

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 401**

51 Int. Cl.:
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01)
B01D 71/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07724823 .5**
96 Fecha de presentación: **03.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2024068**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Membrana de ultrafiltración**

30 Prioridad:
06.05.2006 DE 102006021217

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.04.2012

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

72 Inventor/es:
**ANSORGE, Wolfgang;
SPINDLER, Ernst;
KRÜGER, Richard;
RÜTERING, Martin y
SCHUSTER, Oliver**

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 378 401 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 ultrafiltración

5 La presente invención se refiere a una membrana de fibra hueca, hidrófila, integral, asimétrica y semipermeable para ultrafiltración, producida a partir de un polímero de sulfona aromática, así como al menos un polímero hidrófilo, y a un procedimiento para su fabricación.

10 Las membranas polímeras se utilizan en los más diversos campos de aplicación industrial, farmacéutica o medicinal para la filtración de precisión. En estas aplicaciones, los procesos de separación de membrana adquieren una importancia creciente, puesto que ofrecen la ventaja de no sobrecargar térmicamente o, incluso, no perjudicar en absoluto las sustancias que se deben separar. Las membranas de ultrafiltración se pueden utilizar para la
 15 eliminación o separación de macromoléculas. Se conocen numerosas aplicaciones adicionales en la industria de bebidas, la biotecnología, el tratamiento de aguas o la tecnología de tratamiento de aguas residuales. Estas membranas se clasifican, por lo general, según su capacidad de retención, es decir, según su capacidad para retener partículas o moléculas de un tamaño determinado, o en relación con el tamaño del poro efectivo, es decir, los tamaños de poro que determinan el comportamiento de separación. En este sentido, y en relación con el
 20 intervalo de tamaños de poro que determinan el comportamiento de separación, las membranas de ultrafiltración abarcan el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 0,1 μm , mediante los cuales se retienen partículas o moléculas de un tamaño en el intervalo comprendido entre mayor que 20.000 o, respectivamente, mayor que aproximadamente 200.000 daltons.

25 A partir de la estructura de poro de las membranas es posible establecer una diferenciación adicional, es decir, referida al tamaño de los poros sobre la pared de membrana. En este caso, se puede diferenciar entre membranas simétricas, es decir, membranas en las que los tamaños de poro son esencialmente iguales en las dos caras de la pared de membrana, y membranas asimétricas, en las que los tamaños de poro son diferentes en las dos caras de la membrana.

30 En general, las membranas asimétricas tienen una capa de separación en la que el tamaño de poro es mínimo y que determina la característica de separación de la membrana; limitando con la capa de separación se encuentra una capa de soporte con poros más gruesos, que es responsable de la estabilidad mecánica de la membrana. Por membrana asimétrica integral se entiende, por tanto, una membrana que contiene al menos una capa de separación y una capa de soporte, en donde la capa de separación y la capa de soporte están compuestas del mismo material y están conformadas conjuntamente durante la fabricación de la membrana. De este modo, las dos capas están
 35 unidas entre sí formando una unidad integral. En la zona de transición entre la capa de separación y la capa de soporte se observa únicamente una modificación referida a la estructura de la membrana. Por ejemplo, en el documento EP 0361 085 B1 se describen membranas asimétricas integrales y procedimientos para su fabricación.

40 Al contrario que las membranas asimétricas integrales, las membranas compuestas exhiben una estructura multicapa resultante, en una etapa subsiguiente, es decir, en una etapa posterior del procedimiento, de la aplicación sobre una capa o membrana de soporte (micro)-porosa previamente fabricada de una capa de separación, por ejemplo mediante recubrimiento con un polímero formador de película o por injerto con un monómero formador de este polímero. La consecuencia de este procedimiento es que los materiales que constituyen la capa de soporte y la
 45 capa de separación muestran, en las membranas compuestas, también propiedades diferentes. En las membranas compuestas se observa, por lo tanto, una inhomogeneidad referida a los materiales que forman la membrana en la zona de transición de la capa de separación a la capa de soporte.

50 Para poder llevar a cabo de forma económicamente eficaz aplicaciones de ultrafiltración, se requieren membranas que tengan elevados índices de filtración. En este caso, para obtener el elevado rendimiento de filtración de las membranas se trabaja generalmente con presiones también elevadas. Por lo tanto, un criterio esencial para la evaluación de las membranas es su permeabilidad o su flujo transmembra, en donde la permeabilidad se define
 55 como el volumen de líquido que atraviesa la membrana por unidad de superficie de la misma, así como por unidad de tiempo y presión. Adicionalmente, la resistencia mecánica o estabilidad de la membrana de fibra hueca es un parámetro importante de evaluación.

60 Para la aplicación en el campo de la ultrafiltración se utilizan con frecuencia membranas de polímeros de sulfona tales como, por ejemplo, polisulfona o polietersulfona, debido a la elevada estabilidad química frente a ácidos o álcalis, entre otros, a la estabilidad frente a la temperatura o la capacidad de esterilización de las membranas fabricadas a partir de ellos.

65 El documento US-A-5.928.774 da a conocer membranas de ultrafiltración asimétricas, compuestas por polímeros de sulfona, en forma de láminas planas. Las membranas del documento US-A-5.928.774 exhiben una marcada asimetría y poseen en una de sus superficies una capa de separación en forma de piel y, situada de manera adyacente sobre ella, una capa de soporte cuya estructura de poros está exenta de cavernas, denominadas también
 70 poros en forma de dedos o "macrovoids" ("macro-vacíos"), y cuyos poros aumentan de tamaño de manera gradual a

partir de la piel hasta la segunda superficie. Con su marcada asimetría, las membranas del documento US-A-5.928.774 se optimizan en la práctica en dirección a flujos trans-membrana más altos y una mayor capacidad de carga de suciedad. En el documento US-A-5.886.059 se describen también membranas planas compuestas por polietersulfona dotadas de una destacada asimetría.

5 Dado que en las descripciones anteriormente citadas las membranas semipermeables están compuestas por polímeros de sulfona hidrófobos, muestran una escasa capacidad de humectación acuosa, por lo que su aplicación en la filtración de medios acuosos es muy limitada. Adicionalmente, se sabe que las membranas hidrófobas poseen una intensa capacidad de adsorción inespecífica, por ejemplo, con respecto a proteínas, por lo que durante su uso se produce a menudo una rápida ocupación de la superficie de membrana con componentes preferentemente de alto peso molecular procedentes del líquido que se debe filtrar, con el consiguiente deterioro de la permeabilidad. Para mejorar la humectabilidad acuosa y, de este modo, la permeabilidad frente a medios acuosos, se han llevado a cabo diversas modificaciones destinadas a convertir las membranas basadas en polímeros de sulfona en hidrófilas, reduciendo al mismo tiempo la tendencia a la adsorción de proteínas. Según una de las modificaciones, se agregan a los polímeros de sulfona polímeros hidrófilos tales como, por ejemplo, polivinilpirrolidona.

