimiento, en el que la formación de la membrana se efectúa a través de un proceso de separación de fases inducido térmicamente.

El problema planteado por la misión es resuelto por lo demás mediante un procedimiento para la producción de una tal membrana hidrófoba de fibras huecas a base de un homopolímero o copolímero de fluoruro de vinilideno, abarcando el procedimiento por lo menos las siguientes etapas:

15 a) preparación de una solución homogénea de 20 - 60% en peso de un componente polimérico a base de por lo menos un homopolímero o copolímero de fluoruro de vinilideno, en 80 - 40% en peso de un sistema de disolventes, teniendo la solución constituida a base del componente polimérico y del sistema de disolventes, al realizar el enfriamiento, una temperatura crítica de disgregación y una temperatura de solidificación, y presentando un vacío de mezcla por debajo de la temperatura crítica de disgregación
20 en el estado de agregación líquido,

b) conformación de la solución para dar una fibra hueca, con una superficie externa por su lado externo y con una superficie interna por su lado interno, en una boquilla para fibras huecas, que tiene una temperatura de la herramienta situada por encima de la temperatura crítica de disgregación,

25 c) enfriamiento de la fibra hueca mediante un medio de enfriamiento, que es atemperado a una temperatura de enfriamiento situada por debajo de la temperatura de solidificación, con una velocidad tal que tenga lugar una separación de fases líquida-líquida sin equilibrio termodinámico en una fase rica en polímero y en una fase pobre en polímero, y a continuación, al quedarse por debajo de la temperatura de solidificación, tenga lugar una solidificación de la fase rica en polímero,

d) eventualmente una eliminación del sistema de disolventes desde la fibra hueca,

30 estando caracterizado el procedimiento

- porque el sistema de disolventes contiene un compuesto A y un compuesto B, que son líquidos a la temperatura de disolución, y son miscibles uno con otro de manera homogénea, y escogiéndose como el compuesto A un agente disolvente para el componente polimérico, y siendo el compuesto B un agente no disolvente para el componente polimérico,

35 - porque la fibra hueca, para realizar el enfriamiento, se pone en contacto con su superficie externa con un medio líquido de enfriamiento, que no reacciona químicamente con el componente polimérico, y que es un fuerte agente no disolvente para el componente polimérico, en el que la temperatura de disgregación de un sistema, que se compone de 30% en peso del componente polimérico, de 40% en peso del compuesto A que se emplea como agente disolvente, y de 30% en peso del medio de enfriamiento, se sitúa por lo
40 menos en un 25% , referido a la temperatura de solidificación, por encima de la temperatura de solidificación de este sistema y

- porque el medio de enfriamiento contiene el compuesto B.

45 Sorprendentemente, se ha puesto de manifiesto que en el caso del respeto de estas condiciones de procedimiento, se obtienen unas membranas de fibras huecas íntegramente asimétricas, a base de un homopolímero o copolímero de fluoruro de vinilideno, que poseen una capa microporosa de apoyo y, colindando con la capa de apoyo y cubriendo a ésta por su lado externo, poseen una capa de separación, teniendo la superficie externa de la membrana de fibras huecas una estructura homogénea, uniforme y sin poros. En este contexto, se ha puesto de manifiesto que, en particular la elección del medio de enfriamiento, tiene una influencia sobre la formación de la estructura de la membrana y en medida especial sobre la formación de la estructura superficial.

50 El procedimiento conforme al invento se basa en un proceso de separación de fases inducido térmicamente con una separación de fases líquida-líquida. Conforme al invento, el componente polimérico y el sistema de disolventes, que contiene los compuestos A y B, forman un sistema binario, que en el estado de agregación líquido tiene una región, en la que el sistema se presenta como una solución homogénea, y una región, en la que éste posee un vacío de mezcla. Si un tal sistema es enfriado desde la región, en la que él se presenta como una solución homogénea,
55 hasta por debajo de la temperatura crítica de disgregación o de separación de fases, entonces aparece en primer

lugar una disgregación o respectivamente una separación de fases líquida-líquida en dos fases líquidas, a saber, en una fase rica en polímero y una fase pobre en polímero. En el caso de un enfriamiento adicional hasta por debajo de la temperatura de solidificación, la fase rica en polímero se solidifica para dar la estructura tridimensional de la membrana. Dentro del marco del presente invento, la temperatura de solidificación del sistema a base del componente polimérico y de los compuestos A y B se sitúa de manera preferida por encima de 50°C y de manera especialmente preferida por encima de 100°C. Si la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente alta para que la separación de fases líquida-líquida no se pueda efectuar en condiciones de equilibrio termodinámico sino en condiciones sin equilibrio termodinámico, pero, por otra parte, a pesar de todo ella es relativamente lenta, la separación de fases líquida-líquida se efectúa de un modo casi simultáneo con la formación de un gran número de gotitas de líquido, que tienen esencialmente el mismo tamaño. La estructura polimérica resultante tiene entonces una microestructura a modo de esponja, en forma de celdillas y de poros abiertos. La diversa formación de tales estructuras microporosas a modo de esponjas, a través de unos procesos con una separación de fases líquida-líquida inducida térmicamente se describe detalladamente en el documento de solicitud de patente alemana DE-A-27 37 745, a cuya divulgación se hace referencia expresa por la presente, y se expone p.ej. en la cita de R.E. Kesting: "Synthetic Polymeric Membranes" [Membranas poliméricas sintéticas], John Wiley & Sons, 1985, páginas 261-264.

Dentro del marco del presente invento, como polímeros que forman membranas se emplean unos homopolímeros de fluoruro de vinilideno o unos copolímeros de fluoruro de vinilideno. Como copolímeros de fluoruro de vinilideno entran en cuestión unos copolímeros de fluoruro de vinilideno con por lo menos otro componente adicional, que se escoge entre el conjunto que se compone de los tetrafluoruros de etileno, los hexafluoruros de propileno, los trifluoruros de etileno, los trifluoruro-cloruros de etileno, fluoruro de vinilo y etileno. También se pueden emplear unas mezclas de dos o más de los homopolímeros y/o copolímeros de fluoruro de vinilideno. De manera preferida, en el marco del presente invento se emplean homopolímeros de fluoruro de vinilideno, De manera preferida, los homopolímeros de fluoruro de vinilideno o copolímeros de fluoruro de vinilideno tienen un peso molecular medio ponderado M_w , medido mediante cromatografía de penetrabilidad en gel, de por lo menos 1×10^5 Dalton. En los casos de unos pesos moleculares medios ponderados M_w menores que 1×10^5 Dalton, las soluciones preparadas con ellos, destinadas a la producción de las membranas de fibras huecas, tienen una viscosidad demasiado pequeña, y las membranas de fibras huecas producidas con ellas tienen unas propiedades mecánicas empeoradas. Se prefieren especialmente unos pesos moleculares medios ponderados M_w situados en el intervalo de $1,5 \times 10^5$ hasta 1×10^6 Dalton. En el caso de la utilización de mezclas de dos o más componentes de homopolímeros y/o copolímeros de fluoruro de vinilideno, éstos pueden tener también diferentes pesos moleculares. Siempre y cuando que sea necesario, los homopolímeros de fluoruro de vinilideno o copolímeros de fluoruro de vinilideno pueden contener también unos aditivos tales como p.ej. agentes antioxidantes, agentes absorbedores de rayos UV, agentes de deslizamiento o agentes de nucleación.

Las composiciones empleadas a base del componente polimérico, del compuesto A y del compuesto B, formando los compuestos A y B en común el sistema de disolventes, deben de ser transferibles en común a una única fase líquida homogénea y deben de tener tener una temperatura crítica de disgregación, por debajo de la cual aparece una separación de fases en dos fases líquidas. Ésta está situada, sin embargo, más alta que la temperatura de disgregación de una solución, que tiene las mismas proporciones del polímero, pero que como sistema de disolventes contiene solamente el compuesto A. En el caso de unos sistemas a base de un componente polimérico y del compuesto A con un vacío de mezcladura en el estado de agregación líquido, por lo tanto, mediante la adición del compuesto B se aumenta la temperatura crítica de disgregación. Mediante una adición del compuesto B se hace posible un control deliberado del tamaño de poros y del volumen de poros de las estructuras porosas obtenidas.

Como compuesto A se han de emplear los compuestos, que son disolventes para el componente polimérico y en los que este componente polimérico, al calentar hasta como máximo el punto de ebullición de este compuesto, se disuelve totalmente para dar una solución homogénea. Como compuesto B se escoge conforme al invento un compuesto tal que es un agente no disolvente para el componente polimérico. Por el concepto de "un agente no disolvente para el componente polimérico" se entiende en este contexto generalmente dentro del marco del presente invento un compuesto, que en una concentración de 1 % en peso en el agente no disolvente, al calentar hasta como máximo el punto de ebullición de este agente no disolvente, no disuelve al componente polimérico para formar un solución homogénea.

