

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 303**

51 Int. Cl.:  
**B01D 67/00** (2006.01)  
**B01D 69/06** (2006.01)  
**B01D 71/68** (2006.01)  
**B01D 69/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06754126 .8**  
96 Fecha de presentación: **03.06.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1893324**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2008**

54 Título: **MEMBRANA DE MICROFILTRACIÓN CON COMPORTAMIENTO DE FILTRACIÓN MEJORADO.**

30 Prioridad:  
**09.06.2005 DE 102005026804**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.02.2012**

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

72 Inventor/es:  
**ANSORGE, Wolfgang;  
SCHUSTER, Oliver;  
WECHS, Friedbert y  
DOMBROWSKI, Klaus**

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

ES 2 375 303 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 de microfiltración con comportamiento de filtración mejorado

5 La invención se refiere a una membrana integralmente asimétrica para microfiltración en base a un primer polímero hidrófugo formador de película del grupo de los polímeros sulfónicos, poseyendo la membrana una estructura porosa con una distribución de tamaños de poros en la pared de la membrana y, en el interior de la pared de la membrana, una capa divisoria con un tamaño de poros mínimo, partiendo de ésta en dirección a la primera superficie una primera zona asimétrica y, en dirección a la segunda superficie, una segunda zona asimétrica con tamaños de poros en aumento en dirección de las superficies. La invención se refiere, además, a un procedimiento para la producción de tales membranas.

10 Membranas microporosas de polímeros se emplean en los sectores más variados de las aplicaciones industriales, farmacéuticas o medicinales para la filtración de precisión. En estas aplicaciones los procesos de separación por membranas adquieren cada vez mayor importancia, puesto que estos procesos ofrecen la ventaja de que las sustancias a separar no sufren en absoluto esfuerzos ni daños térmicos. Las membranas para microfiltración  
15 posibilitan, por ejemplo, la separación de finas partículas o de microorganismos con tamaños que alcanzan la zona submicrométrica y, por consiguiente, son adecuadas para la preparación de agua purificada para su utilización en laboratorios o para la industria de los semiconductores. Otras numerosas aplicaciones de procesos de separación por membranas se conocen a partir de la industria de las bebidas, de la biotecnología o de la tecnología de las aguas residuales.

20 Para estos casos se utilizan preferentemente membranas con un alto grado de asimetría, las cuales poseen una capa de separación y, limitando con ésta, una estructura de apoyo microporosa con poros más gruesos en comparación con la capa de separación. Los poros en la capa de separación determinan en este caso la verdadera característica de separación de las membranas, es decir por el tamaño de los poros en la capa de separación se controla el tamaño de las partículas o de las moléculas que son retenidas por la membrana. En la aplicación, este tipo de membranas se emplea numerosas veces de manera que son anegadas desde la cara de poros abiertos,  
25 actuando así la capa de apoyo microporosa como filtro previo para la capa de separación. Por ello se aumenta la capacidad de carga de suciedad de la membrana. Un fluido, que atraviesa de este modo la membrana, penetra primero en los poros mayores y por último en los poros pequeños de la capa de separación. De este modo, las partículas contenidas en el fluido se retienen en la capa de apoyo de poros gruesos, antes de que alcancen la capa de separación y la puedan taponar.

30 En este caso, los polímeros sulfónicos tales como, por ejemplo, polisulfona o poliétersulfona representan un material utilizado numerosas veces como material para membranas, no solamente por su elevada estabilidad química, estabilidad térmica o capacidad de esterilización de las membranas producidas a partir de él. Sin embargo, en el caso de estos polímeros se trata de polímeros hidrófugos, lo que limita el empleo para la filtración de medios acuosos. Además de esto, es conocido que las membranas de materiales hidrófugos poseen una fuerte capacidad  
35 de adsorción no específica, resultado de lo cual en su empleo es frecuentemente un rápido recubrimiento de la superficie de la membrana con preferentemente componentes de peso molecular elevado del líquido a filtrar y, por consiguiente, un empeoramiento de la permeabilidad.

40 El documento US-A-5 866 059 da a conocer una membrana de poliétersulfona para microfiltración, poseyendo la membrana una estructura acusadamente asimétrica con una piel con poros relativamente pequeños en una primera cara de la membrana y, partiendo de esta cara, a lo largo de la membrana tamaños de poros en aumento hasta la otra cara de la membrana, siendo los poros en la segunda cara 50 a 10.000 veces mayores que los poros en la piel sobre la primera cara. Las membranas con una estructura de este tipo son por un lado sensibles frente a daños mecánicos en relación a la capa con los poros más pequeños, es decir de la capa de separación que se encuentra  
45 en la superficie de la membrana. Por otro lado, en virtud de su estructura específicamente asimétrica las membranas solo presentan una moderada estabilidad mecánica.

Las membranas producidas conforme al documento US-A-5 866 059 son hidrófugas y a lo sumo pueden ser hidrofilizadas mediante un tratamiento posterior. Por el contrario, las membranas integralmente asimétricas divulgadas en el documento US-A-6 045 899 en base a un polímero sulfónico presentan propiedades hidrófilas por el hecho de que en la producción de estas membranas se añade a la solución de polímeros un polímero hidrófilo tal como, por ejemplo, polivinilpirrolidona.  
50

El documento US-A-5 906 742 divulga igualmente membranas hidrófilas de polímeros integralmente asimétricas, en base a un polímero sulfónico. Estas membranas poseen una piel microporosa y limitando con ella una estructura de apoyo porosa, presentando la estructura de apoyo porosa una zona isotrópica que limita con la piel con esencialmente tamaño de poros constante y, además, una zona asimétrica limitando con esta zona isotrópica con,  
55 partiendo de la zona isotrópica, tamaños de poros en aumento. La zona isotrópica se extiende sobre aproximadamente 15-25% de la pared, siendo el tamaño de poros en la zona isotrópica algo mayor que el tamaño de los poros en la piel microporosa. También para estas membranas la piel que representa la capa de separación es sensible frente a daños mecánicos. En virtud de la zona isotrópica relativamente ancha, con pequeños tamaños de

poros, cabe esperar para estas membranas pérdidas de presión relativamente elevadas al ser atravesadas con un fluido.

5 Para evitar la sensibilidad de la capa de separación frente a daños mecánicos se divulgan en el documento US-4 933 081 membranas microporosas de polisulfonas, cuya capa de separación se encuentra en el interior de la pared de la membrana. Estas membranas poseen una distribución de tamaños de poros sobre la pared de la membrana y presentan una capa con tamaño mínimo de poros a una distancia de preferentemente 1-30  $\mu\text{m}$  de una de las superficies de la membrana. Partiendo de esta capa con tamaño mínimo de poros aumenta el tamaño de los poros hacia las dos superficies de la membrana. El diámetro de los poros de la superficie orientada a la capa de separación es 10 a 100 veces menor que el de los poros en la superficie opuesta a la capa de separación, con lo cual las membranas del documento US-A-4 933 081 presentan una elevada asimetría. Sin embargo, las membranas del documento US-A-4 933 081 son hidrófugas y tienen que ser sometidas a un tratamiento ulterior para hacerlas hidrófilas.

10 El documento EP-A-361 085 da a conocer membranas integralmente asimétricas de poliétersulfona. En los ejemplos se describen membranas de fibras huecas que en la zona externa presentan una estructura de aproximadamente 50-100  $\mu\text{m}$  de espesor, abierta hacia el exterior, la cual hacia el centro de la membrana pasa a formar una textura creciente de poros más gruesos. Hacia la cara de la luz la estructura se vuelve a densificar. La superficie interior de esta membrana es de poros abiertos. Los fluidos transmembránicos divulgados en el documento EP-A-361 085 son relativamente escasos.

15 Por tanto, es objeto de la presente invención poner a disposición una membrana en base de un polímero sulfónico especialmente para microfiltración, la cual presente propiedades hidrófilas, una elevada permeabilidad, así como una elevada capacidad de carga de suciedad, y que sea insensible a los ataques mecánicos. Objeto de la presente invención es, además, poner a disposición un procedimiento para la producción de una membrana de este tipo.

20 El problema conforme a la invención se soluciona mediante una membrana integralmente asimétrica, especialmente para la microfiltración, descrita en la reivindicación 1, en forma de una lámina plana en base de un primer polímero hidrófugo, formador de película, del grupo de los polímeros sulfónicos aromáticos, poseyendo la membrana una pared de membrana con una primera y una segunda superficie porosa, así como una parte interior de la pared situada entre las superficies, una estructura porosa con una distribución de tamaños de poros sobre la pared de la membrana y, en el interior de la pared, una capa de separación con un tamaño de poros mínimo, así como partiendo de ésta en dirección a la primera superficie una primera zona asimétrica y, en dirección a la segunda superficie, una segunda zona asimétrica con, en dirección a las superficies, tamaños crecientes de poros, y presentando la segunda superficie poros con un diámetro medio de al menos 1  $\mu\text{m}$ , estando caracterizada la membrana porque está constituida en al menos 40% en peso por un primer polímero hidrófugo formador de película, porque comprende un segundo polímero hidrófilo, siendo la concentración del segundo polímero hidrófilo 0,1-10% en peso referido al peso de la membrana, y porque la capa de separación con tamaño mínimo de poros se encuentra en una primera zona de la pared de la membrana orientada hacia la primera superficie y el tamaño de los poros a continuación de la segunda zona asimétrica en dirección a la segunda superficie atraviesa un máximo.