15 El documento EP-A-568.045 se refiere a membranas de fibra hueca hidrófilas a base de polisulfona, con una estructura asimétrica y que, para garantizar las propiedades hidrófilas, contienen un poliglicol y un polímero a base de vinilpirrolidona. Las membranas de fibra hueca del documento EP-A-568.045 muestran en su cara orientada a la luz una capa de separación de 0,1 hasta 0,3 μm de grosor con poros en forma de hendidura de 0,001 hasta 0,05 μm de ancho en su superficie interior. Sobre la capa de separación se sitúa una capa de soporte con una estructura reticular o esponjosa y poros con un tamaño medio de 1 hasta 5 μm . En la superficie exterior, se encuentra una capa con estructura reticular o esponjosa que es más gruesa que la capa de soporte.

Los límites de separación de las membranas del documento EP-A-568.045 se adaptan al campo de ultrafiltración, aun cuando las membranas han sido optimizadas para el tratamiento de la sangre. Para las membranas de fibra hueca descritas en los ejemplos del documento EP-A-568.045 se indican permeabilidades para el agua con dimensiones de hasta aproximadamente 0,7 ml/cm²·min·bar. En este caso, estas membranas que tienen un grosor de pared de 40 μm , pero de paredes relativamente delgadas, no son apropiadas para aplicaciones de ultrafiltración debido a la insuficiente estabilidad a la presión y a la rotura.

El documento EP-A-828.553 da a conocer membranas de fibra hueca, compuestas entre otras por polietersulfona, especialmente para el campo de la nanofiltración y el campo inferior de la ultrafiltración, es decir, para aplicaciones dirigidas especialmente a la hemodiálisis, hemodiafiltración y hemofiltración. Las membranas de fibra hueca del documento EP-A-828.553 tienen una estructura de tres capas, con una capa de separación delgada con poros abiertos en la cara orientada a la luz de la membrana de fibra hueca, una capa de soporte esponjosa o de tipo reticular, adyacente a la capa anterior, con poros gruesos y una estructura homogénea sin poros en forma de dedos, y una capa exterior adyacente a esta última, cuyos poros muestran un tamaño mayor que los de la capa de separación, aunque menor que los de la capa de soporte. Las membranas descritas en los ejemplos del documento EP-A-828.553 son esencialmente membranas de diálisis, cuyas permeabilidades o flujos transmembrana son excesivamente escasos y/o cuya resistencia mecánica no es suficiente para aplicaciones de ultrafiltración a causa de los reducidos grosores de membrana.

Por consiguiente, la presente invención tiene como misión poner a disposición una membrana de fibra hueca optimizada para ultrafiltración, dotada simultáneamente de una alta permeabilidad y una elevada estabilidad mecánica. Adicionalmente, la presente invención tiene como objetivo un procedimiento para la fabricación de membranas de fibra hueca de este tipo.

La misión según la invención se resuelve por medio de una membrana de fibra hueca semipermeable, asimétrica, integral e hidrófila para ultrafiltración compuesta por un polímero de sulfona aromática hidrófobo, así como por al menos un polímero hidrófilo que exhibe una superficie interna orientada a la luz y una superficie externa orientada hacia el exterior, así como una pared intermedia con un grosor de pared, en donde la membrana de fibra hueca posee en su pared de la superficie interna una capa de separación de poro abierto, una capa de soporte adyacente a la superficie interna en dirección hacia la superficie externa, que posee una estructura de poro esponjosa, exenta de poros en forma de dedos y, limitando con la capa de soporte en dirección a la superficie externa, una capa exterior, en donde la membrana de fibra hueca según la invención se distingue por que la capa de separación posee un límite de separación en el intervalo entre 20.000 y 200.000 Daltons, así como un grosor de, como máximo, 10% del grosor de pared, y cuya estructura de poros en la región de la capa de separación es esencialmente isotrópica, en donde el tamaño de los poros en la capa de soporte aumenta inicialmente hasta una zona con un tamaño máximo de poro y, seguidamente, a partir de esa zona, se reduce en dirección a la capa exterior, en donde la capa exterior tiene un grosor de 10 a 30% del grosor de pared, la estructura de poros en la región de la capa exterior es esencialmente isotrópica, en donde el tamaño medio de poro en la capa exterior es mayor que el tamaño medio de poro en la capa de separación, aunque menor que el tamaño medio de poro en la capa de soporte, en donde el grosor de pared se encuentra en el intervalo de 100 hasta 450 μm , y en donde el flujo transmembrana para el agua

es de al menos 0,5 ml/(cm²·min·bar) y tiene una resistencia a la rotura σ_B , es decir, una fuerza de rotura BK ,referida a la superficie transversal AQ de su pared, de al menos 300 cN/mm².

5 A través de la combinación de características según la invención se obtiene, sorprendentemente, una membrana de fibra hueca que exhibe tanto una elevada permeabilidad para el agua, es decir, un alto flujo transmembrana de agua, como también una elevada resistencia mecánica. En este sentido, para la evaluación de la resistencia mecánica o estabilidad se determina la fuerza de rotura de la membrana de fibra hueca. Criterios adicionales de evaluación son la resistencia a la rotura de la membrana de fibra hueca, así como su presión de estallido en caso de sobrecarga de presión interna.

10 El hecho de que las membranas de fibra hueca según la invención tengan una elevada permeabilidad para el agua y, simultáneamente, una alta resistencia mecánica resulta tanto más sorprendente cuanto estas propiedades exhiben tendencias inversas. De este modo, en membranas con un grosor de pared de membrana en disminución, y/o una estructura del sistema de poros de mayor grosor, la permeabilidad muestra un incremento. Sin embargo, grosores de pared más reducidos y estructuras de poros más gruesos tiene como consecuencia el descenso de la estabilidad mecánica de las membranas. Por el contrario, la resistencia de una membrana aumenta cuanto más compacto es el sistema de poros o la estructura de poros, es decir, cuanto más pequeños son los poros de la membrana. Asimismo, la estabilidad mecánica de una membrana aumenta con el incremento de grosor de las paredes. Estos dos factores determinan, sin embargo, una reducción de permeabilidad de la membrana.