En este caso, el compuesto A puede ser mezclado adicionalmente con otros agentes disolventes adicionales. El compuesto B se puede emplear también en mezcla con otros agentes no disolventes adicionales. Como consecuencia de ello, dentro del marco del presente invento, por el concepto de "compuesto A" se entiende no sólo un compuesto individual, sino también una mezcla de diferentes disolventes, siempre y cuando que permanezca conservado el efecto global como disolvente. Asimismo, por el concepto de "compuesto B" se entiende también una mezcla de diferentes agentes no disolventes, siempre y cuando que permanezca conservado el efecto total como agente no disolvente.

Como compuesto A, es decir, como disolvente para el por lo menos un homopolímero o copolímero de fluoruro de vinilideno, se emplean de manera preferida triacetato de glicerol, diacetato de glicerol, acetato de 2-(2-butoxi)etilo, ftalato de dibutilo, el éster dietílico de ácido adípico, el éster dibutílico de ácido adípico, acetato de butil-diglicol, acetato de butil-glicol, diacetato de glicol, carbonato de propileno, butirólactona o ϵ -caprolactama, o

mezclas de los compuestos mencionados. Como compuesto A se emplea de manera especialmente preferida triacetato de glicerol o una mezcla de triacetato de glicerol y ϵ -caprolactama. Como compuesto B, es decir como agente no disolvente para el componente polimérico, son bien adecuados adipato de dioctilo, monoacetato de glicerol, glicerol, glicol, diglicol o aceite de ricino o mezclas de éstos. Se prefiere especialmente la utilización de adipato de dioctilo o aceite de ricino o mezclas de éstos.

La proporción del polímero, que es necesaria para la producción de la membrana, así como la relación del compuesto A al compuesto B en el sistema de disolventes, se puede determinar mediante el establecimiento de diagramas de fases por medio de ensayos sencillos. Tales diagramas de fases se pueden desarrollar según métodos conocidos, tales como los que han sido descritos p.ej. por C.A. Smolders, J.J. van Aartsen, A. Steenberg, Kolloid-Z. y Z. Polymere, 243 (1971), páginas 14-20. Por regla general, en el caso de un agente disolvente A preestablecido, la proporción del compuesto B, es decir del agente no disolvente, en la mezcla a base del componente polimérico, del compuesto A y del compuesto B, es dependiente de la fuerza (concentración) del agente no disolvente, es decir del compuesto B. De manera preferida, la proporción del compuesto B en el sistema de disolventes es de 1 a 45 % en peso.

Conforme al invento, la concentración del por lo menos un homopolímero o copolímero de fluoruro de vinilideno en la solución homogénea se sitúa en 20-60 % en peso y la concentración del sistema de disolventes se sitúa en 80-40 % en peso. En una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, la proporción del componente polimérico es de 30-50 % en peso y la proporción del sistema de disolventes, que se compone de los compuestos A y B, es de 70-50 % en peso. Eventualmente, al componente polimérico, a los compuestos A y B o también a la solución del polímero se les pueden añadir como aditivos otras sustancias tales como p.ej. agentes antioxidantes, agentes formadores de núcleos, materiales de carga, unos componentes para el mejoramiento de la biocompatibilidad, es decir de la compatibilidad con la sangre en el caso emplear la membrana en la oxigenación, p.ej. vitamina E, y otros similares.

Para la formación de las membranas de fibras huecas, la solución de polímero se extrude a través de la rendija anular de una boquilla para hilos huecos y se forma el hilo hueco. A través de la perforación central de la boquilla para hilos huecos, se añade dosificadamente un fluido, que actúa como un relleno interno, que da forma y estabiliza al lumen del hilo hueco o respectivamente a la membrana de fibras huecas. El hilo hueco extrudido, o respectivamente la membrana de fibras huecas resultante, tiene entonces una superficie orientada hacia el lumen, la superficie interna, y una superficie orientada de modo apartado del lumen, separada por la pared del hilo hueco o respectivamente por la membrana de fibras huecas con respecto de la superficie interna, que es la superficie externa.

Como relleno interno entran en cuestión unos líquidos tales como p.ej. glicerol o una mezcla 1:1 de adipato de dioctilo y aceite de ricino o también unos gases tales como p.ej. nitrógeno o aire. Como relleno interno se utiliza de manera preferida nitrógeno.

Conforme al invento, la fibra hueca, después de su conformación en la boquilla para fibras huecas, para realizar el enfriamiento es puesta en contacto por su superficie externa con un medio líquido de enfriamiento, que no reacciona químicamente con el componente polimérico, y que es un fuerte agente no disolvente para el componente polimérico, y que contiene el compuesto B, que también se había empleado para la preparación de la solución homogénea a base del componente polimérico y del sistema de disolventes. En este caso, dentro del marco del presente invento, el medio líquido de enfriamiento se puede clasificar como un fuerte agente no disolvente, cuando la temperatura de disgregación de un sistema, que se compone en un 30 % en peso del componente polimérico, en un 40 % en peso del compuesto A empleado como agente disolvente y en un 30 % en peso del medio de enfriamiento, está situada en por lo menos un 25 %, referido a la temperatura de solidificación, por encima de la temperatura de solidificación de este sistema.

En este caso, la temperatura de disgregación o de separación de fases se puede determinar de un modo sencillo, preparando en primer lugar una solución homogénea a base de 30 % en peso del componente polimérico en 40 % en peso del compuesto A empleado como agente disolvente y en 30 % en peso del medio líquido de enfriamiento, y esta solución se calienta entonces a una temperatura, que está situada aproximadamente 20°C por encima de la temperatura de disolución. La solución se mantiene entonces a esta temperatura durante aproximadamente 0,5 horas mediando agitación, con el fin de garantizar una suficiente homogeneidad. A continuación, la solución se enfría con una velocidad de enfriamiento de 1°C/min mediando agitación. Como temperatura de separación de fases se determina en este caso la temperatura, a la que se puede comprobar visualmente un enturbiamiento incipiente. En el caso de un enfriamiento adicional, a la temperatura de solidificación se presenta una consolidación de la fase rica en polímero.

Para la formación de la estructura solicitada para las membranas de fibras huecas conformes al invento, la intensidad de la propiedad no disolvente del medio de enfriamiento en relación con el componente polimérico tiene una importancia decisiva. Unos medios de enfriamiento, que cumplen la condición conforme a las reivindicaciones, y que constituyen, por lo tanto, en la terminología del presente invento, un fuerte agente no disolvente en relación con el componente polimérico, conducen a la estructura conforme al invento.

Los medios de enfriamiento, que ciertamente constituyen un agente no disolvente para el componente polimérico, pero que no cumplen la condición conforme a las reivindicaciones, es decir, para la que la temperatura de disgregación de un sistema, que se compone de 30 % en peso del componente polimérico, de 40 % en peso del compuesto A empleado como agente no disolvente y de 30 % en peso del medio de enfriamiento, está situada en menos que un 25 %, referido a la temperatura de solidificación, por encima de la temperatura de solidificación de este sistema, son por lo tanto unos débiles agentes no disolventes y no conducen a la estructura conforme al invento. En una forma de realización preferida del procedimiento conforme al invento se emplea un medio de enfriamiento, para el que la temperatura de disgregación de un sistema, que se compone de 30 % en peso del componente polimérico, de 40 % en peso del compuesto A empleado como agente disolvente y de 30 % en peso del medio de enfriamiento, se sitúa en por lo menos un 40 %, referido a la temperatura de solidificación, por encima de la temperatura de solidificación de este sistema.

Se comprobó que en los casos, en los que como medio de enfriamiento se emplea un agente no disolvente débil o también un agente disolvente, que disuelve por ejemplo al componente polimérico a unas temperaturas situadas en o por encima de la temperatura de la herramienta, la membrana resultante ya no tiene la estructura solicitada. Con una diferencia de temperaturas, que va disminuyendo progresivamente, es decir con una fuerza decreciente del carácter no disolvente del medio de enfriamiento, se presentan en medida creciente unas estructuras esferulíticas en la superficie externa y también en la pared de la membrana. Esto da lugar sobre todo a unas insuficientes propiedades mecánicas de las membranas de fibras huecas y en particular a unos alargamientos de rotura comparativamente pequeños.

Es esencial para el invento que el medio de enfriamiento contenga el compuesto B. De este modo, se puede llegar a un intercambio de sustancias, que es especialmente provechoso para la formación de la estructura de la membrana conforme al invento y en particular para la formación de la capa de separación y de la estructura de la superficie externa de la membrana conforme al invento, entre el hilo hueco extrudido hacia fuera de la boquilla para hilos huecos y el medio de enfriamiento. En una forma especialmente preferida de realización, la proporción del compuesto B en el medio de enfriamiento es de por lo menos 50 % en peso.