25 Puesto que en la membrana conforme a la invención la pared de separación con tamaño mínimo de poros se encuentra en el interior de la pared de la membrana, aquella está protegida contra daños mecánicos, por ejemplo en la elaboración de la membrana para embutirla en una carcasa, especialmente por ejemplo al pisar la membrana plana, o en los ciclos de limpieza durante su aplicación. La capa de separación con tamaño mínimo de poros se encuentra preferentemente a una distancia de la primera superficie de 3 a 30% del grosor de la pared de la membrana. Aparte de por adecuadas imágenes por microscopio electrónico de rastreo de electrones o de transmisión, la presencia de una capa de separación situada en el interior se puede ver también mediante simples técnicas de tinción. Mediante la técnica de tinción se pueden visualizar los diferentes tamaños de poros sobre la sección transversal de la membrana mediante un microscopio óptico con el adecuado aumento. Según el tamaño de los poros tiene lugar una coloración de diferente intensidad de la estructura de la membrana, siendo la coloración tanto más intensa cuanto más fino sea el poro de la estructura.

30 Conforme a la invención, el tamaño de poros a continuación de la segunda zona asimétrica en dirección a la segunda superficie atraviesa un máximo, presentando el máximo una separación de la segunda superficie preferentemente de 3 a 75% del grosor de pared de la membrana. En una forma de ejecución ventajosa de la membrana conforme a la invención, el máximo del tamaño de poros se encuentra en una zona esencialmente isotrópica contigua a la segunda zona asimétrica o, respectivamente, es una parte de esta zona isotrópica, extendiéndose preferentemente la zona isotrópica sobre 15 a 70% de la pared de la membrana. En este caso, en el marco de la presente invención, por una zona esencialmente isotrópica se entiende una zona de la pared de la membrana con un tamaño de poros esencialmente constante, para lo cual se efectúa un examen con ayuda de imágenes por microscopio electrónico de rastreo de electrones o de transmisión. La zona isotrópica también se puede contemplar como una zona con canales de fluencia que se extiende a través de la pared de la membrana con diámetros medios esencialmente constantes. Como en el caso de cada membrana, en la membrana conforme a la invención varía también un poco el tamaño actual del poro, es decir que presenta una cierta distribución de tamaños de poros, aún cuando visualmente la distribución de tamaños de poros parezca ser isotrópica. Por tanto, la invención abarca también formas de ejecución de la zona esencialmente isotrópica, en las cuales el tamaño de los poros varía

como máximo aproximadamente 15-20%. Por la presencia preferida de una zona isotrópica, en la cual el tamaño de poros no sigue aumentando, se consigue una mejora de la estabilidad mecánica al tiempo que se mantiene una elevada capacidad de carga de suciedad.

5 A continuación del máximo o, respectivamente, de la zona isotrópica el tamaño de los poros de la membrana conforme a la invención disminuye en dirección de la segunda superficie. En este caso, para conseguir una elevada permeabilidad y una elevada capacidad de carga de suciedad de la membrana, se tiende a una elevada abertura de poros y, especialmente cuando existe una zona isotrópica, a elevados diámetros de poros en la segunda superficie, siendo los poros en la superficie menores que los poros en la capa en la cual se presenta el máximo de tamaño de  
10 poros. Conforme a la invención el diámetro medio de los poros en la segunda superficie es de al menos 1  $\mu\text{m}$  y preferentemente al menos 2  $\mu\text{m}$  y, de modo particularmente preferido, al menos 5  $\mu\text{m}$ .

En este caso, en una forma de ejecución preferida de la membrana conforme a la invención, la relación del tamaño medio de los poros en la segunda superficie al tamaño medio de los poros en la primera superficie es al menos 5 y, de forma particularmente preferida, al menos 10. En este tipo de membranas, en virtud de la acusada asimetría unida a la elevada abertura de la segunda superficie se consigue una elevada capacidad de carga de suciedad.

15 En virtud de su estructura específica la membrana conforme a la invención posee, junto a una simultánea capacidad de carga de suciedad, una elevada estabilidad o, respectivamente, resistencia mecánica, manteniéndose también esta estabilidad con un elevado volumen de porosidades de la membrana. Este tipo de resistencias no se alcanzan en membranas comparables, en las que la zona asimétrica con tamaño creciente de poros se extiende hasta la segunda superficie de la membrana. Por tanto, la membrana conforme a la invención puede presentar al mismo  
20 tiempo un elevado volumen de porosidad, la cual es ventajosa para una elevada permeabilidad y, por consiguiente, para un elevado flujo transmembránico, así como para una elevada capacidad de carga de suciedad. La membrana conforme a la invención presenta ventajosamente un volumen de porosidad de al menos 75% en volumen y, de modo particularmente preferido, al menos 80 % en volumen, habiendo resultado particularmente favorable si la porosidad se sitúa entre 80 y 90% en volumen.

25 En el marco de la presente invención, la capacidad de carga de suciedad se determina con ayuda del comportamiento al bloqueo de la membrana en el caso de que la membrana sea atravesada por la corriente de un medio de ensayo en base a una solución acuosa de polvo de café soluble instantáneo. A partir de la variación del flujo transmembránico  $\text{TMF}_{\text{PM}}$  de este medio de ensayo a través de la membrana a lo largo del tiempo, se puede emitir una opinión sobre el comportamiento al bloqueo de la membrana y, con ello, sobre su capacidad de carga de  
30 suciedad. En este caso, la membrana muestra una elevada capacidad de carga de suciedad cuando el flujo transmembránico  $\text{TMF}_{\text{PM}}$  del medio de ensayo sólo varía un poco a lo largo del tiempo, lo que se ha de atribuir a que la membrana no se bloquea de manera digna de mención. La membrana conforme a la invención presenta preferentemente un mantenimiento del flujo transmembránico  $\text{TMF}_{\text{PM}}$  de un medio de ensayo, constituido por una solución acuosa de 0,04 g de polvo de café soluble instantáneo por litro de agua, de al menos 0,5, preferentemente  
35 al menos 0,65, definiéndose el mantenimiento del flujo transmembránico  $\text{TMF}_{\text{PM}}$  como la relación del  $\text{TMF}_{\text{PM}}$  después de un tiempo de 10 min al  $\text{TMF}_{\text{PM}}$  al comienzo de la medición.

El problema conforme a la invención se soluciona, además, por un procedimiento para la producción de la membrana conforme a la invención, conforme a la reivindicación 13, comprendiendo el procedimiento los pasos

- 40 a. Preparación de una solución de colada homogénea a base de un componente polímero y un sistema disolvente, comprendiendo el componente polímero 10 a 25% en peso, referido al peso de la solución, de un primer polímero hidrófugo del grupo de los polímeros sulfónicos aromáticos, así como 2 a 20% en peso, referido al peso de la solución, de un segundo polímero hidrófilo, y estando constituido el sistema disolvente por 5 a 80% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de un disolvente del  
45 componente polímero, 0 a 80% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de un disolvente latente del componente polímero, así como 0 a 70% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de un "no disolvente" del componente polímero,
- b. Atemperar la solución de colada homogénea hasta una temperatura de conformación,
- c. Verter la solución de colada homogénea para dar una película sobre un soporte atemperable, el cual presenta una temperatura al menos 15°C superior que la temperatura de conformación de la solución de colada, y el cual presenta una velocidad  $v_1$ ,
- 50 d. Llevar la película que se encuentra sobre el soporte a través de una zona climatizada con una temperatura en el intervalo comprendido entre 35 y 55°C y una humedad relativa del aire en el intervalo de 40 a 75%,
- e. Introducción de la película que se encuentra sobre el soporte en un medio de coagulación e inducir la coagulación de la película para la formación de una estructura de membrana,
- 55 f. Desprender por tracción del soporte la estructura en forma de membrana mediante un dispositivo de desprendimiento que se mueve con una velocidad  $v_2$  dentro del medio de coagulación, siendo la

velocidad  $v_2$  mayor que la velocidad  $v_1$  del soporte, por lo que la estructura en forma de membrana sufre un estiramiento,

- g. Estabilización de la estructura de membrana en el medio de coagulación,
- h. Extracción de la membrana así obtenida y subsiguiente secado de la membrana.

5 El sistema disolvente utilizado para la preparación de la solución de colada ha de ser adaptado al polímero sulfónico formador de la membrana. Preferentemente, el sistema disolvente comprende disolventes apróticos polares tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona, o sus mezclas, o disolventes próticos como, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactama. Además, el sistema disolvente puede contener hasta 80% en peso de disolventes latentes, entendiéndose por un disolvente latente en el marco de la presente invención uno que sólo  
10 disuelva difícilmente el polímero sulfónico o sólo a temperatura elevada. En el caso de utilizar  $\epsilon$ -caprolactama como disolvente se pueden emplear, por ejemplo  $\gamma$ -butirolactona, propilencarbonato o polialquilénglicol. Aparte de esto, el sistema disolvente puede contener "no disolventes" para el polímero que forma la membrana como, por ejemplo, agua, glicerina, polietilén-glicoles de bajo peso molecular con una media del peso molecular inferior a 1000 Dalton, o alcoholes de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, etanol o isopropanol.