La tarea según la invención se resuelve adicionalmente por un procedimiento para la fabricación de una membrana de fibra hueca de este tipo, en donde el procedimiento comprende los pasos siguientes:

- 20 a. Fabricación de una solución de hilatura homogénea a partir de un componente polímero y un sistema disolvente, en donde el componente polímero comprende 17 hasta 27% en peso, referido al peso de la solución, de un polímero de sulfona aromática hidrófoba, así como 10 hasta 30% en peso, referido al peso de la solución, de al menos un polímero hidrófilo, y el sistema disolvente está compuesto por 5 hasta 80% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de un disolvente para el componente polímero, 0 hasta 80% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de un disolvente latente para el componente polímero, así como 0 hasta 70% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de un no-disolvente para el componente polímero,
- 25 b. Extrusión de la solución de hilatura homogénea a través del espacio anular de una boquilla de fibra hueca para formar una fibra hueca,
- 30 c. Extrusión de un relleno interno a través de la apertura central de la boquilla de fibra hueca, en donde el relleno interno está compuesto por una mezcla de un disolvente y un no-disolvente para el polímero de sulfona,
- d. Poner en contacto el relleno interno con la cara interna de la fibra hueca para desencadenar la coagulación en el interior de la fibra hueca, y para formar una capa de separación en la cara interna de la fibra hueca y de la estructura de membrana,
- 35 e. Hacer pasar la fibra hueca, después de la salida de la boquilla de fibra hueca, durante un tiempo de 0,5 hasta 10 seg, por una zona climática que contiene aire con una humedad relativa de aire de 40 hasta 95% y una temperatura de 50 hasta 70°C, a continuación
- 40 f. Hacer pasar la fibra hueca a través de un medio acuoso de coagulación calentado a 50 hasta 80°C, para completar la formación de la estructura de membrana, y para fijar la estructura de membrana,
- g. Extracción de la membrana de fibra hueca formada de este modo, para retirar el sistema disolvente y las sustancias solubles,
- h. Secado de la membrana de fibra hueca.

45 Debido a la especial arquitectura o estructura de poros de la membrana según la invención, es decir, especialmente a causa de la capa de soporte de tipo esponjoso y de poro grueso, que se extiende a por lo menos 60% del grosor de pared, y a la capa exterior adyacente, que constituye 10 a 30% del grosor de la pared, con una estructura de poros esencialmente isotrópica y un tamaño de poro que es mayor que el tamaño de poro medio de la capa de separación, aunque menor que el tamaño de poro medio de la capa de soporte, se obtiene una elevada permeabilidad así como una alta resistencia mecánica. Con grosores de la capa exterior menores que 10% del grosor de pared se observa una reducción no deseada de la resistencia mecánica. Los grosores de la capa externa mayores que 30% del grosor de pared dan lugar a buenas propiedades mecánicas, si bien se registra una marcada reducción de la permeabilidad. Preferentemente, la capa externa se extiende sobre un máximo de 25% del grosor de pared y, de forma especialmente preferida, sobre 15 hasta 25% del grosor de pared.

5 Cuando se considera la superficie exterior de la membrana de fibra hueca según la invención es posible que el tamaño de poro en la superficie parezca ser menor que en la capa exterior isotrópica subyacente. En estos casos, la membrana según la invención posee en esta superficie una piel con un grosor máximo de 5 μm , o posee entre la capa externa y la superficie externa de la membrana una capa delgada, de hasta 5 μm de grosor, en cuyo interior el tamaño de poro se reduce desde el tamaño de poro de la capa externa hasta el tamaño de poro de la superficie.

10 En este caso, la capacidad de separación de la membrana según la invención es resultado del tamaño de poro en la capa de separación. La permeabilidad de la membrana está determinada, básicamente, tanto por la capa de separación como por la capa externa, en donde el ajuste del tamaño de poro en la capa externa permite influir de manera esencial sobre la permeabilidad. Al mismo tiempo, debido a la presencia de la capa de separación y de la capa externa se consigue en la membrana de fibra hueca según la invención desvincular entre sí la característica de separación y la permeabilidad, de manera que un incremento de la permeabilidad no implique simultáneamente un desplazamiento de los límites de separación hacia moléculas o partículas de mayor tamaño. Por el contrario, un desplazamiento de los límites de separación hacia moléculas o partículas más pequeñas no se traduce en una reducción esencial de la permeabilidad.

15 La capa de soporte muestra una resistencia hidráulica a la circulación de agua, que se encuentra claramente subordinada a la de la capa de separación y de la capa externa y que, por consiguiente, es tanto más reducida cuanto mayores son los poros de la capa de soporte. La resistencia mecánica de la membrana según la invención, es decir, la resistencia a la rotura o la estabilidad a la presión, es consecuencia esencialmente de las contribuciones de la capa de soporte, así como de la capa externa. Sin embargo, la contribución esencial a la estabilidad mecánica de la membrana de fibra hueca viene determinada por la capa externa que representa de 10 a 30% del grosor de pared, con una estructura de poro esencialmente isotrópica, cuyo tamaño medio de poro es mayor que el tamaño medio de poro de la capa de separación, aunque menor que el tamaño medio de poro de la capa de soporte.

20 En lo que se refiere a la estructura de poros de las membranas de fibra hueca según la invención, así como a las propiedades de membrana relacionadas con ella, resulta conveniente que la zona con un tamaño máximo de poro de la superficie interna exhiba una distancia del orden de 15 a 40% del grosor de pared. El tamaño de los poros de mayor tamaño en la zona con un tamaño máximo de poro se encuentra, preferentemente, en el intervalo entre 5 y 15 μm . De este modo, se consigue una estructura de poro grueso en la capa de soporte y, por lo tanto, una contribución altamente fiable de la capa de soporte a la resistencia a la circulación de la pared de la membrana. Al mismo tiempo, y de modo adicional, la capa de soporte contribuye de manera significativa a la estabilidad mecánica de la membrana de fibra hueca según la invención, debido a su estructura de poro homogénea, es decir, debido a su estructura de poros esponjosa o reticular exenta de poros en forma de dedo, designados con frecuencia en la bibliografía como cavernas o "macrovoids".

25 En este sentido, en el marco de la presente invención, por la expresión "una región esencialmente isotrópica" se entiende una región de la pared de la membrana con un tamaño de poro básicamente constante. La región isotrópica se puede considerar también como una zona con canales de circulación que se extienden a través de la pared de membrana, con un diámetro medio esencialmente constante. Al igual que en todas las membranas, en la membrana de fibra hueca de la invención varía también el tamaño real de los poros, es decir, exhibe una distribución de tamaños de poro determinada, aun cuando la distribución de los tamaños de poro parezca ser visualmente isotrópica. Por lo tanto, la invención comprende también realizaciones en la región esencialmente isotrópica en las que el tamaño de poro se modifica en un nivel máximo de aprox. 20 a 30%.

30 La evaluación de la estructura de poros, así como del tamaño de poro a lo largo del grosor de la pared se puede llevar a cabo por medio de métodos habituales de análisis tales como los realizados mediante imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido o electrónica de transmisión, con una ampliación de 400:1, preferentemente con una ampliación de 750:1, de suficiente calidad.