Es especialmente ventajoso que el compuesto B propiamente dicho sea un fuerte agente no disolvente para el componente polimérico, siendo válido en este caso, de manera análoga a como lo es para el medio de enfriamiento, como condición para un fuerte agente no disolvente, que la temperatura de disgregación de un sistema, que se compone de 30 % en peso del componente polimérico, de 40 % en peso del compuesto A empleado como disolvente y de 30 % en peso del compuesto B, esté situada en por lo menos un 25 %, referido a la temperatura de solidificación, por encima de la temperatura de solidificación de este sistema.

En otra forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, el medio de enfriamiento se compone de una mezcla homogénea de unos componentes, cada uno de los cuales es de por sí un agente no disolvente para el componente polimérico, teniendo que ser la totalidad de los componentes, es decir el medio de enfriamiento formado a partir de éstos, naturalmente un fuerte agente no disolvente para el componente polimérico, y teniéndose que cumplir la condición solicitada conforme al invento en lo que respecta a la diferencia entre la temperatura de disgregación y la temperatura de solidificación.

Para la realización del procedimiento conforme al invento, especialmente en lo que respecta a la estabilidad del hilo hueco extrudido, es ventajoso que el medio de enfriamiento tenga a 23°C una viscosidad situada en el intervalo de 15 a 200 mPa s. En el caso de la utilización de unos medios de enfriamiento con tales viscosidades, en el caso de la realización del procedimiento conforme al invento se consigue un movimiento especialmente estable de la fibra hueca conformada a través del medio de enfriamiento.

En una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, el medio de enfriamiento se compone de adipato de dioctilo o de unas mezclas de adipato de dioctilo con aceite de ricino. Se adecuan especialmente unas mezclas de adipato de dioctilo y aceite de ricino, en las que la proporción de adipato de dioctilo está situada en el intervalo de 75 a 95 % en peso. Mediante la porción de aceite de ricino se puede llevar a cabo un ajuste deliberado de la viscosidad del medio de enfriamiento.

Se ha manifestado como ventajoso que entre la superficie de salida de la boquilla para fibras huecas y el medio de enfriamiento esté presente una hendidura de ventilación. De esta manera, la constancia requerida de temperaturas junto a la boquilla para fibras huecas se alcanza más fácilmente que cuando la boquilla para fibras huecas está en contacto directo con el medio de enfriamiento, que está más frío. La hendidura de ventilación es de manera preferida de 5 a 40 mm y de manera especialmente preferida de 8 a 15 mm.

Para iniciar una separación de fases líquida-líquida sin equilibrio termodinámico, la temperatura del medio de enfriamiento debe de estar situada manifiestamente por debajo de la temperatura crítica de disgregación o de la temperatura de separación de fases de la solución de polímero utilizada y, por lo demás, para la solidificación de la fase rica en polímero, debe estar situada por debajo de la temperatura de solidificación. En este caso, se apoya a la formación de la capa de separación cuando existe una distancia lo más grande que sea posible entre la temperatura de disgregación y la temperatura del medio de enfriamiento. De manera preferida, el medio de enfriamiento tiene una temperatura que está situada en por lo menos 100°C por debajo de la temperatura de separación de fases y, de

manera especialmente preferida, tiene una temperatura, que está situada por lo menos en 150°C por debajo de la temperatura de separación de fases. Constituye una ventaja especial, el hecho de que en este caso la temperatura del medio de enfriamiento sea menor que 50°C. En casos individuales, puede ser necesario un enfriamiento a unas temperaturas situadas por debajo de la temperatura ambiente.

5 De manera preferida, la fibra hueca, después de haber salido fuera de la boquilla para fibras huecas, es conducida, para el enfriamiento, a través de una caja o de un tubo de hilatura, dentro del que se encuentra el medio de enfriamiento. En este caso, el hilo hueco y el medio de enfriamiento se conducen en la misma dirección a través de la caja o respectivamente del tubo de hilatura. De manera preferida, las fibras huecas y el medio de enfriamiento se mueven a través de la caja o respectivamente del tubo de hilatura en la misma dirección, siendo la velocidad lineal media del medio de enfriamiento por lo menos un 20 %, y de manera especialmente preferida por lo menos un 40 %, más pequeña que la velocidad de retirada del hilo hueco conformado a través de la caja o respectivamente del tubo de hilatura. En este caso, por el concepto de "velocidad lineal media" del medio de enfriamiento se entiende el caudal volumétrico, referido a la sección transversal de la caja o respectivamente del tubo de hilatura, del medio de enfriamiento a través de la caja o respectivamente del tubo de hilatura. Tales variantes de procedimiento se describen por ejemplo en el documento DE-A-28 33 493 o en el documento EP-A-133 882.

Después del enfriamiento y de la solidificación de la estructura polimérica, y por consiguiente de la estructura de la membrana, los compuestos A y B se eliminan por regla general a partir del cuerpo conformado. La eliminación se puede efectuar, por ejemplo, mediante extracción. De manera preferida, en este caso se emplean unos agentes de extracción, que no disuelven al polímero o respectivamente a los polímeros, pero que, sin embargo, son miscibles con los compuestos A y B. A continuación, puede ser necesaria una desecación a temperaturas elevadas, con el fin de eliminar el agente de extracción desde la membrana. Unos útiles agentes de extracción son acetona, metanol, etanol e isopropanol.

El invento se ha de ilustrar más detalladamente con ayuda de los siguientes Ejemplos y Figuras. Allí muestran:

25 La Fig. 1: una fotografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie de rotura de una membrana de fibras huecas de acuerdo con el Ejemplo 1 perpendicularmente a su eje longitudinal con un aumento de 1.000 veces.

La Fig. 2: una fotografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie externa de una membrana de fibras huecas de acuerdo con el Ejemplo 1 con un aumento de 5.000 veces.

30 La Fig. 3: una fotografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie de rotura de una membrana de fibras huecas de acuerdo con el Ejemplo 1 perpendicularmente a su eje longitudinal con un aumento de 5.000 veces.

La Fig. 4: una vista en 3D determinada mediante microscopía de fuerza atómica de una muestra con un tamaño de 10x10 µm de la superficie externa de una membrana de fibras huecas de acuerdo con el Ejemplo 1.

35 La Fig. 5: una fotografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie de rotura de una membrana de fibras huecas de acuerdo con el Ejemplo 2 perpendicularmente a su eje longitudinal con un aumento de 1.000 veces.

40 La Fig. 6: una fotografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie de rotura de una membrana de fibras huecas de acuerdo con el Ejemplo 2 perpendicularmente a su eje longitudinal, con un aumento de 5.000 veces, sección de detalle en la zona del lado externo.

La Fig. 7: una fotografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie externa de una membrana de fibras huecas de acuerdo con el Ejemplo 2 con un aumento de 5.000 veces.

45 La Fig. 8: una fotografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie de rotura de una membrana de fibras huecas de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 perpendicularmente a su eje longitudinal con un aumento de 1.000 veces.

La Fig. 9: una fotografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie externa de una membrana de fibras huecas de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 con un aumento de 2.000 veces.

50

La Fig. 10: una vista en 3D determinada mediante microscopía de fuerza atómica de una muestra con un tamaño de 10x10 µm de la superficie externa de una membrana de fibras huecas de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1.

5 La Fig. 11: una fotografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie de rotura de una membrana de fibras huecas de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2 perpendicularmente a su eje longitudinal con un aumento de 1.000 veces.

La Fig. 12: una fotografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie externa de una membrana de fibras huecas de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2 con un aumento de 2.000 veces.

10 En los Ejemplos se usaron los siguientes métodos para la caracterización de las membranas obtenidas:

Determinación de la porosidad volumétrica:

15 Una muestra de por lo menos 0,5 g de la membrana, que debe de ser investigada, se pesa inicialmente en seco. La muestra de la membrana se conserva a continuación durante 24 horas en un líquido que moja al material de la membrana, pero no lo hincha, de tal manera que el líquido penetra en todos los poros. Esto se puede reconocer visualmente por el hecho de que la muestra de la membrana pasa de un estado opaco a un estado vítreo, transparente. A continuación, la muestra de la membrana se saca desde el líquido, el líquido adherido a la muestra de la membrana se elimina mediante centrifugación a aproximadamente 1.800 g (aceleración de la fuerza de gravedad), y se determina la masa de la muestra de la membrana húmeda, es decir, llena con líquido, que ha sido tratada previamente de esta manera.