15 Para llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención y para la formación de la estructura característica de la membrana conforme a la invención es ventajoso que la viscosidad de la solución de colada se ajuste a un valor inferior de 10 Pa s, y particularmente ventajoso si se ajusta a un valor inferior a 5 Pa s, determinándose la viscosidad a 40°C. El ajuste de la viscosidad puede tener lugar especialmente por selección y concentración del segundo polímero hidrófilo empleado en el procedimiento conforme a la invención.

20 La colada de la solución de colada para dar una película puede tener lugar de manera en sí conocida, por ejemplo mediante los habituales útiles de conformación tales como boquillas de ranura ancha, cajas de colada o rasquetas. A más tardar en el útil de conformación, la solución de colada se ajusta a la temperatura de conformación. La colada de la solución de colada se efectúa sobre un soporte atemperable, pudiéndose recurrir aquí también a los soportes habituales, de los cuales se pueda desprender por tracción la membrana coagulada. Se pueden emplear, por  
25 ejemplo, papeles recubiertos o bandas metálicas. En el caso del soporte atemperable se trata preferentemente de un cilindro calentable, es decir un cilindro de colada sobre el cual se forma la película por colada.

Esencial para la invención es que la temperatura del soporte sea superior a la temperatura de conformación de la solución de colada. Por ello se origina un gradiente de viscosidades en la solución de colada a lo largo del grosor de la película colada. En virtud de la superior temperatura del soporte, la película colada presenta en la zona del  
30 soporte una viscosidad más baja, por lo que en el posterior contacto con el medio de coagulación se forman estructuras con poros más gruesos. La temperatura del soporte es al menos 15°C y, de modo particularmente preferido, al menos 20°C más elevada que la temperatura de conformación.

Para la creación de la estructura asimétrica con capa de separación situada en su interior es necesario, además, llevar la película que se encuentra sobre el soporte a través de una zona climatizada, en la cual se ha ajustado una  
35 temperatura definida y una humedad relativa del aire definida. La temperatura en la zona climatizada se sitúa en el intervalo entre 35 y 55°C, la humedad relativa del aire se ajusta preferentemente a valores en el intervalo de 40 hasta 75%. El tiempo de permanencia de la película en la zona climatizada, así como la velocidad de flujo del aire en la zona climatizada sobre la película que se acaba de colar, se ha de medir de tal modo, que se induzca una coagulación previa por absorción de la humedad del aire que actúa como "no disolvente" y se obtenga una capa de  
40 separación con tamaño mínimo de poros en el interior de la pared de la membrana. Las condiciones en la zona climatizada tienen al mismo tiempo influencia sobre el tamaño de los poros en la capa de separación.

Después de recorrer la zona climatizada, la película que se encuentra sobre el soporte se introduce en un medio de coagulación y se induce una coagulación para la formación de la estructura de membrana. El medio de coagulación se ha atemperado preferentemente a una temperatura superior a la temperatura ambiental y presenta de modo  
45 particularmente preferido una temperatura superior a 40°C. En una forma de ejecución preferida del procedimiento conforme a la invención el medio de coagulación es agua o, respectivamente, un baño de agua.

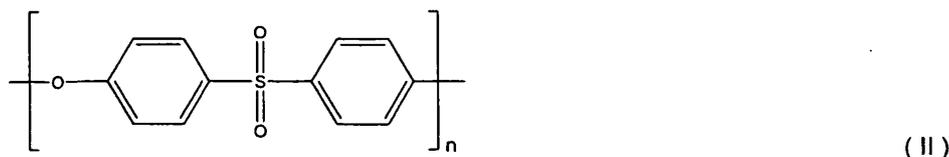
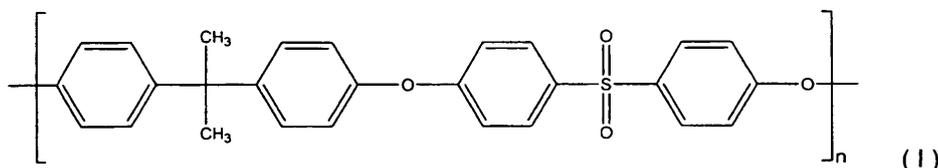
En el medio de coagulación la película precipita primeramente dando la estructura de membrana hasta el punto de que ésta tenga ya una estabilidad suficiente y pueda ser desprendida del soporte, es decir preferentemente del  
50 cilindro de colada. El desprendimiento del cilindro de colada tiene lugar mediante un dispositivo de desprendimiento por tracción, por ejemplo a través de un cilindro de desprendimiento, habiéndose incrementado preferentemente la velocidad de desprendimiento  $v_2$  frente a la velocidad del soporte  $v_1$ , por lo que la estructura de membrana sufre un estiramiento. Preferentemente, la relación de la velocidad  $v_2$  del dispositivo de desprendimiento a la velocidad  $v_1$  del soporte se sitúa entre 1,05:1 hasta 1,2:1. Por ello, se puede alcanzar una elevada porosidad de superficie en la cara de la membrana en formación, que estaba orientada hacia el soporte.

55 A continuación del dispositivo de desprendimiento por tracción, en subsiguientes baños de coagulación se completa la coagulación y se estabiliza la membrana. Estos baños de coagulación pueden presentar una temperatura más elevada frente al primer baño de coagulación anteriormente descrito. La temperatura también se puede incrementar

5 escalonadamente de baño a baño. En este caso, en los baños de coagulación tiene lugar al mismo tiempo una extracción del sistema de disolventes y, por lo regular, de partes del segundo polímero hidrófilo de la estructura de membrana, de manera que los baños de coagulación actúan al mismo tiempo como baños de lavado o de extracción. Como medio de coagulación o, respectivamente, de lavado en estos baños de coagulación o, respectivamente, de lavado se emplea preferentemente agua.

Después de la extracción, la membrana obtenida se seca, por ejemplo mediante un secador de cilindros y la membrana secada se bobina a continuación. Durante la extracción y secado de la membrana es igualmente ventajoso un breve estiramiento para ajustar de forma definida determinadas propiedades de la membrana tales como, por ejemplo, la porosidad de superficie y las propiedades de separación.

10 Conforme a la invención, las membranas se basan en un primer polímero hidrófugo del grupo de los polímeros sulfónicos aromáticos y contienen, además de esto, un segundo polímero hidrófilo. Como polímeros sulfónicos aromáticos se pueden emplear en el marco de la presente invención, por ejemplo polisulfonas, poliétersulfonas, polifenilensulfonas, poliarilétersulfonas o copolímeros o modificaciones de estos polímeros o mezclas de estos polímeros entre sí. En una forma de ejecución preferida el primer polímero hidrófugo es una polisulfona o una poliétersulfona con las unidades moleculares recurrentes representadas en las siguientes fórmulas (I) y (II)



De manera particularmente preferida, como primer polímero hidrófugo se emplea una poliétersulfona conforme a la fórmula (II) puesto que ésta presenta un carácter hidrófugo más bajo que por ejemplo la polisulfona.

20 Como segundo polímero hidrófilo se emplean ventajosamente polímeros de cadena larga, los cuales manifiestan una buena compatibilidad con el primer polímero hidrófugo y los cuales disponen de unidades polímeras recurrentes, que de por sí son hidrófilas. Son preferidos los polímeros que presentan un peso molecular medio  $M_w$  superior a 10.000 Dalton. Los polímeros empleados como segundo polímero hidrófilo tienen igualmente la misión en el procedimiento conforme a la invención de incrementar la viscosidad de la solución homogénea de hilado, es decir de actuar como espesantes, por lo que estos polímeros se designan también a menudo veces como espesantes. Junto a ello, estos polímeros actúan también como formadores de poros o como agentes nucleizantes en la formación de la estructura de membrana. Preferentemente, el segundo polímero hidrófilo es polivinilpirrolidona, polietilénico, alcohol polivinílico, monoéster de poliglicol, polisorbitato tal como, por ejemplo, monooleato de sorbitán polioxi-etileno, carboximetilcelulosa o una modificación o un copolímero de estos polímeros. Particularmente preferida es la polivinilpirrolidona. También es posible en otra forma de ejecución de la invención emplear mezclas de diferentes polímeros hidrófilos y especialmente mezclas de polímeros hidrófilos con diferentes pesos moleculares, por ejemplo mezclas de polímeros cuyo peso molecular se diferencia por el factor 5 o más. La concentración del segundo polímero hidrófilo en la membrana conforme a la invención es preferentemente 0,5 a 7 % en peso, referido al peso de la membrana. Eventualmente, estos polímeros pueden ser modificados aún química o físicamente. Así, por ejemplo, la polivinilpirrolidona puede ser reticulada posteriormente, por ejemplo por radiación con una radiación rica en energía y, por ello, puede hacerse insoluble en agua.