35 De manera preferida, la capa de separación tiene también una estructura de poro esencialmente isotrópica. De este modo, la estructura de poros de la membrana según la invención se diferencia de la estructura de poros de las membranas descritas en los documentos US-A-4.933.081 o US-A-5.049.276, cuya estructura de poros muestra un gradiente a partir de la superficie, y en las que el tamaño de poro disminuye inicialmente desde la superficie hasta llegar a una capa con un tamaño de poro mínimo y, a continuación, el tamaño de poro aumenta hasta la superficie contraria. Por lo tanto, en estas membranas según el estado de la técnica, la capa de separación con un tamaño de poro mínimo se encuentra en el interior de la pared de membrana.

40 Con el fin de garantizar en el curso de la aplicación una capacidad de filtración suficiente y estable, la membrana de fibra hueca según la invención posee un flujo transmembrana de al menos 0,5 ml/(cm²·min·bar). Preferentemente, el flujo transmembrana alcanza un valor máximo de 2,0 ml/(cm²·min·bar), puesto que a flujos transmembrana mayores se produce en las membranas según la invención una reducción de la estabilidad frente a las sollicitaciones mecánicas. De forma especialmente preferida, la membrana de fibra hueca según la invención muestra un flujo transmembrana en el intervalo de 0,6 hasta 1,5 ml/(cm²·min·bar). Las membranas de este tipo tienen un perfil de propiedades extraordinario en lo que respecta a su permeabilidad y su estabilidad mecánica. De forma especial, las

membranas de fibra hueca según la invención son apropiadas para un flujo transmembrana en el intervalo de 0,8 hasta 1,4 ml/(cm²·min·bar).

Asimismo, se prefieren aquellas membranas de fibra hueca según la invención que exhiben una resistencia a la rotura σ_B , es decir, una fuerza de rotura BK referida a la superficie transversal AQ de su pared de al menos 500 cN/mm². Las membranas de este tipo muestran en aplicaciones de ultrafiltración estabilidades mecánicas suficientemente altas. De forma especialmente preferida, la resistencia a la rotura σ_B asciende a por lo menos 700 cN/mm². Las membranas de fibra hueca con una resistencia a la rotura de al menos 750 cN/mm² son especialmente apropiadas. Para garantizar una estabilidad suficiente frente a la sobrecarga de presión desde el interior en la circulación de las membranas de fibra hueca según la invención desde el interior hacia fuera, éstas exhiben preferentemente una presión de estallido ante una sobrecarga de presión interior de al menos 10 bar. Son especialmente convenientes las membranas de fibra hueca con una presión de estallido de al menos 13 bar.

Según la presente invención, por primera vez se ponen a disposición membranas de fibra hueca para la ultrafiltración que exhiben simultáneamente una alta permeabilidad y una elevada estabilidad mecánica, en donde la característica más destacable de las membranas de fibra hueca según la invención es atribuible a su especial estructura o arquitectura. En una forma de realización preferida, el producto de TMF·BK para la membrana de fibra hueca según la invención, obtenido del flujo transmembrana (TMF, por sus siglas en alemán) para agua y la fuerza de rotura (BK, por sus siglas en alemán) de la membrana de fibra hueca es mayor que 400 cN·ml/(cm²·min·bar). Son especialmente preferidas las membranas de fibra hueca para las que el producto de TMF·BK es mayor que 500 cN·ml/(cm²·min·bar).

Según la invención, el grosor de pared de las membranas de fibra hueca según la invención se encuentra en el intervalo de 100 hasta 450 μm . Por debajo de un grosor de pared de 100 μm no resulta posible garantizar, por lo general, las estabilidades mecánicas requeridas, en tanto que los grosores de pared por encima de 450 μm disminuyen claramente los flujos transmembrana que se pueden alcanzar. Resulta conveniente que las membranas de fibra hueca según la invención tengan un grosor de pared en el intervalo de 150 hasta 350 μm y es especialmente ventajoso que el grosor de pared esté dentro del intervalo de 180 hasta 250 μm . Para lograr una buena circulación a través de la luz de las membranas de fibra hueca durante su aplicación, sobre todo un descenso favorable de la presión, el diámetro interior de las membranas de fibra hueca según la invención se encuentra, preferentemente, en el intervalo de 500 hasta 1500 μm y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 650 hasta 1200 μm .

Para garantizar una permeabilidad suficiente, la porosidad de las membranas de fibra hueca según la invención se halla preferentemente por encima de 60% en volumen. Por otra parte, porosidades volumétricas excesivamente elevadas son inconvenientes debido a la pérdida de la estabilidad mecánica, de manera que la porosidad se encuentra, por lo general, por debajo de 90% en volumen. De forma especialmente preferida, las membranas de fibra hueca según la invención tienen una porosidad volumétrica en el intervalo de 70 hasta 85% en volumen.

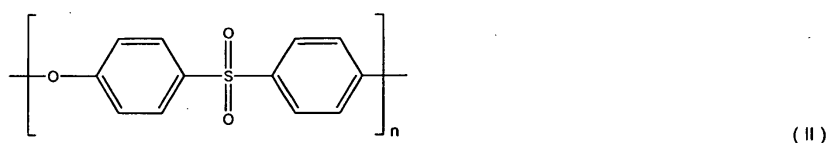
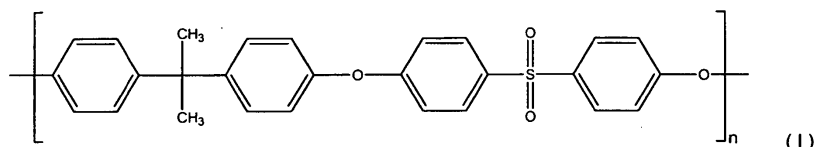
Las membranas de fibra hueca según la invención deben ser utilizables en aplicaciones en el campo de la ultrafiltración. En este caso, el comportamiento de separación de la membrana de fibra hueca está determinado por la capa de separación, que se encuentra situada en la cara de la pared de membrana orientada hacia la luz. Como se ha mencionado, las membranas de ultrafiltración cubren, a causa del tamaño de los poros que determina el comportamiento de separación en la capa de separación, límites de separación referidos a la retención de partículas o moléculas en el intervalo entre 20.000 y 200.000. En una forma de realización preferida, la membrana de fibra hueca según la invención tiene un límite de separación en el intervalo entre 50.000 y 150.000 Dalton. De manera especialmente preferida, el límite de separación se encuentra entre 65.000 y 120.000 Dalton.

El límite de separación, en este caso, se calcula a partir de la capacidad de retención de la membrana para moléculas de dextrano de diferentes masas molares. De esta forma, se hace circular a través de la membrana que se debe caracterizar una solución acuosa y polidispersa ("pool") de dextrano en modo de flujo cruzado. A partir de la fracción de moléculas de dextrano de diferente masa molar en la corriente del filtrado o en el "pool" se determinan los coeficientes de tamización para moléculas de dextrano de diferente masa molar. Como límites de separación se define aquella masa molar para la que resulta un coeficiente de tamización de 0,1 o una retención de 90%.