20 La porosidad volumétrica en % se determina según la siguiente fórmula:

$$\text{Porosidad volumétrica [\%]} = 100 \cdot \frac{(m_{\text{húmeda}} - m_{\text{seca}}) / \rho_{\text{líquido}}}{(m_{\text{húmeda}} - m_{\text{seca}}) / \rho_{\text{líquido}} + m_{\text{seca}} / \rho_{\text{polímero}}}$$

25 en la que significan:

m_{seca} = peso de la muestra seca de la membrana

$m_{\text{húmeda}}$ = peso de la muestra húmeda, llena con líquido, de la membrana

$\rho_{\text{líquido}}$ = densidad del líquido utilizado

$\rho_{\text{polímero}}$ = densidad del polímero de la membrana

30 Determinación de la permeabilidad para el nitrógeno

35 A partir de aproximadamente 15 a 20 trozos de la membrana de fibras huecas con una longitud de en cada caso aproximadamente 30 cm se produce una celda de ensayo. Las fibras huecas se colocan para ello en bucles y se empotran por ambos lados en sus extremos en una resina de poliuretano. Después del endurecimiento de la resina, los empotramientos se cortan a una longitud de aproximadamente 30 mm, siendo abiertos los lúmenes de las membranas de fibras huecas por medio del corte. Los lúmenes de las fibras huecas en los empotramientos tienen que ser comprobados en cuanto a su capacidad de ser atravesados. La celda de ensayo se introduce y sujeta en un equipo de ensayo y se carga con nitrógeno con una presión definida de ensayo de 2,0 bares.

40 Se determina el caudal volumétrico del gas, que pasa a través de la pared de la muestra de la membrana, y se normaliza con respecto a la presión de ensayo así como al área de superficie de la muestra de la membrana que ha sido atravesada por el gas, empleándose la superficie externa de las membranas de fibras huecas. La magnitud que se establece en ml/(cm²·min·bar) es la permeabilidad para el nitrógeno.

Determinación de la fuerza de rotura y del alargamiento de rotura:

La medición de la fuerza de rotura de las membranas de fibras huecas se efectúa con una usual máquina de ensayo Universal de la entidad Zwick, Ulm, Alemania.

45 La muestra de la membrana de fibras huecas es alargada con una velocidad constante en la dirección longitudinal hasta que se llegue a la rotura. La fuerza requerida para ello se mide en dependencia de la modificación de la longitud y se registra en un diagrama de fuerza y alargamiento. La medición se efectúa como una determinación repetida múltiples veces en varias muestras de membranas de fibras huecas con una longitud de sujeción de 100 mm y a una velocidad de tracción de 500 mm/min. El peso para pretensar es de 2,5 cN. La fuerza BK requerida para

la rotura se indica como un valor numérico promediado en cN.

La resistencia a la rotura σ_B de la muestra de la membrana de fibras huecas se obtiene mediante normalización de la fuerza de rotura BK con respecto a la superficie de la sección transversal A_Q de la pared de la membrana.

Determinación del valor medio de la aspereza R_a :

- 5 Mediante microscopía de fuerza atómica se investiga con una aguja muy fina la topografía de la superficie de un sector con un tamaño de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de la superficie de la membrana, y se obtiene una información tridimensional completa acerca de la topografía de la superficie. A partir de los datos de medición obtenidos, apoyándose en la norma DIN EN ISO 4287, se calculan los parámetros de la aspereza. Para la caracterización de la aspereza de la superficie de las membranas de fibras huecas que están presentes, se determina el valor medio de la aspereza R_a como el valor medio aritmético de las magnitudes de las distancias de todos los valores de perfil del perfil de aspereza determinado a través de la superficie desde la línea central.

Ejemplo 1:

- 15 En una extrusora se fundió un granulado de PVDF del tipo Solef 1012 de Solvay Solexis a $235 - 245^\circ\text{C}$. La masa fundida del polímero se mezcló en un mezclador con un sistema de disolventes, que se componía de 50 % en peso de triacetato de glicerol (el componente A) y de 50 % en peso de adipato de dioctilo (el componente B) a $230 - 245^\circ\text{C}$, y a continuación de ello se elaboró para dar una solución homogénea. Se ajustó una proporción del polímero de 35 % en peso.

- 20 Esta solución se aportó a una boquilla para hilos huecos atemperada a 220°C y se extruyó por encima de la temperatura de separación de fases para dar un hilo hueco. Como relleno interno se utilizó nitrógeno. Después de un tramo de aire de ventilación de 5 mm, el hilo hueco pasó a través de un tubo de hilatura con una longitud de aproximadamente 2 m, que era atravesado por un medio de enfriamiento atemperado a la temperatura ambiente. Como medio de enfriamiento se empleó una mezcla de adipato de dioctilo y aceite de ricino en la relación de 90:10. Para este medio de enfriamiento, la temperatura de disgregación del sistema, que se compone de 30 % en peso del componente polimérico, de 40 % en peso del compuesto A que se emplea como agente disolvente y de 30 % en peso del medio de enfriamiento, se sitúa en aproximadamente un 53 %, referido a la temperatura de solidificación, por encima de la temperatura de solidificación de este sistema.

- 25 El hilo hueco, que se había solidificado en el tubo de hilatura como consecuencia del enfriamiento, se retiró desde el tubo de hilatura con una velocidad de retirada de 70 m/min, se devanó sobre una bobina, a continuación se extrajo en primer lugar con isopropanol calentado a aproximadamente 60°C y, después de esto, se secó en línea a aproximadamente 115°C en un horno de convección.

- 30 Las membranas de fibras huecas producidas de esta manera tenían un diámetro externo de $304 \mu\text{m}$ y un espesor de pared de $43 \mu\text{m}$. Para la permeabilidad para el nitrógeno se determinó un valor de $40 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$. La resistencia a la rotura de la membrana de fibras huecas fue de $26 \text{ N}/\text{mm}^2$, y el alargamiento de rotura fue de 429 %.

- 35 Como lo demuestra la investigación con microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie de rotura de la membrana de fibras huecas, esta membrana de fibras huecas poseía a lo largo de su pared una estructura de poros muy finos (Fig. 1). Las fotografías obtenidas con REM de la superficie externa de la membrana con un aumento de 5.000 veces muestran una estructura homogénea, uniforme y relativamente lisa, de la superficie, que además de esto carece de poros (Fig. 2).

- 40 La fotografía obtenida con REM de la sección transversal total de la pared de la membrana con un aumento de 5.000 veces muestra claramente una capa de apoyo microporosa, exenta de poros de dedos, que se extiende en lo esencial por toda la sección transversal, con una estructura porosa a modo de esponja, de poros abiertos y que es esencialmente isótropa a lo largo del espesor de la pared, teniendo los poros en esta capa de apoyo en promedio un tamaño situado por debajo de $0,1 \mu\text{m}$ (Fig. 3). Junto a la superficie externa de la membrana, que se encuentra junto al borde inferior de la Fig. 3, se puede reconocer una capa de separación con un espesor de aproximadamente $0,15 \mu\text{m}$.

- 45 En el caso de la investigación de la superficie externa de la membrana de fibras huecas mediante microscopía de fuerza atómica se determinó un valor medio de la aspereza R_a de 40 nm. La Fig. 4 muestra una vista en 3D de una muestra de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de la superficie externa de la membrana de fibras huecas, que permite reconocer una estructura uniforme y lisa de la superficie.

Ejemplo 2:

- 50 Se produjo una membrana de fibras huecas tal como se describe en el Ejemplo 1, utilizándose como sistema de disolventes una mezcla de 40 % en peso de triacetato de glicerol y 60 % en peso de adipato de dioctilo. La concentración del polímero se ajustó asimismo a 35 % en peso. A causa de la más alta proporción de adipato de dioctilo, la solución de polímero de este Ejemplo tiene, en comparación con la del Ejemplo 1, una más alta temperatura de disgregación.

La membrana de fibras huecas tenía un diámetro externo de 350 μm y un espesor de la pared de 51 μm . Para la permeabilidad para el nitrógeno se determinó un valor de 46 $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$. La resistencia a la rotura de la membrana de fibras huecas fue de 19,6 N/mm^2 , y el alargamiento de rotura fue de 366 %.

5 Como lo demuestra la investigación con microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie de rotura de la membrana de fibras huecas, ésta muestra asimismo una estructura de poros muy finos a lo largo de la pared (Fig. 5).

10 Correspondientemente a la Fig. 6, que muestra una sección de detalle a partir de la zona externa de la pared de la membrana, la membrana poseía junto a su superficie externa una capa de separación con un espesor de aproximadamente 0,1 μm . La fotografía obtenida con REM de la superficie externa de la membrana, con un aumento de 5.000 veces, muestra, tal como para la membrana del Ejemplo 1, una estructura homogénea, uniforme y relativamente lisa de la superficie, que además de esto carece de poros (Fig. 7). El valor medio de la aspereza R_a , determinado mediante microscopía de fuerza atómica, corresponde al de la membrana del Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1:

15 Se produjo una membrana de fibras huecas tal como se describe en el Ejemplo 1, pero como medio de enfriamiento se utilizó una mezcla de triacetato de glicerol y adipato de dioctilo en la relación de 50:50. Para este medio de enfriamiento, la temperatura de disgregación del sistema, que se compone de 30 % en peso del componente polimérico, de 40 % en peso del compuesto A (triacetato de glicerol) que se emplea como agente disolvente, y de 30 % en peso del medio de enfriamiento, se sitúa en aproximadamente un 5 %, referido a la temperatura de solidificación, por encima de la temperatura de solidificación de este sistema.