35 Para la modificación de las propiedades de superficie de las membranas conformes a la invención se pueden emplear aditivos que influyan sobre las estabilidad de la membrana, el color, la capacidad de adsorción o de absorción. También son posibles los aditivos que regulen la carga de la membrana, que confieran a la membrana, por ejemplo carácter aniónico o catiónico. Preferentemente, la membrana conforme a la invención contiene, además, un tercer polímero hidrófilo, que es diferente del segundo polímero hidrófilo y que es un polímero sulfónico aromático modificado en hidrófilo. Por la presencia de un polímero de este tipo se influye favorablemente en especial sobre la permeabilidad de la membrana, así como sobre sus propiedades de absorción, y las membranas presentan una hidrofiliilla permanente, lo cual se traduce entre otras cosas en que la membrana pueda ser esterilizada con vapor

múltiples veces y que también después de 30 ciclos de esterilización las propiedades hidrófilas permanecen esencialmente inalteradas. En una forma de ejecución particularmente preferida el polímero sulfónico aromático modificado en hidrófilo se encuentra en la membrana conforme a la invención en una concentración de 1 a 50% en peso, referido al peso de la membrana, siendo la suma de los polímeros hasta 100%. Para ello, en el procedimiento para la producción de las membranas preferidas conformes a la invención el componente polímero comprende, además, un tercer polímero hidrófilo, que es diferente del segundo polímero hidrófilo y es un polímero sulfónico aromático modificado en hidrófilo. La solución de colada contiene preferentemente el polímero sulfónico aromático modificado en hidrófilo en una concentración de 0,2 a 20% en peso, referido al peso de la solución de colada, disuelto homogéneamente.

En el caso del polímero sulfónico aromático modificado en hidrófilo, puede tratarse de uno de éstos en el cual los grupos funcionales hidrófilos están ligados covalentemente al polímero sulfónico. Pero también se puede tratar de un copolímero en base a un polímero sulfónico, en el cual haya contenidos segmentos hidrófilos, por ejemplo de un copolímero de un polímero sulfónico con un polímero hidrófilo tal como, por ejemplo polivinilpirrolidona o polietilenglicol. Por razones de compatibilidad, es particularmente ventajoso que el polímero sulfónico aromático modificado en hidrófilo se base en el primer polímero sulfónico aromático hidrófugo, es decir que la estructura de membrana contenga una mezcla de un primer polímero sulfónico aromático hidrófugo y una modificación hidrófila de este polímero. Se consiguen muy buenos resultados si, en el caso del polímero sulfónico aromático modificado en hidrófilo se trata de un polímero sulfónico sulfonado, presentando preferentemente este polímero sulfónico sulfonado un grado de sulfonación en el intervalo de 3 a 10%. Las membranas conformes a la invención que contienen una combinación de poliétersulfona y poliétersulfona sulfonada presentan una permeabilidad particularmente elevada para agua y proteínas, así como una escasa tendencia a la adsorción, por ejemplo de proteínas y, por consiguiente, un escaso ensuciamiento (Fouling).

No por último, en virtud de su particular estructura y de sus propiedades de superficie, las membranas conformes a la invención se caracterizan por una elevada permeabilidad y, por consiguiente, también por un elevado flujo transmembránico para el agua. Las membranas conformes a la invención presentan preferentemente un flujo transmembránico TMF de al menos 10.000 l/m<sup>2</sup>·h·bar), de modo que el flujo transmembránico en función del diámetro d<sub>max</sub> del máximo poro de separación cumple al mismo tiempo con la condición (III), la cual refleja la dependencia del flujo transmembránico del tamaño de los poros en la capa de separación:

$$TMF \geq 85.000 d_{max}^2, \quad (III)$$

en donde d<sub>max</sub> es el diámetro del máximo poro de separación en µm y representa el diámetro del máximo poro en la capa de separación. En una forma de ejecución preferida de la invención el flujo transmembránico cumple con la condición (IV):

$$TMF \geq 105.000 d_{max}^2, \quad (IV)$$

El diámetro del máximo poro de separación se determina mediante el método del punto de burbuja (ASTM n° 128-61 y F 316-86), para lo cual es adecuado el método descrito, por ejemplo, en el documento DE-A-36 17 724. En este caso, el d<sub>max</sub> se obtiene a partir de la presión del recinto gaseoso P<sub>B</sub> correspondiente al punto de burbuja, según la relación (V)

$$D_{max} = \sigma_B \sqrt{P_B} \quad (V)$$

En este caso, σ<sub>B</sub> es una constante que depende principalmente del líquido humectante empleado en la medición. Para el agua σ<sub>B</sub> a 25°C es 2,07n·bar. En una forma de ejecución particularmente preferida el flujo transmembránico de la membrana conforme a la invención es al menos 15.000 l/(m<sup>2</sup>·h·bar).

Sorprendentemente, las membranas conformes a la invención presentan una excelente permeabilidad para soluciones acuosas de proteínas. Preferentemente, las membranas de la invención presentan para una solución acuosa de BSA (Bovine Serum Albumin, albúmina de suero bovino) un flujo de filtrado de al menos 750 l/h·m<sup>2</sup>, obteniéndose el flujo de filtrado 15 min después del inicio de una filtración de una solución acuosa de BSA con una concentración de BSA de 2g/l y un valor pH de 5 con una presión transmembránica de 0,4 bar. De modo particularmente preferido, el flujo de filtrado de la solución acuosa de BSA es al menos 1.000 l/h·m<sup>2</sup>, y membranas excelentes conformes a la invención presentan un flujo de filtrado de la solución acuosa de BSA de al menos 2.000 l/h·m<sup>2</sup>,

Aparte de por un elevado flujo de filtrado para soluciones acuosas de proteína, las membranas conformes a la invención se caracterizan también porque el flujo de filtrado para este tipo de soluciones de proteínas presenta una elevada estabilidad durante el tiempo de filtración, es decir que sólo se puede apreciar una disminución relativamente baja del flujo de filtrado a lo largo del tiempo. Las membranas preferidas presentan un mantenimiento del flujo de filtrado de al menos 35%, definiéndose el mantenimiento del flujo de filtrado como la relación del flujo de

- filtrado después de 120 min al flujo de filtrado después de 5 min, en el caso de una filtración de una solución acuosa de BSA con una concentración de BSA de 2g/l y un valor pH de 5 con una presión transmembránica de 0,4 bar. De modo particularmente preferido, el mantenimiento del flujo de filtrado de las membranas conformes a la invención es al menos 45% y, preferido en gran medida, al menos 50%. Membranas con propiedades de fluencia de tal manera favorables en el caso de la filtración de soluciones de proteínas no se encuentran en el estado actual de la técnica. Las citadas propiedades de fluencia para soluciones de BSA ya se comprobaron también especialmente en membranas conformes a la invención con poros relativamente pequeños en la capa de separación, es decir preferentemente en membranas que presentan un poro nominal de 0,2  $\mu\text{m}$ . En este caso, el poro nominal se define a través de la capacidad de retención de la membrana frente a microorganismos específicos. Así por ejemplo, una membrana con un poro nominal de 0,2  $\mu\text{m}$  retiene bacterias del género *Brevundimonas* diminuta, una membrana con un poro nominal de 0,45  $\mu\text{m}$  retiene bacterias del género *Serratia marcescens*, etc.. Otros tamaños de poro nominales habituales son 0,1  $\mu\text{m}$ , 0,6  $\mu\text{m}$  y 1,2  $\mu\text{m}$ . Los ensayos o, respectivamente, la determinación de los tamaños de poro nominales se describen, por ejemplo, en la prescripción HIMA n° 3, vol. 4, 1982 (Health Industry Manufacturers Association).
- 15 Las membranas conformes a la invención en forma de láminas planas, es decir las membranas planas conformes a la invención son especialmente adecuadas para microfiltración. Este tipo de membranas presentar por lo regular diámetros de los poros de separación máximos entre 0,01 y 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 0,1 y 5  $\mu\text{m}$  y, de modo particularmente preferido, entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, la membrana plana conforme a la invención presenta un grosor entre 10 y 300  $\mu\text{m}$ , de modo particularmente preferido, entre 30 y 150  $\mu\text{m}$ .
- 20 La invención se describe a continuación con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos y figuras, no limitándose por los ejemplos la amplitud de la invención.
- Muestran:
- Fig. 1: Imagen por microscopía electrónica por retículos (REM) de la sección transversal de la membrana conforme al ejemplo 1 aumentada 600 veces.
- 25 Fig. 2: Imagen REM de un corte de la sección transversal de la membrana conforme al ejemplo 1 en la zona de la cara de la membrana, que en la producción estaba orientada hacia el cilindro de colada (cara del cilindro), con la capa con tamaño de poros mínimo, aumentada 2700 veces.
- Fig. 3: Imagen REM de la superficie de la membrana conforme al ejemplo 1, que en la producción estaba orientada hacia el cilindro de colada (cara del cilindro), aumentada 500 veces.
- 30 Fig. 4: Imagen REM de la superficie de la membrana conforme al ejemplo 1, que en la producción estaba en la cara opuesta al cilindro (cara orientada al aire), aumentada 2000 veces.
- Fig. 5: Imagen REM de la sección transversal de la membrana conforme al ejemplo 2, aumentada 600 veces.
- Fig. 6: Imagen REM de un corte de la sección transversal de la membrana conforme al ejemplo 2 en la zona de la cara de la membrana, que en la producción estaba orientada hacia el cilindro de colada (cara del cilindro) con la capa con tamaño de poros mínimo, aumentada 2700 veces.
- 35 Fig. 7: Imagen REM de la superficie de la membrana conforme al ejemplo 2, que en la producción estaba orientada hacia el cilindro de colada (cara del cilindro), aumentada 500 veces.
- Fig. 8: Imagen REM de la superficie de la membrana conforme al ejemplo 2, que en la producción estaba en la cara opuesta al cilindro (cara orientada al aire), aumentada 2000 veces.
- 40 Fig. 9: Imagen REM de la sección transversal de la membrana conforme al ejemplo 3, aumentada 600 veces.
- Fig. 10: Imagen REM de un corte de la sección transversal de la membrana conforme al ejemplo 3 en la zona de la cara de la membrana, que en la producción estaba orientada hacia el cilindro de colada (cara del cilindro), con la capa con tamaño de poros mínimo, aumentada 2700 veces.
- 45 Fig. 11: Imagen REM de la superficie de la membrana conforme al ejemplo 3, que en la producción estaba orientada hacia el cilindro de colada (cara del cilindro), aumentada 500 veces.
- Fig. 12: Imagen REM de la superficie de la membrana conforme al ejemplo 3, que en la producción estaba en la cara opuesta al cilindro (cara orientada al aire), aumentada 2000 veces.