La fabricación de las membranas según la invención se lleva a cabo a partir de una solución de hilatura homogénea, formada por el componente polímero y el sistema disolvente. En este caso, el componente polímero comprende un polímero de sulfona aromática hidrófobo y al menos un polímero hidrófilo. De acuerdo con la invención, la concentración del polímero de sulfona en la solución de hilatura asciende a 17 hasta 27% en peso. Por debajo de una concentración de 17% en peso, se producen inconvenientes especiales relativos a la estabilidad mecánica de la membrana de fibra hueca obtenida. Por otra parte, las membranas obtenidas a partir de soluciones de hilatura con más de 27% en peso del polímero de sulfona, exhiben una estructura excesivamente densa y muy reducida permeabilidad. Preferentemente, la solución de hilatura contiene 20 hasta 25% en peso del polímero de sulfona aromática hidrófobo. El polímero de sulfona puede contener también aditivos tales como, por ejemplo, antioxidantes,

agentes de nucleación, absorbentes de UV y similares, dirigidos a modificar de manera determinada las propiedades de las membranas.

Polímeros de sulfona aromática hidrófobos apropiados, a partir de los cuales se forma la membrana según la invención o que se utilizan en el procedimiento según la invención, son polisulfona, polietersulfona, polifenilsulfona o poliariletersulfona. En una forma de realización especialmente preferida, el polímero de sulfona aromática hidrófobo es una polisulfona o una polietersulfona con las unidades de molécula recurrentes representadas en las siguientes Fórmulas (I) y (II)



Como el al menos un polímero hidrófilo se utilizan, convenientemente, polímeros de cadena larga que exhiben, por un lado, una compatibilidad con el polímero de sulfona aromática hidrófobo y que disponen de unidades polímeras recurrentes que son en sí hidrófilas. Preferentemente, se usa un polímero hidrófilo con un peso molecular medio Mw de al menos 10.000 Dalton. Preferentemente, el polímero hidrófilo es polivinilpirrolidona, polietilenglicol, alcohol polivinílico, monoéster de poliglicol, polisorbitato tales como, por ejemplo, monooleato de polioxietilensorbitan, carboximetilcelulosa, o una modificación o un copolímero de estos polímeros. Especialmente preferidos son polivinilpirrolidona y polietilenglicol.

Entre el al menos un polímero hidrófilo se entienden, en el marco de la presente invención, también mezclas de diferentes polímeros hidrófilos. De esta forma, el polímero hidrófilo puede ser, por ejemplo, una mezcla de polímeros hidrófilos químicamente diferentes, o de polímeros hidrófilos con diferentes pesos moleculares, por ejemplo, una mezcla de polímeros cuyos pesos moleculares se diferencien entre sí en un factor de 5 o más. En una forma de realización especialmente preferida, el al menos un polímero hidrófilo comprende una mezcla de polivinilpirrolidona o polietilenglicol con un polímero de sulfona aromática modificado para convertirse en hidrófilo. En una forma de realización especialmente preferida, el polímero de sulfona aromática modificado para convertirse en hidrófilo es un polímero de sulfona aromática sulfonado, en particular una modificación sulfonada del polímero de sulfona aromática hidrófobo utilizado en la membrana según la invención o en el procedimiento según la invención. De manera especialmente ventajosa, se pueden usar para las membranas de fibra hueca según la invención o para el procedimiento según la invención mezclas de polietersulfona, polietersulfona sulfonada y polivinilpirrolidona. Mediante la presencia de un polímero de sulfona aromática modificado para convertirse en hidrófilo se obtienen, en la práctica, membranas de fibra hueca con propiedades hidrófilas especialmente estables.

Una gran parte del al menos un polímero hidrófilo se elimina de la estructura de la membrana durante la fabricación de la membrana de fibra hueca según la invención. En lo que respecta a las propiedades hidrófilas, requeridas por las membranas de fibra hueca según la invención y su capacidad de reticulación, es necesario, sin embargo, que una porción determinada del al menos un polímero hidrófilo permanezca en la membrana. Las membranas de fibra hueca terminada posee, por lo tanto, el al menos un polímero hidrófilo en una concentración preferentemente dentro del intervalo entre 1 y 15% en peso y, de forma especialmente preferida, entre 3 y 10% en peso, referido al peso de la membrana de fibra hueca terminada. Adicionalmente, el polímero hidrófilo puede ser modificado química o físicamente en la membrana terminada. De este modo, por ejemplo, la polivinilpirrolidona puede hacerse insoluble al agua posteriormente, mediante reticulación.

El sistema disolvente a utilizar se debe determinar en función del polímero de sulfona aromática hidrófobo y del al menos un polímero hidrófilo utilizados, de manera que sea posible preparar una solución de hilatura homogénea. El sistema disolvente comprende, preferentemente, disolventes polares apróticos tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona o sus mezclas, o disolventes próticos tales como ϵ -caprolactama. Adicionalmente, el sistema disolvente puede contener hasta 80% en peso de disolvente latente, en donde por la expresión disolvente latente se entiende, en el marco de la presente invención, aquel disolvente en el cual el polímero de sulfona se disuelve de forma escasa o sólo a temperatura elevada. En caso de utilizar ϵ -caprolactama como disolvente, se pueden emplear, por ejemplo, -butirolactona, carbonato de propileno o polialquilenglicol. Adicionalmente, el sistema disolvente puede contener no-disolventes para el polímero formador de

membrana, tales como por ejemplo agua, glicerina, polietilenglicoles de bajo peso molecular, con un peso molecular medio en peso menor que 1000 Dalton, o alcoholes de bajo peso molecular tales como etanol o isopropanol. En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, el sistema disolvente comprende como disolventes ϵ -caprolactama. En este caso, se prefiere especialmente un sistema disolvente que comprenda 35 hasta 50% en peso de ϵ -caprolactama, referido al peso del sistema disolvente, 35 hasta 50% en peso de γ -butirolactona, referido al peso del sistema disolvente, así como 0 hasta 10% en peso de no-disolventes para el componente polímero, referido también el peso del sistema disolvente.

Tras la desgasificación y filtración para eliminar las partículas no disueltas, la solución de hilatura homogénea se extruye a través del espacio anular de una boquilla de fibra hueca convencional para formar una fibra hueca. A través de la abertura central de la boquilla, dispuesta en dirección coaxial con respecto al espacio anular en la boquilla de fibra hueca, se extruye un relleno interior que es un medio de coagulación para el polímero de sulfona aromática hidrófobo y que, simultáneamente, estabiliza la luz de la fibra hueca. El tamaño del orificio de descarga del espacio anular, así como el diámetro interior de la abertura central de la boquilla se seleccionan en función del grosor de pared deseado de la membrana de fibra hueca según la invención. Preferentemente, el tamaño del orificio de descarga del espacio anular se encuentra en el intervalo entre 100 y 500 μm . Para la fabricación de las membranas de fibra hueca según la invención con el grosor de pared preferido en el intervalo entre 150 hasta 350 μm , el tamaño del orificio de descarga se encuentra, de manera conveniente, en el intervalo entre 150 y 400 μm . El diámetro interior de la abertura central de la boquilla se encuentra, preferentemente, en el intervalo de 400 hasta 1500 μm y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 500 hasta 1200 μm .