20 La membrana de fibras huecas tenía un diámetro externo de 313 μm y un espesor de la pared de 49 μm . Para la permeabilidad para el nitrógeno resultó un valor de 75 $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$.

25 Como lo demuestra la investigación con microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie de rotura de la membrana de fibras huecas, ésta muestra a lo largo de la pared ciertamente asimismo una estructura de poros muy finos (Fig. 8), que tiene, sin embargo, aisladamente unos sitios defectuosos. En la fotografía obtenida con REM de la superficie externa de esta membrana, con un aumento de 5.000 veces, se pueden reconocer claramente unas estructuras esferolíticas (Fig. 9). Simultáneamente, la membrana de fibras huecas de este Ejemplo comparativo, con una resistencia a la rotura de 11 N/mm^2 y un alargamiento de rotura de 119 %, muestra una capacidad de aguante mecánico comparativamente pequeña. A causa de la superficie, que está fuertemente texturizada, tal como se puede ver en la Fig. 9, el valor medio de la aspereza, determinado mediante microscopía de fuerza atómica, se sitúa en aproximadamente 145 nm. La Fig. 10 muestra una vista en 3D de una muestra con un tamaño de 10x10 μm de la superficie externa de la membrana de fibras huecas de este Ejemplo comparativo, que permite reconocer asimismo una estructura superficial en relieve muy pronunciada, con fuertes escotaduras en forma de valles entre los esferolitos, que se presentan como elevaciones.

Ejemplo de comparación 2:

35 Se produjo una membrana de fibras huecas tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero como medio de enfriamiento se utilizó triacetato de glicerol puro, que se empleó también como agente disolvente (el componente A) para la preparación de la solución de polímero. El medio de enfriamiento no tenía por consiguiente ningún carácter no disolvente.

40 La membrana de fibras huecas producida de esta manera tenía un diámetro externo de 320 μm y un espesor de la pared de 50 μm . Para la permeabilidad para el nitrógeno resultó un valor de 78 $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$.

45 Como lo demuestra la investigación con microscopio electrónico de barrido (REM) de la superficie de rotura de la membrana de fibras huecas, la membrana de fibras huecas mostraba a lo largo de la pared ciertamente asimismo una estructura de poros finos (Fig. 11), pero el aspecto de la rotura permite sin embargo sacar ya la conclusión de la presencia de unas pronunciadas regiones esferolíticas dentro de la pared de la membrana. Correspondientemente a la fotografía obtenida con REM, mostrada en la Fig. 12, de la superficie externa de la membrana, con un aumento de 5.000 veces, la superficie es en alta medida irregular e heterogénea y permite reconocer también unos pronunciados elementos estructurales, entre los que se encuentran en parte unas regiones, que tienen poros en la dirección de la superficie, y que permiten reconocer la estructura porosa de la capa de apoyo. Simultáneamente, la membrana de fibras huecas de este Ejemplo comparativo muestra sólo unas pequeñas resistencias mecánicas y unos pequeños alargamientos. Debido a la superficie, que está fuertemente texturizada (estructurada en relieve), el valor medio de la aspereza R_a está situado también manifiestamente por encima de 100 nm.

Ejemplos 3 hasta 5, Ejemplos comparativos 3 hasta 5:

55 Se produjo una membrana de fibras huecas tal como en el Ejemplo 1, pero, mediante variación de la composición del medio de enfriamiento, por medio de diferentes proporciones de triacetato de glicerol (el agente disolvente), de adipato de dioctilo (un agente no disolvente) y de aceite de ricino (otro agente no disolvente), se modificó su carácter no disolvente.

5 En la Tabla 1 se exponen las composiciones de los medios de enfriamiento que se emplean en estos Ejemplos y Ejemplos comparativos. Estos medios de enfriamiento fueron investigados en primer lugar en lo que respecta a su propiedad no disolvente. Para ello, en cada caso se investigó un sistema modelo, que se compone de 30 % en peso del componente polimérico, de 40 % en peso del compuesto A (triacetato de glicerol), que se emplea como agente disolvente, y de 30 % en peso del respectivo medio de enfriamiento, en lo que respecta a su temperatura de disgregación y a su temperatura de solidificación así como en lo que respecta a la diferencia resultante, expresada en tantos por ciento, de la temperatura de disgregación con respecto de la temperatura de solidificación.

10 Al realizar la hilatura de membranas de fibras huecas mediando utilización de estos medios de enfriamiento, se puso de manifiesto que en el caso de emplearse unos medios de enfriamiento, que deben de ser clasificados, correspondientemente a la definición del presente invento, como unos fuertes agentes no disolventes (Ejemplos 3 hasta 5), se obtuvieron unas membranas de fibras huecas, cuya superficie externa tenía una estructura homogénea, uniforme, sin poros. Los medios de enfriamiento empleados en los Ejemplos comparativos 3 hasta 5 no pueden ser clasificados, por el contrario, dentro del marco del invento como unos fuertes agentes no disolventes en lo que respecta al componente polimérico. Las membranas de fibras huecas obtenidas de esta manera mostraron una superficie externa con elementos estructurales esferolíticos. Conforme a ello, las membranas de fibras huecas de los Ejemplos comparativos 3 hasta 5 tenían también unas propiedades mecánicas sólo insuficientes con unas pequeñas resistencias y unos pequeños alargamientos.

	Contenido del polímero PVDF [% en peso]	Proporción de triacetato de glicerol [% en peso]	30 % en peso del medio de enfriamiento T : DOA : R	Temperatura de disgregación [°C]	Temperatura de solidificación [°C]	ΔT [%]
Ejemplo 3	30	40	0 : 90 : 10	180	118	53
Ejemplo 4	30	40	10 : 80 : 10	180	118	53
Ejemplo 5	30	40	20 : 70 : 10	153	118	30
Ejemplo comparativo 3	30	40	30 : 60 : 10	143	118	21
Ejemplo comparativo 4	30	40	40 : 50 : 10	119	112	6
Ejemplo comparativo 5	30	40	50 : 50 : 0	115	110	5

20 Tabla 1: Investigación de la propiedad no disolvente de los medios de enfriamiento

(T = triacetato de glicerol; DOA = adipato de dioctilo; R = aceite de ricino; ΔT = diferencia entre la temperatura de disgregación y la temperatura de solidificación en tantos por ciento, referida a la temperatura de solidificación)

REIVINDICACIONES

- 5 1. Membrana de fibras huecas hidrófoba, integralmente asimétrica, a base de un homopolímero o copolímero de fluoruro de vinilideno, que tiene una pared con una superficie externa por su lado externo y una superficie interna por su lado interno, y un cierto espesor de la pared así como un lume rodeado por el lado interno, realizándose que la pared de la membrana de fibras huecas posee una capa de apoyo microporosa con una estructura porosa a modo de esponja, de poros abiertos y que es esencialmente isótropa a lo largo del espesor de la pared, sin poros de dedos, y realizándose que la capa de apoyo se extiende a lo largo de por lo menos un 90 % del espesor de la pared, y tiene unos poros con un diámetro medio de menos que 0,5 μm ,
- caracterizada
- 10 - porque la membrana de fibras huecas tiene en la pared que colinda con la capa de apoyo, junto a su superficie externa, una capa de separación con un espesor situado en el intervalo de 0,01 a 5 μm y con una estructura más densa en comparación con la de la capa de apoyo, y su superficie externa, en el caso de una investigación con microscopio electrónico de barrido con un aumento de 5.000 veces, muestra una estructura homogénea, uniforme, sin poros,
- 15 - porque su porosidad se sitúa en el intervalo de 40 a 80 % en volumen, su espesor de pared se sitúa en el intervalo de 25 a 100 μm y el diámetro de su lumen se sitúa en el intervalo de 100 a 500 μm y
- porque su permeabilidad para el nitrógeno es de por lo menos 25 $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$ y su alargamiento de rotura es de por lo menos 250 %.
- 20 2. Membrana de fibras huecas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el diámetro medio de los poros en la capa de apoyo es menor que 0,1 μm .
3. Membrana de fibras huecas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque la porosidad se sitúa en el intervalo de 45 a 60 % en volumen.
4. Membrana de fibras huecas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada porque tiene un alargamiento de rotura de por lo menos 300 %.
- 25 5. Membrana de fibras huecas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada porque la capa de separación tiene un espesor situado en el intervalo de 0,01 a 0,6 μm .
6. Membrana de fibras huecas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada porque la superficie externa tiene un valor medio de la aspereza R_a , determinado mediante microscopía de fuerza atómica, de menos que 100 nm.
- 30 7. Procedimiento para la producción de una membrana de fibras huecas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, que abarca por lo menos las etapas de:
- 35 a) preparación de una solución homogénea de 20-60 % en peso de un componente polimérico a base de por lo menos un homopolímero o copolímero de fluoruro de vinilideno, en 80-40 % en peso de un sistema de disolventes, teniendo la solución constituida a base del componente polimérico y del sistema de disolventes, al realizar el enfriamiento, una temperatura crítica de disgregación y una temperatura de solidificación, y teniendo un vacío de mezcladura por debajo de la temperatura crítica de disgregación en el estado de agregación líquido,
- 40 b) conformación de la solución para dar una fibra hueca con una superficie externa por su lado externo y una superficie interna por su lado interno en una boquilla para fibras huecas, que tiene una temperatura de la herramienta situada por encima de la temperatura crítica de disgregación,
- 45 c) enfriamiento de la fibra hueca mediante un medio de enfriamiento, que es atemperado a una temperatura de enfriamiento situada por debajo de la temperatura de solidificación, con una velocidad tal que tenga lugar una separación de fases líquida-líquida sin equilibrio termodinámico, en una fase rica en polímero y en una fase pobre en polímero, y a continuación, al quedarse por debajo de la temperatura de solidificación, tenga lugar una solidificación de la fase rica en polímero,
- d) eventualmente una eliminación del sistema de disolventes desde la fibra hueca,
- caracterizado
- 50 - porque el sistema de disolventes contiene un compuesto A y un compuesto B, que son líquidos a la temperatura de disolución, y que son miscibles uno con otro de manera homogénea, y escogiéndose como el compuesto A un agente disolvente para el componente polimérico, y siendo el compuesto B un agente no disolvente para el componente polimérico,