En los ejemplos, para la caracterización de las membranas se aplicaron los siguientes métodos:

Determinación del volumen de porosidad

5 Se pesan cuatro muestras de aproximadamente 15 cm<sup>2</sup> de la membrana a investigar y se conservan durante 16 horas en aproximadamente 50 ml de agua. A continuación se extraen las muestras del agua y se separa el agua en exceso con papel secante. Las muestras previamente así tratadas se pesan para determinar su peso en mojado y después se secan durante 16 horas a 50°C. Después de enfriar se determina el peso de las muestras secadas (peso en seco).

10 El volumen de la porosidad se determina a partir del valor medio del agua absorbida (peso en mojado menos peso en seco), referido al valor medio de los pesos en seco de las muestras, utilizando las densidades del agua y del polímero que forma la estructura de la membrana (primer polímero hidrófugo).

Flujo transmembránico (permeabilidad al agua)

15 De la membrana a estudiar se extraen por troquelado muestras de membrana en forma de disco con un diámetro de 15 cm y se fijan tensándolas, de forma hermética para el fluido a todo lo largo del perímetro, en un soporte adecuado para muestras, de modo que resulte una superficie de libre medición de 43,20 cm<sup>2</sup>. El soporte para muestras se encuentra en una carcasa, a través de la cual puede circular agua a presión. Entonces, a través de la muestra de membrana así fijada, desde la cara en la que se encuentra la capa de separación de la membrana se hace fluir agua totalmente desalada, templada a 25°C, bajo una presión definida entre 0,4 y 1 bar. Gravimétrica o volumétricamente se determina el volumen de agua que pasó a través de la muestra de membrana durante un tiempo medición de 60 s.

20 El flujo transmembránico TMF se determina según la fórmula (VI)

$$\text{TMF} \left[ \frac{\text{l}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right] = \frac{V_w}{\Delta t \cdot A_M \cdot \Delta p} \cdot 600 \quad (\text{VI})$$

en la cual son:

$V_w$  = Volumen de agua [ml] que fluyó a través de la membrana durante el tiempo de medición

$\Delta t$  = Tiempo de medición [min]

25  $A_M$  = Superficie de la muestra de membrana atravesada por el flujo (43,20 cm<sup>2</sup>)

$\Delta p$  = Presión fijada durante la medición [bar]

Determinación de la capacidad de carga de suciedad

La capacidad de carga de suciedad se determina por medio del comportamiento al bloqueo de la membrana al fluir a través de la membrana un medio de ensayo a base de polvo de café instantáneo soluble.

30 Como medio de ensayo se dispone previamente una solución de 200 mg de polvo de café soluble instantáneo en 5 l de agua totalmente desalada, en un recipiente a presión provisto de un agitador y se mantiene homogéneo durante la medición con ayuda del agitador. Una muestra de membrana extraída por troquelado de la membrana a ensayar, con un diámetro de 50 mm, se fija tensándola en un soporte para filtros de tal modo, que la cara opuesta a la capa de separación, es decir la cara con poros abiertos que representa la cara de entrada del flujo, reciba durante el

35 ensayo el flujo de entrada del medio de ensayo. La superficie efectiva de filtrado es 9,6 cm<sup>2</sup>. El medio de ensayo se hace circular a través de la membrana desde el recipiente a presión con una presión constante de 0,4 bar durante un tiempo de 10 min. El volumen de la solución de ensayo que ha fluido a través se registra a lo largo del tiempo y de los datos obtenidos se determina el flujo transmembránico (TMF<sub>PM</sub>) de la solución de ensayo a lo largo del tiempo, análogamente para el flujo transmembránico para el agua. A partir de la variación del flujo transmembránico TMF<sub>PM</sub> a lo largo del tiempo, es decir, de la relación del TMF<sub>PM</sub> después del tiempo de medición de 10 min, al TMF<sub>PM</sub> al comienzo de la medición, se puede deducir una opinión sobre el comportamiento al bloqueo de la membrana y, con ello, sobre su capacidad de carga de suciedad. En este caso, la membrana presenta una alta capacidad de carga de suciedad cuando el flujo transmembránico TMF<sub>PM</sub> a lo largo del tiempo sólo varía un poco, de lo que se deduce que la membrana no se bloquea de forma apreciable.

45 Determinación del flujo de filtrado de una solución acuosa de albúmina de suero bovino (solución BSA)

El flujo de filtrado de una solución acuosa de BSA se determina en un aparato de Cross-Flow con corriente de alimentación recirculante. De la membrana a ensayar se ensayan paralelamente dos muestras de respectivamente 5,3 cm<sup>2</sup>. En primer lugar las muestras de membrana se equilibran en una solución de tampón fosfato (pH 5,67 mM)

y, a continuación, se llevan a la celda de ensayo. Primero se mide el flujo a 0,4 bar durante 60 min para la solución de tampón fosfato, hasta obtener valores estables. Después, se llena el depósito para la corriente de alimentación con una solución de BSA (2 g/l, en tampón fosfato, pH 5) y se mide el flujo de filtrado  $J_{MF}$  [ $l/(h \cdot m^2)$ ] a través de la membrana a lo largo del tiempo, a 0,4 bar, de forma continua durante 120 min.

### 5 Ejemplo 1:

En un recipiente calentable se dispusieron previamente 55,31 kg de una mezcla atemperada a 40°C de 75% en peso de  $\gamma$ -butirolactona y 25% en peso de  $\epsilon$ -caprolactama y en el espacio de 1 h se disolvieron bajo agitación 1,05 kg de poliétersulfona sulfonada (SPES) con un grado de sulfonación del 5%. A continuación, bajo agitación se añadieron  
10 se añadieron finamente dispersos y con agitación 11,25 kg de polivinilpirrolidona (PVP, tipo K30, Fa. ISP) y se homogeneizó. Bajo aplicación de vacío y alimentación con nitrógeno se expulsó en gran medida el oxígeno del recipiente. Después, el recipiente se calentó a 95°C y bajo una intensa agitación durante 8 h se preparó una solución homogénea. Después de enfriar la solución a 80°C, se añadieron lentamente 18,44 kg de polietilenglicol PEG 200,  
15 se agitó intensamente y se homogeneizó durante 3 h. Después, la solución de la membrana se enfrió a 40°C y se desgasificó mediante vacío. La solución homogénea obtenida tenía a 40°C una viscosidad de 3,6 Pa s.

La solución de colada acabada, se vertió mediante una caja de colada atemperada a 40°C sobre un cilindro metálico de colada atemperado a 62°C para dar una película con un grosor de aproximadamente 160  $\mu$ m. La película situada  
20 sobre el cilindro de colada se llevó a través de una zona climatizada y se sometió durante aproximadamente 11 s a un clima de 44°C y 48% de humedad relativa, antes de ser introducida en un baño de coagulación con agua atemperada a 62°C. Después de un tiempo de permanencia de 11 s para la formación de la estructura de la membrana, la película se desprendió del cilindro de colada mediante un cilindro de separación por tracción con una  
25 velocidad aumentada en 9% con respecto a la velocidad del cilindro de colada, por lo que la película o, respectivamente, la estructura de la membrana sufrió un estiramiento para la abertura de los poros de superficie. En subsiguientes baños de agua, la membrana se fijó escalonadamente en agua a temperaturas crecientes hasta 90°C y el disolvente se extrajo junto con las partes gruesas de PVP. El secado de la membrana tuvo lugar mediante una  
30 secadora de cilindros. En el interior de la zona de lavado y secado tuvo lugar un nuevo aumento de velocidad de aproximadamente 5%.