Es preciso indicar que las condiciones procedimentales según la invención, descritas anteriormente y a continuación, conducen a la estructura de membrana requerida por las membranas de fibra hueca según la invención, siempre que el grosor de pared de las membranas de fibra hueca obtenidas se encuentre dentro del intervalo requerido para las membranas de fibra hueca según la invención, es decir, en el intervalo de 100 hasta 450 μm . De esta forma se demuestra, por ejemplo, que las mismas condiciones procedimentales aplicadas en la fabricación de membranas de fibra hueca de paredes delgadas, por ejemplo, membranas con un grosor de pared de aprox. 30 μm , dan lugar a una estructura en la pared de membrana que se desvía de la existente en las membranas según la invención.

El relleno interior, es decir, el medio de coagulación interior, está compuesto por uno de los disolventes anteriormente mencionados, preferentemente uno de los disolventes también presentes en el sistema disolvente utilizado en la solución de hilatura, así como, si es necesario, un no-disolvente. Este no-disolvente debe desencadenar la coagulación del polímero de sulfona aromática hidrófobo, aunque puede disolver el al menos un polímero hidrófilo. Con la condición de que el sistema disolvente contenga un no-disolvente, éste puede ser el mismo que se encuentra contenido en el relleno interior, en donde para conseguir una acción de precipitación suficiente la concentración del no-disolvente en el relleno interior debe ser, lógicamente, superior a la existente en el sistema disolvente. Sin embargo, para el relleno interior se puede utilizar un no-disolvente diferente del presente en el sistema disolvente. El no-disolvente utilizado también puede estar compuesto por diversos componentes no-disolventes. En el caso preferido de usar ϵ -caprolactama como disolvente, se emplea como relleno interior preferentemente una mezcla de glicerina y ϵ -caprolactama.

En la invención, resulta esencial para la formación de la membrana de fibra hueca según la invención que la fibra hueca, tras su salida de la boquilla de fibra hueca y antes de ser sumergida en el medio de coagulación, atraviese una zona climática con condiciones climáticas definidas. En este caso, la zona climática puede estar formada, por ejemplo, como una cámara encapsulada. Por razones técnicas, puede ser necesario que exista un espacio de aire entre la boquilla de fibra hueca y la zona climática. De manera conveniente, este espacio debería ser, sin embargo, lo más reducido posible; preferentemente, la zona climática está dispuesta directamente a continuación de la boquilla de fibra hueca.

Según la invención, la fibra hueca tiene un tiempo de permanencia en la zona climática de 0,5 hasta 10 seg, en donde la zona climática contiene aire con una humedad relativa del aire de 40 hasta 95% y una temperatura de 50 hasta 70°C. Preferentemente, el aire presente en la zona climática exhibe una humedad relativa del aire de 55 hasta 85%. En una forma de realización igualmente preferida del procedimiento según la invención, el tiempo de permanencia de la fibra hueca en la zona climática es de 1 a 5 seg. Para la generación de condiciones estables en la zona climática, el aire en la misma circula, preferentemente, a una velocidad menor que 0,5 m/seg y, de forma especialmente preferida, a una velocidad de circulación en el intervalo de 0,15 hasta 0,35 m/seg.

En el paso de la fibra hueca a través de la zona climática, ajustada a las condiciones climáticas requeridas por la invención, se induce de una pre-coagulación de la fibra hueca por la absorción de la humedad del aire, que actúa como no-disolvente, por parte de la cara exterior de la fibra hueca. Al mismo tiempo, se debe ajustar el tiempo de permanencia dentro del intervalo exigido por la invención. Con estas medidas, se ejerce una influencia decisiva sobre la formación de la capa exterior de la membrana de fibra hueca según la invención, de modo que ésta alcanza una estructura esencialmente isotrópica.

Después de atravesar la zona climática, la fibra hueca pre-coagulada se dirige a un medio de coagulación acuoso, calentado a 50 hasta 80°C, para completar la formación de la estructura de membrana y fijarla. Preferentemente, el medio de coagulación se calienta a una temperatura en el intervalo de 60 hasta 75°C. En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, el medio de coagulación es agua o un baño de agua.

5 En el medio de coagulación, la estructura de membrana precipita inicialmente hasta alcanzar una estabilidad suficiente, con lo que puede ser sometida, por ejemplo, a deformaciones en rodillos de deformación o similares. Continuando el proceso, se completa la coagulación y la estructura de membrana se estabiliza. De este modo, se lleva a cabo simultáneamente una extracción del sistema disolvente así como de las sustancias solubles. Por lo general, una parte importante del polímero hidrófilo, es decir, de la polivinilpirrolidona, se extrae de la estructura de
10 membrana, de manera que los baños de coagulación actúan al mismo tiempo como baños de lavado o de extracción. Como medio de coagulación o de lavado en estos baños de coagulación o lavado se utiliza, preferentemente, agua.

Después de la extracción, la membrana de fibra hueca obtenida se seca, y seguidamente se enrolla la membrana seca. Durante la extracción y el secado de la membrana puede ser conveniente llevar a cabo una moderada extensión para ajustar de manera dirigida determinadas propiedades de membrana tales como, por ejemplo, la porosidad superficial y las propiedades de separación. A continuación, la membrana de fibra hueca según la invención puede ser eventualmente texturizada para mejorar las propiedades de intercambio de la membrana de fibra hueca en el haz. Por último, la membrana de fibra hueca se puede enrollar mediante procedimientos convencionales, por ejemplo, sobre una bobina, o se puede procesar directamente para formar haces con un número y longitud adecuadas de las fibras. Antes de la fabricación de los haces, se pueden agregar a las
15 membranas de fibra hueca también fibras de adición, por ejemplo, en forma de hilos multifilamentos, con el fin de lograr la separación entre sí de las membranas de fibra hueca y permitir una mejor capacidad de circulación en las diferentes membranas de fibra hueca del haz.

La invención se explicará de manera más detallada en base a los ejemplos y figuras descritos a continuación, en donde dichos ejemplos no limitan el alcance de la invención.

25 Muestran:

Fig. 1: Fotografía con microscopio electrónico de barrido (REM) de la sección transversal de una membrana según el Ejemplo 1, con una amplificación de 250 veces.

Fig. 2: Fotografía con microscopio electrónico de barrido (REM) de la sección transversal de una membrana según el Ejemplo 3, con una amplificación de 320 veces.