- porque la fibra hueca para el enfriamiento se pone en contacto con su superficie externa con un medio líquido de enfriamiento, que no reacciona químicamente con el componente polimérico, y que es un fuerte agente no disolvente para el componente polimérico, para el que la temperatura de disgregación de un sistema, que se compone de 30 % en peso del componente polimérico, de 40 % en peso del compuesto A que se emplea como agente disolvente, y de 30 % en peso del medio de enfriamiento, se sitúa en por lo menos un 25 %, referido a la temperatura de solidificación, por encima de la temperatura de solidificación de este sistema y
 - porque el medio de enfriamiento contiene el compuesto B.
- 5
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la proporción del compuesto B en el medio de enfriamiento es de por lo menos 50 % en peso.
- 10
9. Procedimiento de acuerdo con una o las dos reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque el medio de enfriamiento se compone de unos componentes, que constituyen en cada caso agentes no disolventes para el componente polimérico.
- 15
10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 hasta 9, caracterizado porque el medio de enfriamiento tiene a 23°C una viscosidad situada en el intervalo de 15 a 200 mPa s.
- 20
11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 hasta 10, caracterizado porque la fibra hueca, después de haber salido fuera de la boquilla para fibras huecas, es conducida, para el enfriamiento, a través de un tubo de hilatura, en el que se encuentra el medio de enfriamiento, realizándose que el hilo hueco y el medio de enfriamiento atraviesan el tubo de hilatura en la misma dirección, y realizándose que la velocidad lineal media del medio de enfriamiento es por lo menos un 20 % más pequeña que la velocidad de retirada del hilo hueco conformado a través del tubo de hilatura.
- 25
12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 hasta 11, caracterizado porque como componente A se utilizan triacetato de glicerol o diacetato de glicerol o unas mezclas de éstos.
- 30
13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 hasta 12, caracterizado porque como compuesto B se utilizan adipato de dioctilo, aceite de ricino o unas mezclas de éstos.
14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 hasta 13, caracterizado porque el medio de enfriamiento es uno para el que la temperatura de disgregación de un sistema, que se compone de 30 % en peso del componente polimérico, de 40 % en peso del compuesto A que se emplea como agente disolvente, y de 30 % en peso del medio de enfriamiento, se sitúa en por lo menos un 40 %, referido a la temperatura de solidificación, por encima de la temperatura de solidificación de este sistema.