La membrana así producida era permanentemente hidrófila y espontáneamente humectable con agua y tenía un  
35 poro de separación máximo de 0,48  $\mu$ m, determinado por el método del punto de burbuja, así como un poro nominal de 0,2  $\mu$ m. Presentaba un flujo transmembránico de aproximadamente 27.000  $l/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ , así como una porosidad de 83% en volumen. El flujo de filtrado para la solución de BSA 15 min después del inicio de la filtración se determinó en aproximadamente 7400  $l/h \cdot m^2$ . El flujo de filtrado para solución de BSA después de 5 min y después de 120 min eran de 8200  $l/h \cdot m^2$  y respectivamente 4500  $l/h \cdot m^2$ , de manera que resultaba un rendimiento del flujo de filtrado de 55%. La membrana tenía una elevada capacidad de carga de suciedad. En el ensayo se ponía de  
40 manifiesto un flujo transmembránico  $TMF_{PM}$  relativamente constante para el medio de ensayo utilizado a lo largo del tiempo; después de 10 min el  $TMF_{PM}$  había bajado sólo en 20%.

La membrana presentaba sobre su sección transversal una estructura con una capa de separación situada dentro, es decir la capa con tamaño de poro mínimo se situaba en el interior de la pared de la membrana a una distancia de  
45 aproximadamente 10  $\mu$ m de la cara de la membrana, la cual en la producción estaba orientada primeramente al aire (Fig. 1, 2). Según se comprueba en la imagen REM representada en la Fig. 1, el tamaño de los poros partiendo de la capa con tamaño de poros mínimo hacia la cara del cilindro aumentaba primero en una zona asimétrica y permanecía después prácticamente inalterada en una zona de aproximadamente  $\frac{1}{4}$  del grosor de la pared en una zona esencialmente isotrópica. Poco antes de la superficie de la membrana luego limitante, disminuía el tamaño de los poros en dirección a la superficie del cilindro. Tanto la cara del cilindro (Fig. 3) como también la cara orientada al  
50 aire de la membrana (Fig. 4) presentaban una estructura de poros abiertos. El tamaño medio de los poros en la cara de la membrana orientada al cilindro se situaba claramente por encima de 5  $\mu$ m.

### Ejemplo 2

Se procedió como en el ejemplo 1, ajustándose sin embargo en la zona climatizada una temperatura de 44°C y una humedad relativa del aire de 62%.

La membrana así producida tenía un poro de separación máximo de 0,65  $\mu$ m, determinado por el método del punto  
55 de burbuja, así como un poro nominal de 0,45  $\mu$ m. Presentaba un flujo transmembránico de aproximadamente 54.000  $l/(m^2 \cdot h \cdot bar)$  y mostraba una elevada permeabilidad frente a soluciones de BSA, al mismo tiempo que una escasa disminución de la permeabilidad a lo largo del tiempo. La membrana tenía igualmente una elevada capacidad de carga de suciedad. En el ensayo mostraba un flujo transmembránico  $TMF_{PM}$  relativamente constante a lo largo del tiempo; después de 10 min el  $TMF_{PM}$  había bajado aproximadamente sólo hasta 75% del valor de partida.

La membrana presentaba igualmente sobre su sección transversal la estructura conforme a la invención con una capa de separación situada dentro (Fig. 5). Partiendo de la capa con tamaño de poros mínimo, el tamaño de los poros aumenta primeramente hacia la cara de la membrana, que estaba orientada al cilindro de colada durante la producción de la membrana, es decir hacia la cara del cilindro en una zona asimétrica, y permanece después esencialmente inalterada en una zona de aproximadamente 1/3 del grosor de la pared. Poco antes de la superficie de la membrana luego limítrofe, disminuye el tamaño de los poros en dirección a la superficie. La capa con tamaño mínimo de poros, es decir la capa de separación se encontraba dentro de la pared de la membrana a una distancia de aproximadamente 10 a 15  $\mu\text{m}$  de la superficie limitante, es decir de la cara orientada al aire de la membrana (Fig. 6). La cara del cilindro (Fig. 7) y la cara orientada al aire de la membrana (Fig. 8) presentan una estructura acusadamente abierta.

### Ejemplo 3

Se procedió como en el Ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, el cilindro de colada y el baño de coagulación se ajustaron a una temperatura de 70°C. En la zona climatizada reinaba una temperatura de 44°C y una humedad relativa del aire del 69%. El cilindro de desprendimiento por tracción en el baño de coagulación tenía una velocidad incrementada en 10% frente a la velocidad del cilindro de colada.

La membrana así producida tenía un poro de separación máximo de 0,87  $\mu\text{m}$  determinado por el método del punto de burbuja, así como un poro nominal de 0,60  $\mu\text{m}$ . Presentaba un flujo transmembránico de aproximadamente 102.000  $\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ , y mostraba una elevada permeabilidad frente a soluciones de BSA, al mismo tiempo que una escasa disminución de la permeabilidad a lo largo del tiempo. La membrana tenía igualmente una elevada capacidad de carga de suciedad. En el ensayo mostraba un flujo transmembránico  $\text{TMF}_{\text{PM}}$  relativamente constante a lo largo del tiempo para el medio de ensayo utilizado; también el  $\text{TMF}_{\text{PM}}$  se encontraba todavía al cabo de una hora en un nivel alto.

La estructura de la membrana se puede ver a partir de las imágenes REM mostradas en las Figs. 9 a 12. Según ellas, la membrana presentaba igualmente sobre su sección transversal una estructura de poros integralmente asimétrica conforme a la invención, con una capa de separación situada en su interior (Fig. 9). También en esta membrana el tamaño de los poros aumenta primero partiendo de la capa de separación hacia la cara del cilindro, permanece después sensiblemente constante aproximadamente a partir del centro de la pared y a continuación disminuye hacia la cara de la membrana orientada al cilindro. La capa con tamaño mínimo de poros, es decir la capa de separación, se encontraba en el interior de la pared de la membrana a una distancia de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  de la superficie limítrofe, es decir de la cara de la membrana orientada al aire (Fig. 10). La cara del cilindro (Fig. 11) era abierta de poros con grandes poros en la superficie. La cara de la membrana orientada al aire (Fig. 12) mostraba igualmente una estructura abierta de poros con un tamaño de poros homogéneos.

### Ejemplo 4:

En un recipiente calentable se dispusieron previamente 55,31 kg de una mezcla atemperada a 40°C de 75% en peso de  $\gamma$ -butirolactona y 25% en peso de  $\epsilon$ -caprolactama y bajo agitación se esparcieron 15 kg de poliétersulfona (PES, tipo Ultrason E6020, Fa. BASF) y se disolvieron durante 4 h. Después, se añadieron finamente dispersos y con agitación 11,25 kg de polivinilpirrolidona (PVP, tipo K30, Fa. ISP) y se homogeneizó. Bajo aplicación de vacío y alimentación con nitrógeno se expulsó del recipiente en gran medida el oxígeno. Después, el recipiente se calentó a 95°C y bajo una intensa agitación durante 8 h se preparó una solución homogénea. Después de enfriar la solución a 80°C, se añadieron lentamente 18,44 kg de polietilenglicol PEG 200, se agitó intensamente y se homogeneizó durante 3 h. Después, la solución de colada se enfrió a 40°C y se desgasificó mediante vacío.

La solución de colada acabada, se vertió mediante una caja para colada atemperada a 30°C sobre un cilindro de colada metálico atemperado a 66°C para dar una película con un grosor de aproximadamente 16  $\mu\text{m}$ . La película situada sobre el cilindro de colada se llevó a través de una zona climatizada y se sometió durante aproximadamente 11 s a un clima de 42°C y 51% de humedad relativa, antes de ser introducida en un baño de coagulación con agua atemperada a 66°C. Después de la formación de la estructura de la membrana, la película se desprendió del cilindro de colada mediante un cilindro de separación por tracción con una velocidad aumentada en 6% con respecto a la velocidad del cilindro de colada, por lo que la película o, respectivamente, la estructura de la membrana sufrió un estiramiento para la apertura de los poros de superficie. En subsiguientes baños de agua, la membrana se fijó escalonadamente en agua a temperaturas crecientes hasta 90°C y el disolvente se extrajo junto con las partes gruesas de PVP. El secado de la membrana tuvo lugar mediante una secadora de cilindros a aproximadamente 60-80°C. En el interior de la zona de lavado y secado tuvo lugar un nuevo aumento de velocidad de aproximadamente 9%.

El poro de separación máximo de la membrana así obtenida, determinado mediante el método del punto de burbuja, tenía un tamaño de 0,47  $\mu\text{m}$ . El poro nominal era de 0,20  $\mu\text{m}$ . La membrana presentaba un flujo transmembránico de aproximadamente 27.400  $\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ .

5 La membrana mostraba, documentado por las imágenes REM, una estructura porosa asimétrica con la capa de separación situada dentro de la pared. Partiendo de la capa de separación, la estructura orientada hacia la superficie, la cual en la producción de la membrana estaba orientada al cilindro de colada (cara del cilindro), se transformaba en una estructura de poros acusadamente gruesos. En directa proximidad a la superficie la estructura porosa de volvía a densificar algo, por lo que se garantizaba una buena estabilidad mecánica de la capa de superficie, así como de la capa con poros gruesos situada debajo. En dirección a la otra superficie (cara orientada al aire) la estructura se vuelve igualmente de poros más gruesos, pero en una medida claramente menor que en dirección de la cara del cilindro.