30 En los ejemplos, se utilizaron los siguientes métodos para la caracterización de las membranas obtenidas:

Flujo transmembrana (permeabilidad al agua):

A partir de las membranas de fibra hueca que se deben analizar, se prepara una celda de ensayo con un número y longitud definidos de fibras huecas. A tal efecto, los dos extremos de las fibras huecas se incluyen en una resina de poliuretano. Tras la solidificación de la resina, las inclusiones se cortaron a una longitud de aprox. 30 mm y, de este modo, las luces de las membranas de fibra hueca se abrieron por medio del corte. También se debe comprobar la capacidad de paso de las luces de fibra hueca en las inclusiones. La sección libre de las membranas de fibra hueca entre las inclusiones es habitualmente de 120 ± 10 mm. El número de membranas de fibra hueca se debe determinar de tal manera que, teniendo en consideración la longitud libre y el diámetro interno de las membranas de fibra hueca, se obtenga una superficie de filtración de aprox. 30 cm² en la celda de ensayo.
35

La celda de ensayo se acopla a un dispositivo de ensayo y se hace circular agua ultrafiltrada y completamente desalinizada, a una temperatura de 25°C, bajo una presión de ensayo definida (aprox. 0,4 bar). La cantidad de agua filtrada obtenida durante un periodo de medición de 2 min, es decir, el permeato generado durante la medición, se calcula por gravimetría o volumetría. Antes de iniciar la medición, se debe eliminar el aire de la instalación por enjuague. Para determinar el TMF (flujo transmembrana) se miden en el dispositivo de ensayo la presión de entrada y salida en la celda de ensayo. La medición se lleva a cabo a 25°C.
40
45

El flujo transmembrana (TMF) se calcula de acuerdo con la fórmula (III)

$$\text{TMF} = \frac{V_w}{\Delta t \cdot A_M \cdot \Delta p} \left[\frac{\text{ml}}{\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar}} \right] \quad (\text{III})$$

en donde significan:

VW = volumen de agua (ml) que circula a través de la muestra de medición durante el periodo de medición

Δt = Tiempo de medición (min)

AM = Superficie de la muestra de membrana sometida a circulación (habitualmente, 30 cm²)

ΔP = Presión establecida durante la medición (bar)

- 5 Caracterización del límite de separación por determinación de la capacidad de retención de moléculas de dextrano de diferente masa molar

En modo "Crossflow" (flujo cruzado), se hace pasar a través de la membrana que se debe caracterizar una solución acuosa de dextrano polidispersa ("pool"). A través de la membrana se establece una velocidad de cizallamiento en la pared definida y una densidad de flujo del filtrado también definida. La fracción de moléculas de dextrano de diferente masa molar MW en la corriente de filtrado o en el pool se calcula con ayuda de cromatografía de permeación de gel.

- 10 Con ese objetivo, se divide el espectro de GPC del pool o del filtrado en 40 campos equidistantes, cuyas superficies se determinan por integración numérica. Cada uno de estos intervalos de tiempo se subordina a la masa molar correspondiente al espectro de calibración, calculado con moléculas de dextrano monodispersas de masa molar conocida. Se obtienen los coeficientes de tamización de la membrana frente a moléculas de dextrano con una masa molar MW determinando la relación de los segmentos de superficie subordinados a estas masas molares de los espectros de GPC del filtrado y del pool.

SKMW = Superficie (MW, permeato)

Superficie (MW, pool)

(IV)

20

Retención = $(1 - SK) \cdot 100$ [%]

(V)

El coeficiente de retención RMW para moléculas de dextrano con una masa molar MW se calcula de la forma siguiente:

RMW = $1 - SKMW$

(VI)

- 25 Dado que, de acuerdo con la invención, el perfil de retención calculado depende de las condiciones experimentales (polarización de concentración), las densidades del flujo de filtrado y las velocidades de cizallamiento en la pared deben estar claramente definidas en la determinación del perfil de retención. Para un módulo de membrana de fibra hueca de longitud l, que contiene n membranas de fibra hueca, la densidad de flujo del filtrado QF y el volumen de flujo axial QL se calculan de la forma siguiente:

$$QL = \frac{n \cdot d^3 \cdot YW}{1,69 \cdot 10^{11}}$$

(VII)

30

en donde

YW = velocidad de cizallamiento en la pared = 2000/seg

d = diámetro interior de las membranas de fibra hueca [μm]

- 35 n = número de membranas de fibra hueca en el módulo de membrana

QL = Flujo volumétrico axial en la luz de las membranas de fibra hueca [ml/min]

QF = $n \cdot \pi \cdot d \cdot l \cdot VL \cdot 10^{-9}$

(VIII)

- 40 QF = flujo de filtrado [ml/min]

l = longitud libre de la membrana de fibra hueca en el módulo de membrana [cm]

VL = velocidad en la luz [cm/min] ($VL = 4 \cdot 10^8 \cdot QL / (n \cdot \pi \cdot d^2)$)

n = número de fibras huecas en el módulo de membrana

Composición de la solución de dextrano utilizada (fabricante: Pharmacia Biotech; designación del artículo: T10, T40, T70, T500)

Tipo de dextrano:	T10	T40	T70	T500
Peso:	0,64 g/l	0,90 g/l	0,4 g/l	0,66 g/l

Las soluciones se preparan con agua totalmente desalinizada.

Fuerza de rotura, resistencia a la rotura

- 5 La medición de la fuerza de rotura de las membranas de fibra hueca se lleva a cabo con una máquina de ensayo universal convencional, de la Compañía Zwick, Ulm (R.F. Alemania).

10 La muestra de membrana de fibra hueca se estira a velocidad constante en dirección longitudinal, hasta la rotura. La fuerza requerida para ello se determina en función de la modificación de longitud y se refleja en un diagrama de dilatación por fuerza. La medición se lleva a cabo como una determinación múltiple en numerosas muestras de membrana de fibra hueca con una longitud libre entre mordazas de 100 mm, y con una velocidad de tracción de 500 mm/min. El peso de pretensión es de 2,5 cN. La fuerza requerida para la rotura, BK, se expresa como el valor numérico medio en cN.

La resistencia a la rotura σ_B de la muestra de membrana de fibra hueca se obtiene por estandarización de la fuerza de rotura BK con respecto a la superficie de sección transversal AQ de la pared de membrana.

- 15 Presión de estallido

Una muestra de membrana de fibra hueca de aprox. 40 cm de longitud se incluye en forma de lazo, con sus extremos incluidos, por ejemplo, en resina de poliuretano.

20 La membrana se reticula por su cara orientada a la luz con un líquido de ensayo formado por 1,5 g/l de metilcelulosa en agua, con el fin de esponjar los poros de la membrana conservando la estructura de poros. De esta forma, las paredes de la membrana se hacen impermeables a los gases. Seguidamente, la muestra de membrana de fibra hueca se impregna con nitrógeno por la cara de la luz, generando de este modo, por medio de una estación de incremento de presión, una válvula de estrangulación y un recipiente para altas presiones, un incremento lineal de la presión (2 bar/min) en la muestra.