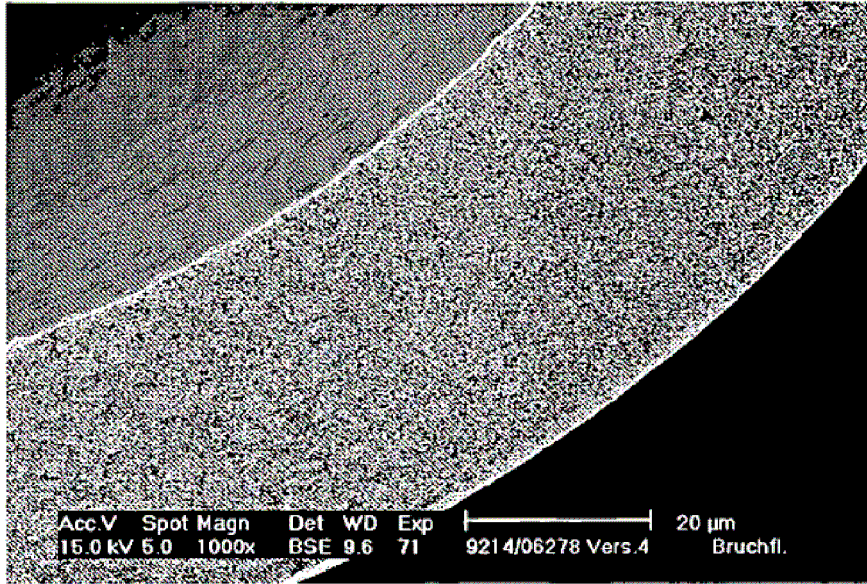


Fig. 1

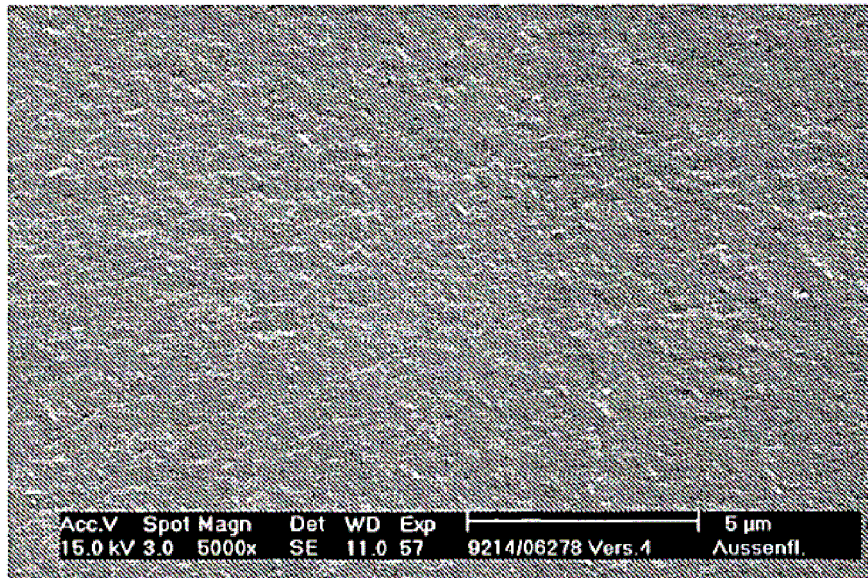


Fig. 2

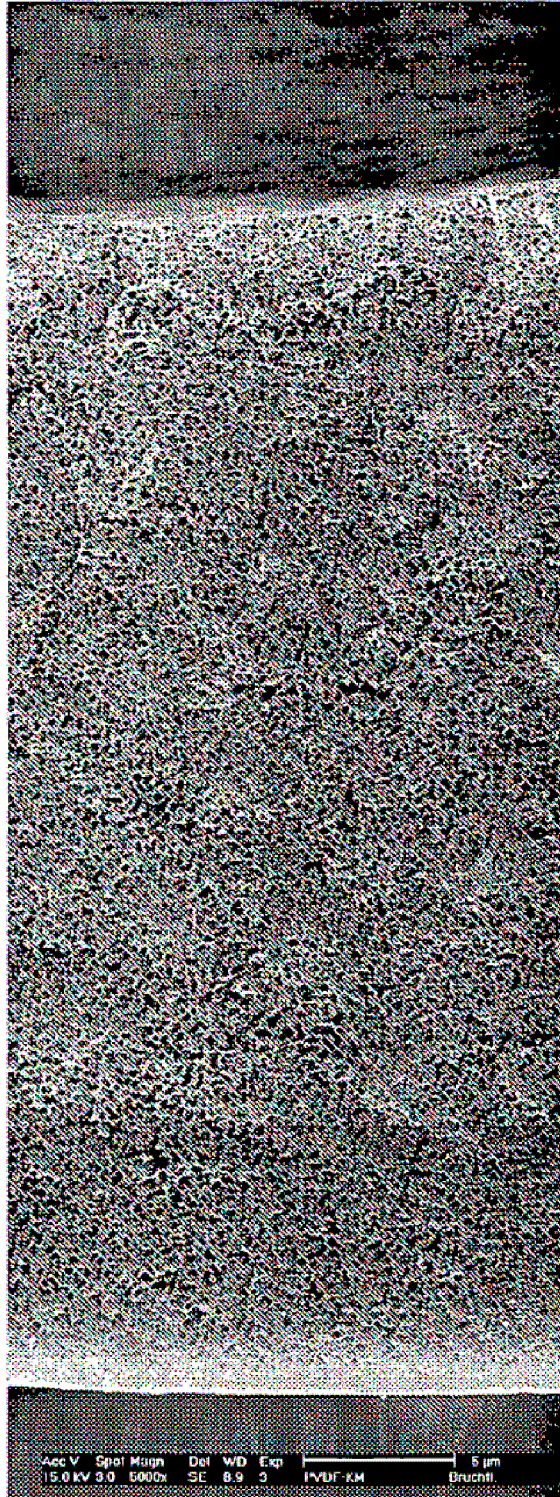


Fig. 3

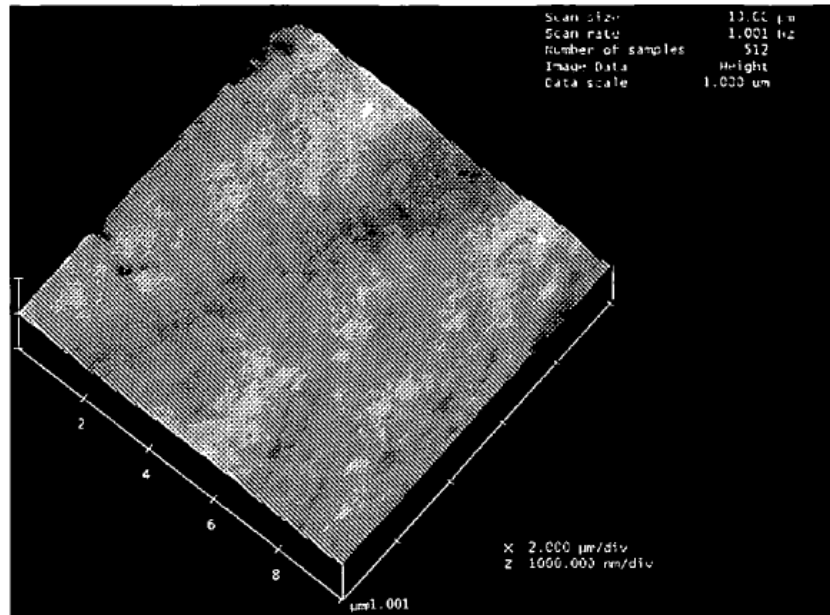


Fig. 4

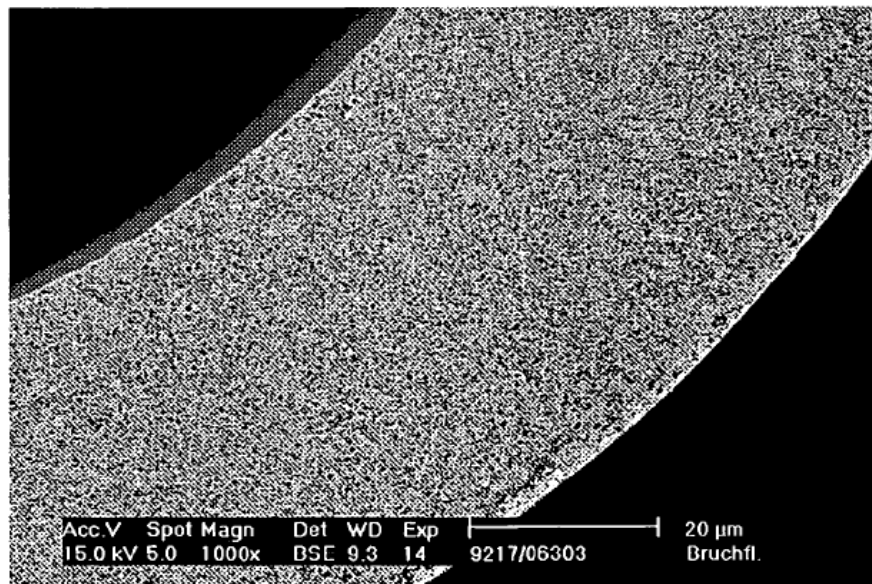


Fig. 5

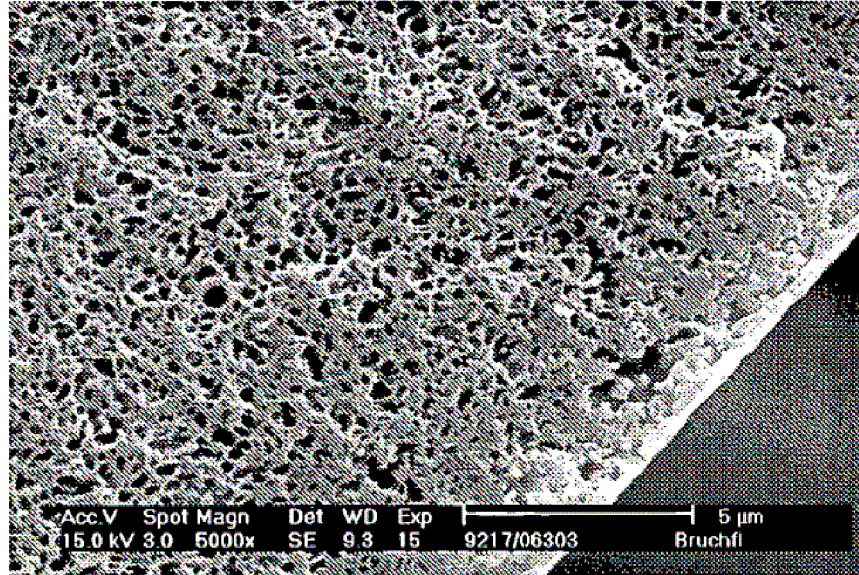


Fig. 6