#### Ejemplo 5

10 En un recipiente calentable se dispuso previamente una mezcla atemperada a 40°C de 46,45 kg de  $\gamma$ -butirolactona y 15,49 kg de  $\epsilon$ -caprolactama, en la cual bajo agitación se incorporaron primero 1,05 kg de poliétersulfona sulfonada (SPES) con un grado de sulfonación del 5% y, a continuación, bajo agitación 13,95 kg de poliétersulfona (PES, tipo Ultrason E6020, Fa. BASF) y se disolvieron durante 4 h. Después, se añadieron finamente dispersados y con agitación 3,5 kg de PVP tipo K90 (Fa. ISP) de elevado peso molecular y se homogeneizó. Bajo aplicación de vacío y alimentación con nitrógeno se expulsó en gran medida el oxígeno del recipiente. Después, el recipiente se calentó a 95°C y bajo una intensa agitación durante 8 h se preparó una solución homogénea. Después de enfriar la solución a 80°C, se añadieron muy lentamente 19,56 kg de polietilenglicol PEG 200, se removió intensamente y se homogeneizó durante 3 h. Después, la solución de colada se enfrió a 40°C y se desgasificó mediante vacío.

20 La solución de colada acabada, se vertió mediante una caja para colada atemperada a 30°C sobre un cilindro metálico de colada atemperado a 66°C y movido a una velocidad de 3,0 m/min para dar una película con un grosor de aproximadamente 160  $\mu\text{m}$ . La película situada sobre el cilindro de colada se llevó a través de una zona climatizada y se sometió durante aproximadamente 11 s a un clima de 41°C y 47% de humedad relativa, antes de ser introducida en un baño de coagulación con agua atemperada a 66°C. Después de la formación de la estructura de la membrana, la película se desprendió del cilindro de colada mediante un cilindro de separación por tracción con una velocidad aumentada en 6% con respecto a la velocidad del cilindro de colada, por lo que la película o, respectivamente, la estructura de la membrana sufrió un estiramiento para la abertura de los poros de superficie. En subsiguientes baños de agua, la membrana se fijó escalonadamente en agua a temperaturas crecientes hasta 90°C y el disolvente se extrajo junto con las partes gruesas de PVP. El secado de la membrana tuvo lugar mediante una secadora de cilindros a aproximadamente 60-80°C. Dentro de la zona de lavado y secado tuvo lugar un nuevo aumento de velocidad de aproximadamente 9%.

El poro de separación máximo de la membrana así obtenida, determinado mediante el método del punto de burbuja, tenía un tamaño de 0,55  $\mu\text{m}$ . La membrana presentaba un flujo transmembránico de aproximadamente 45.000  $\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$  y mostraba una elevada permeabilidad frente a soluciones de BSA.

#### Ejemplo 6

35 En un recipiente calentable se dispuso previamente a 40°C 22,645 kg de N-metilpirrolidona (NMP) y bajo agitación se incorporaron bajo agitación primero 7,50 kg de poliétersulfona (SPS) de tipo Ultrason E6020, Fa. BASF ) y, después, finamente dispersos y con agitación 2,063 kg de PVP tipo K90 (Fa. ISP) de elevado peso molecular y se homogeneizaron. Bajo aplicación de vacío y alimentación con nitrógeno se expulsó en gran medida el oxígeno del recipiente. Después, el recipiente se calentó a 90°C y bajo una intensa agitación durante 6 h se preparó una solución homogénea. Después de enfriar la solución a 60°C, se añadió muy lentamente una mezcla de 1,618 kg de agua y 16,175 kg de polietilenglicol PEG 200, se agitó intensamente y se homogeneizó durante 3 h. Después, la solución de colada se enfrió a 40°C y se desgasificó mediante vacío.

45 La solución de colada acabada, se vertió mediante una caja para colada atemperada a 40°C sobre un cilindro metálico de colada atemperado a 60°C con una velocidad de acabado de 6,0 m/min para dar una película con un grosor de aproximadamente 160  $\mu\text{m}$ . La película situada sobre el cilindro de colada se llevó a través de una zona climatizada y se sometió durante aproximadamente 11 s a un clima de 43°C y 57% de humedad relativa, antes de ser introducida en un baño de coagulación con agua atemperada a 60°C. En subsiguientes baños de agua, la membrana se fijó escalonadamente en agua a temperaturas crecientes hasta 90°C y el disolvente se extrajo junto con las partes gruesas de PVP. El secado de la membrana tuvo lugar mediante una secadora de cilindros a aproximadamente 60-80°C. Dentro de la zona de lavado y secado tuvo lugar un nuevo aumento de velocidad de aproximadamente 25%.

El poro de separación máximo, determinado mediante el método del punto de burbuja, de la membrana así obtenida tenía un tamaño de 0,56  $\mu\text{m}$ . El flujo transmembránico era aproximadamente 36.000  $\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ .

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Membrana integralmente asimétrica en forma de una lámina plana especialmente para la microfiltración, en base a un primer polímero hidrófugo formador de película del grupo de los polímeros sulfónicos aromáticos, presentando la membrana una pared de membrana con una primera y una segunda superficie porosa, así como situada entre las superficies una parte interior de la pared, una estructura porosa con una distribución de tamaños de partículas sobre la pared de la membrana y, en el interior de la pared, una capa de separación con un tamaño mínimo de poros, así como, partiendo de ésta en dirección a la primera superficie, una primera zona asimétrica y en dirección a la segunda superficie, una segunda zona asimétrica con tamaños crecientes de poros en dirección a las superficies, y presentando la segunda superficie poros con un diámetro medio de al menos  $1\mu\text{m}$ ,
- 10 caracterizada porque la membrana se compone al menos en el 40% en peso del primer polímero hidrófugo formador de película, la membrana comprende un segundo polímero hidrófilo, siendo la concentración del segundo polímero hidrófilo 0,1-10% en peso referido al peso de la membrana, la capa de separación con tamaño de poros mínimo se encuentra en una zona de la pared de la membrana orientada hacia la primera superficie y el tamaño de poros a continuación de la segunda zona asimétrica en dirección a la segunda superficie atraviesa un máximo.
- 15 2. Membrana según la reivindicación 1, caracterizada porque el máximo del tamaño de poros se encuentra en una zona esencialmente isotrópica contigua a la segunda zona asimétrica, en la cual el tamaño de poros es esencialmente constante, extendiéndose la zona isotrópica sobre 15 a 70% de la pared de la membrana.
- 20 3. Membrana según una o las dos reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el polímero sulfónico aromático es una polisulfona o una poliétersulfona.
4. Membrana según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el segundo polímero hidrófilo presenta un peso molecular medio  $M_w$  superior a 10.000 Dalton.
- 25 5. Membrana según la reivindicación 4, caracterizada porque el segundo polímero hidrófilo es polivinilpirrolidona, polietilenglicol, alcohol polivinílico, monoéster de poliglicol, polisorbitato, carboximetilcelulosa, ácido poliacrílico, poliacrilato o una modificación o un copolímero de estos polímeros.
6. Membrana según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque contiene, además, un tercer polímero, que es diferente del segundo polímero hidrófilo, siendo el tercer polímero hidrófilo un polímero sulfónico aromático modificado en hidrófilo.
- 30 7. Membrana según la reivindicación 6, caracterizada porque el polímero sulfónico modificado en hidrófilo se presenta en una concentración de 1 a 50% en peso referido al peso de la membrana.
8. Membrana según una o las dos reivindicaciones 6 o 7, caracterizada porque el polímero sulfónico aromático modificado en hidrófilo se basa en el primer polímero sulfónico aromático hidrófugo.
- 35 9. Membrana según una o varias de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada porque el polímero sulfónico aromático modificado en hidrófilo es un polímero sulfónico sulfonado.
10. Membrana según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque la relación del tamaño medio de los poros en la primera superficie al tamaño medio de los poros en la segunda superficie es al menos 5.
- 40 11. Membrana según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque presenta un volumen de porosidad de al menos 75% en volumen.
12. Membrana según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque presenta un poro nominal de  $0,2\mu\text{m}$ .
- 45 13. Procedimiento para la producción de una membrana según la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento los pasos
- a) Preparación de una solución de colada homogénea a base de un componente polímero y un sistema disolvente, comprendiendo el componente polímero 10 a 25% en peso, referido al peso de la solución, de un primer polímero hidrófugo del grupo de los polímeros sulfónicos aromáticos, así como 2 a 20% en peso, referido al peso de la solución, de un segundo polímero hidrófilo y estando constituido el sistema disolvente por 5 a 80% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de

un disolvente del componente polímero, 0 a 80% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de un disolvente latente del componente polímero, así como 0 a 70% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de un "no disolvente" del componente polímero,