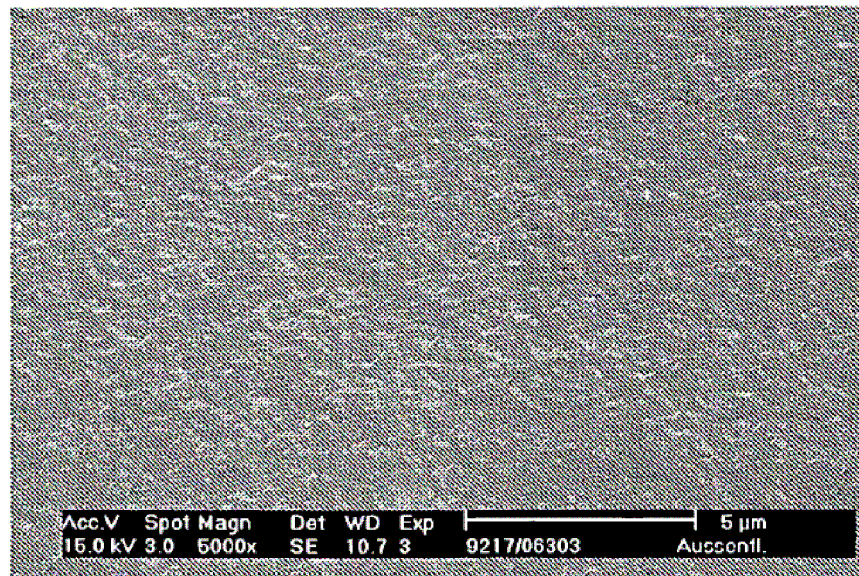


Fig. 7

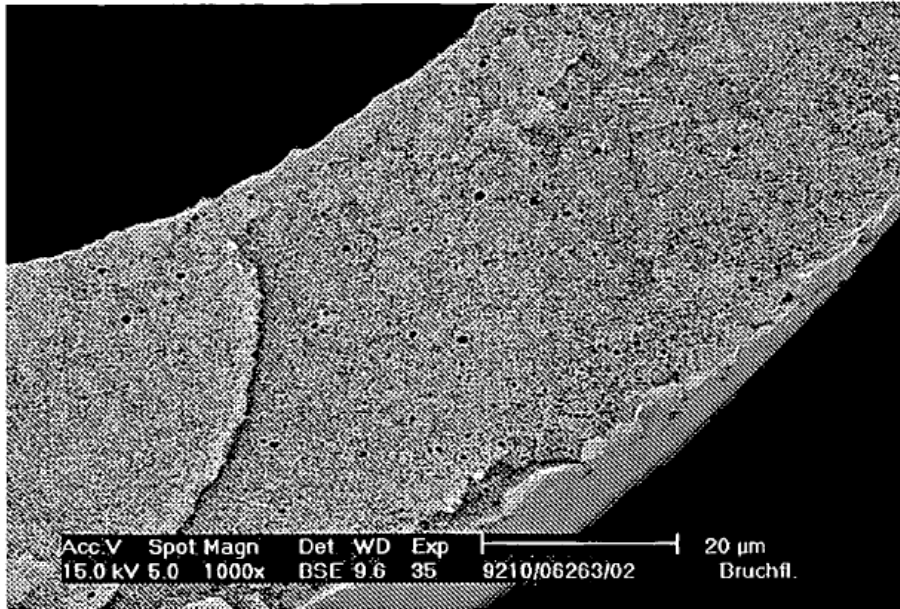


Fig. 8

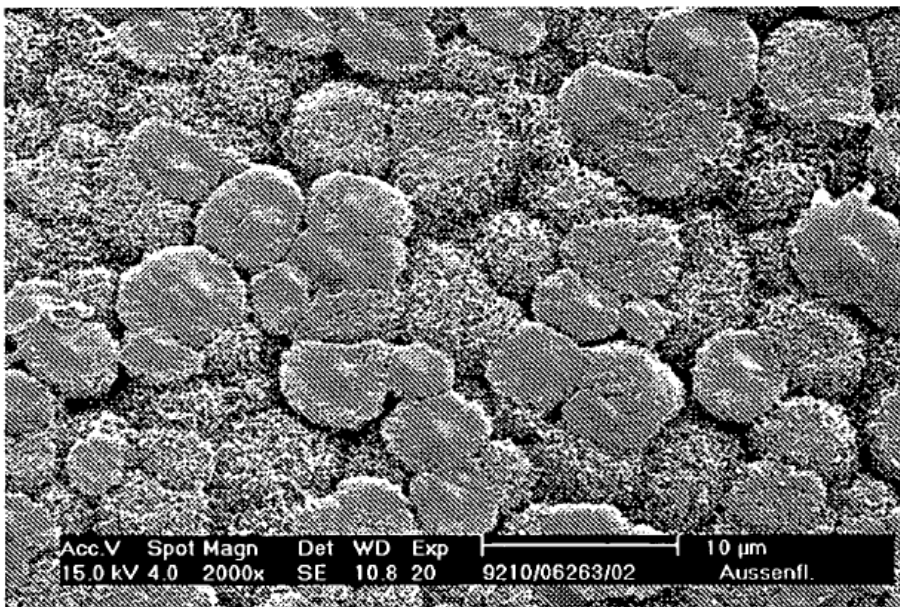


Fig. 9

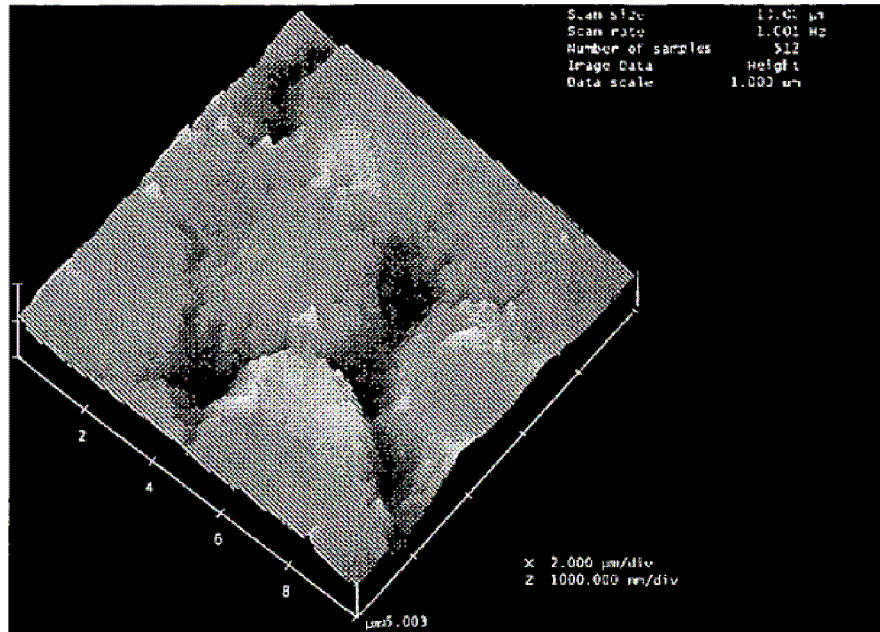


Fig. 10

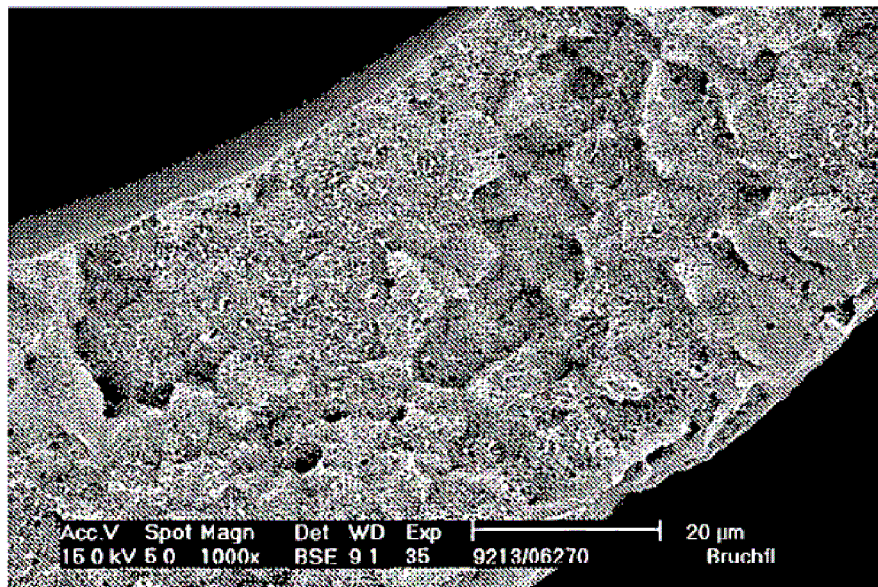


Fig. 11

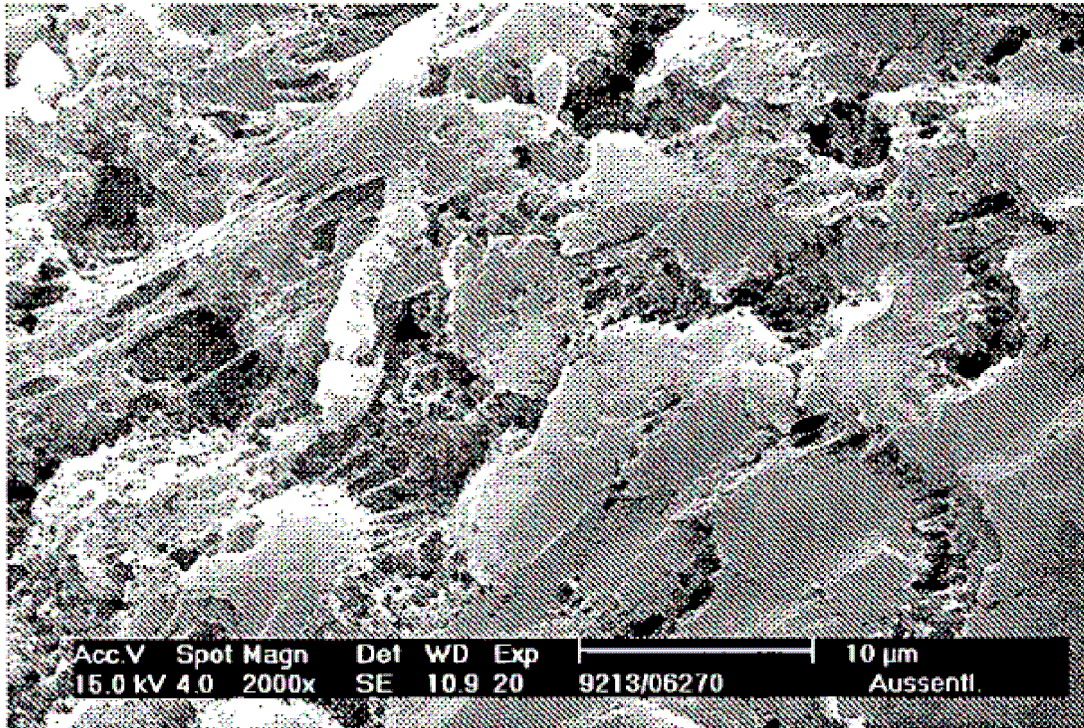


Fig. 12