- 5
- b) Atemperar la solución de colada homogénea hasta una temperatura de conformación,
- c) Verter la solución de colada homogénea para dar una película, sobre un soporte atemperable que presenta una temperatura al menos 15°C superior que la temperatura de conformación de la solución de colada, y el cual presenta una velocidad  $v_1$ ,
- 10
- d) Llevar la película que se encuentra sobre el soporte a través de una zona climatizada con una temperatura en el intervalo entre 35 y 55°C y una humedad relativa del aire en el intervalo de 40 a 75%,
- e) Introducción de la película que se encuentra sobre el soporte en un medio de coagulación e inducir la coagulación de la película para la formación de una estructura de membrana,
- 15
- f) Desprender del soporte la estructura en forma de membrana mediante un dispositivo de desprendimiento por tracción que se mueve con una velocidad  $v_2$  dentro del medio de coagulación, siendo la velocidad  $v_2$  mayor que la velocidad  $v_1$  del soporte, por lo que la estructura en forma de membrana sufre un estiramiento,
- g) Estabilización de la estructura de membrana en el medio de coagulación,
- h) Extracción de la membrana así obtenida y subsiguiente secado de la membrana.
- 20
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el polímero sulfónico aromático es una polisulfona o una poliétersulfona.
15. Procedimiento según la reivindicación 13 o 14, caracterizado porque el segundo polímero hidrófilo presenta un peso molecular medio  $M_w$  superior a 10.000 Dalton.
- 25
16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque como segundo polímero hidrófilo se emplea polivinilpirrolidona, polietilénico, alcohol polivinílico, monoéster de poliglicol, polisorbitato, carboximetilcelulosa, ácido poliacrílico, poliacrilato o una modificación o un copolímero de estos polímeros.
17. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque la viscosidad de la solución de colada homogénea se ajusta a una viscosidad por debajo de 10 Pa s, determinada a 40°C.
- 30
18. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado porque la solución de colada contiene, además, 0,2 a 20% en peso, referido al peso de la solución de colada, de un tercer polímero hidrófilo, el cual es diferente del segundo polímero hidrófilo, siendo el tercer polímero hidrófilo un polímero aromático sulfonado modificado en hidrófilo.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el polímero aromático sulfonado modificado en hidrófilo es un polímero sulfónico sulfonado.
- 35
20. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 13 a 19, caracterizado porque la relación de la velocidad  $v_2$  del dispositivo de desprendimiento por tracción a la velocidad  $v_1$  del soporte se sitúa en el intervalo entre 1,05:1 hasta 1,2:1.
- 40
21. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 13 a 20, caracterizado porque como disolvente se emplea un disolvente polar aprótico o un disolvente prótico.



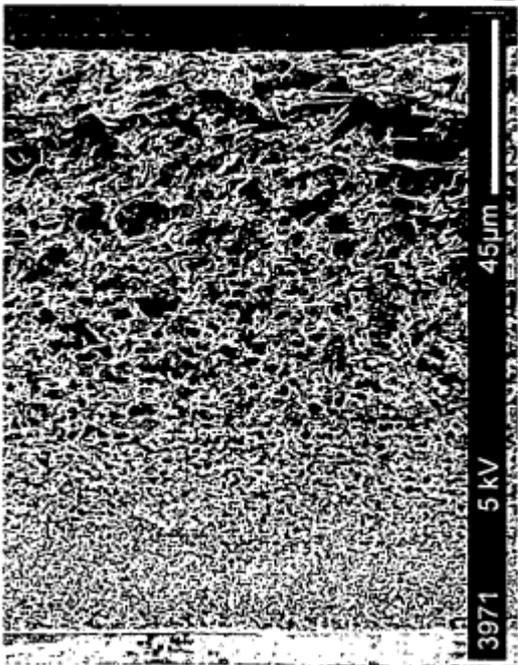


Fig. 5



Fig. 7

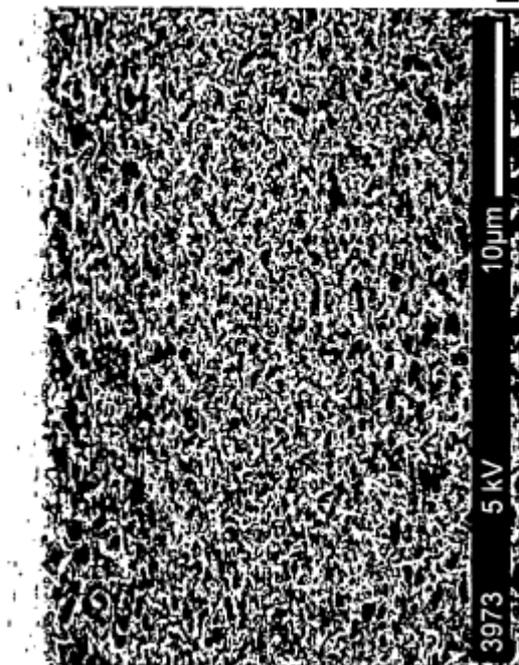


Fig. 6

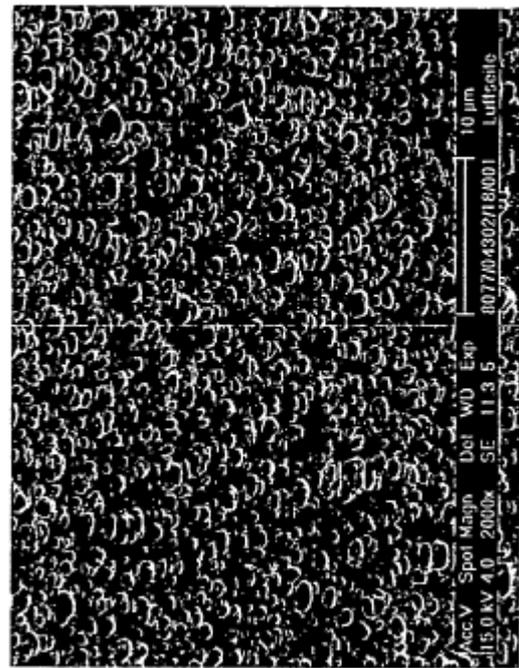


Fig. 8

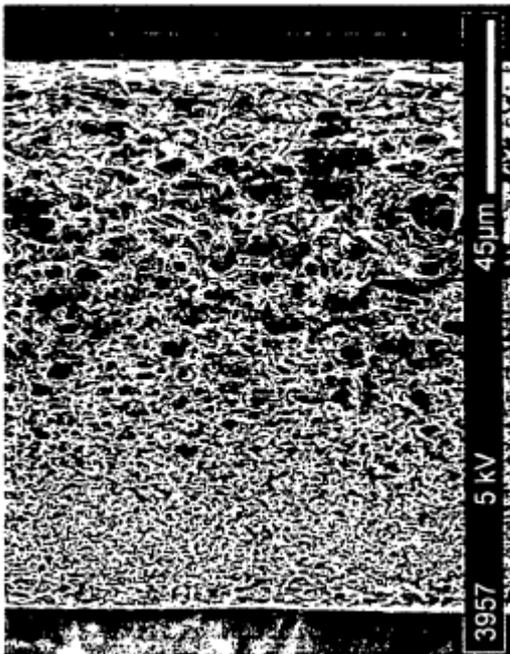


Fig. 9

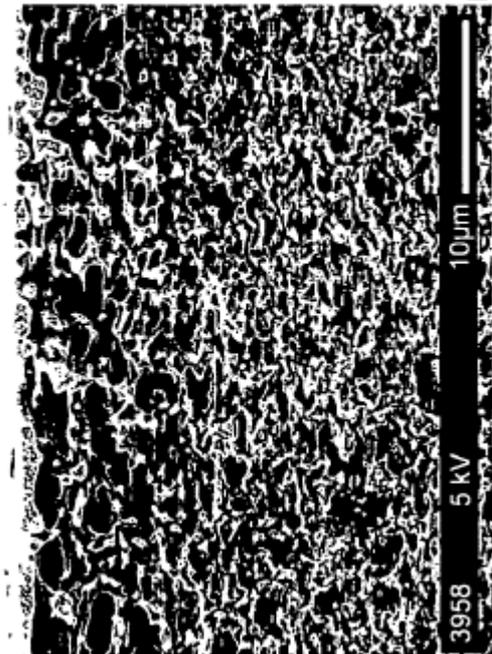


Fig. 10



Fig. 11

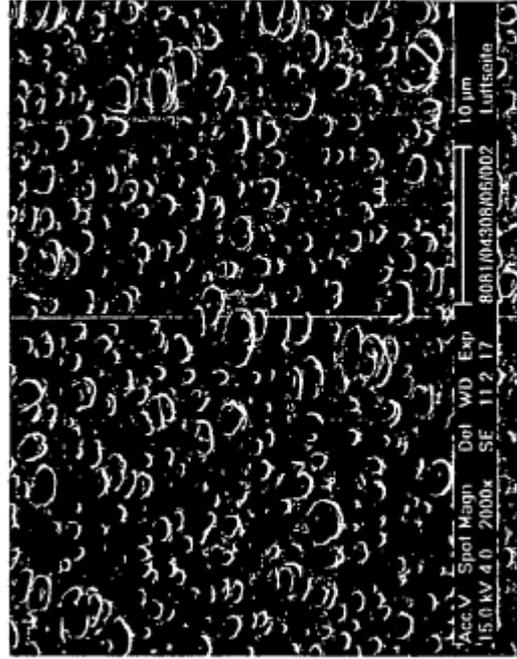


Fig. 12