25 La presión en la entrada de la muestra se mide y se documenta en un dispositivo de registro. La presión se eleva hasta que la muestra de membrana revienta. En el momento en que la muestra de membrana revienta o explota, la presión de la celda de ensayo desciende de golpe. La presión en el punto de inflexión del incremento de presión se establece como presión de estallido.

Ejemplo 1

Para fabricar una solución de hilatura homogénea, se mezclaron de forma intensiva

- 30 21,00% en peso de polietersulfona (Ultrason E 6020, Cía. BASF),

12,60% en peso de polivinilpirrolidona (PVP K30, Cía. ISP),

31,54% en peso de ϵ -caprolactama,

31,54% en peso de γ -butirolactona, y

3,32% en peso de glicerina

- 35 a una temperatura de aprox. 100°C. La solución resultante se enfrió a aprox. 60°C, se desgasificó, se filtró y se hizo pasar por el espacio anular de una boquilla de fibra hueca, con un orificio de descarga del espacio anular de 0,24 mm y un diámetro interior de la aguja de boquilla de 0,6 mm, calentada a 35°C. Para la formación de la luz y de la capa de separación de la cara orientada hacia la luz se hizo pasar a través de la aguja de la boquilla de fibra hueca un relleno interno, compuesto por ϵ -caprolactama/glicerina/agua en una relación en peso de 47:37:16. La fibra hueca
- 40 formada se hizo pasar por un canal climático acondicionado (clima: 60°C; 60% de humedad relativa del aire, t = 4 seg), precipitó en un baño de agua que contuvo agua calentada a 70°C, y se fijó la estructura de membrana. Inmediatamente después de la fijación, se confeccionaron con la membrana mojada haces de membranas de fibra hueca de aprox. 1 m de longitud, con aprox. 900 fibras huecas, se extrajo durante 3 h con agua calentada a aprox. 90°C y, a continuación, se secó durante aprox. 2 h con aire caliente a 90°C. Las membranas de fibra hueca
- 45 contenidas en los haces tuvieron un diámetro medio de luz de aprox. 0,75 mm y un grosor de pared de aprox. 0,22 mm.

La membrana exhibió un flujo transmembrana en agua, TMFW, de 1,28 ml/(cm²·min·bar). A partir de la curva de separación calculada con dextranos, se determinó un límite de separación de aprox. 62.000 Dalton. En el ensayo de tracción, las membranas mostraron una fuerza de rotura de 510 cN, de donde resulta una resistencia a la rotura de aprox. 760 cN/mm². El producto del flujo transmembrana y fuerza de rotura calculados fue, por lo tanto, de 653 cN·ml/(cm²·min·bar). La presión de estallido de las membranas de fibra hueca según este ejemplo fue de 15,75 bar.

Según la investigación llevada a cabo con un microscopio electrónico de barrido, la membrana mostró en su cara orientada hacia la luz una capa de separación con un grosor de aprox. 6 µm, sobre la que se depositó hacia fuera una capa de soporte de aprox. 160 hasta 170 µm de grosor, dentro de la cual, y partiendo de la capa de separación hasta una zona con un tamaño máximo de poro de aprox. 20 hasta 25% del grosor de pared, el tamaño de poro aumentó fuertemente, y que tras recorrer la zona máxima, disminuyó hacia fuera hasta la capa externa. A la capa de soporte se agregó la capa externa, con un grosor de aprox. 50 µm, en el interior de la cual se observó una estructura de poros esencialmente isotrópica, es decir, el tamaño de poro fue básicamente constante. La Figura 1 muestra una fotografía REM de la membrana de fibra hueca según el Ejemplo 1.

Ejemplo 2

Para fabricar una solución de hilatura homogénea, se mezclaron de forma intensiva

19,46% en peso de polietersulfona (Ultrason E 6020, Cía. BASF),

13,65% en peso de polivinilpirrolidona (PVP K30, Cía. ISP),

31,91% en peso de ε-caprolactama,

31,61% en peso de -butirolactona, y

3,37% en peso de glicerina

a una temperatura de aprox. 100°C. La solución resultante se enfrió a aprox. 60°C, se desgasificó, se filtró y se hizo pasar por el espacio anular de una boquilla de fibra hueca, con un orificio de descarga del espacio anular de 0,16 mm y un diámetro interior de la aguja de boquilla de 0,6 mm, calentada a 35°C. Para la formación de la luz y de la capa de separación de la cara orientada hacia la luz se hizo pasar a través de la aguja de la boquilla de fibra hueca un relleno interno, compuesto por ε-caprolactama/glicerina/agua en una relación en peso de 45:37:18. La fibra hueca formada se hizo pasar por un canal climático acondicionado (clima: 60°C; 60% de humedad relativa del aire, t = 4 seg), precipitó en un baño de agua que contuvo agua calentada a 75°C, y se fijó la estructura de membrana. Inmediatamente después de la fijación, se confeccionaron con la membrana mojada haces de membranas de fibra hueca de aprox. 1 m de longitud, con aprox. 900 fibras huecas, se extrajo durante 3 h con agua calentada a aprox. 90°C y, a continuación, se secó durante aprox. 2 h con aire caliente a 90°C. Las membranas de fibra hueca contenidas en los haces tuvieron un diámetro medio de luz de aprox. 0,70 mm y un grosor de pared de aprox. 0,15 mm.

Las membranas exhibieron un flujo transmembrana de agua, TMFW, de 1,36 ml/(cm²·min·bar). A partir de la curva de separación calculada con dextranos, se determinó un límite de separación de aprox. 71.000 Dalton. En el ensayo de tracción, las membranas mostraron una fuerza de rotura de 253 cN, de donde resulta una resistencia a la rotura de aprox. 633 cN/mm². La presión de estallido de las membranas de fibra hueca según este ejemplo fue de 11,5 bar.

Según la investigación llevada a cabo con un microscopio electrónico de barrido, la membrana mostró en su cara orientada hacia la luz una capa de separación con un grosor de aprox. 6 µm, sobre la que se depositó hacia fuera una capa de soporte, dentro de la cual, y partiendo de la capa de separación hasta una zona con un tamaño máximo de poro de aprox. 25 hasta 30% del grosor de pared, el tamaño de poro aumentó fuertemente, y que tras recorrer la zona máxima, disminuyó hacia fuera hasta la capa externa. Los poros en la zona con un tamaño máximo de poro fueron, en la membrana de fibra hueca según el Ejemplo 2, más pequeños que los de la membrana de fibra hueca fabricada según el Ejemplo 1. A la capa de soporte se acopló la capa externa, con una estructura de poros esencialmente isotrópica, es decir, el tamaño de poro fue básicamente constante, y con un grosor de aprox. 45 µm.

Ejemplo 3

Para fabricar una solución de hilatura homogénea, se mezclaron de forma intensiva

21,00% en peso de polietersulfona (Ultrason E 6020, Cía. BASF),

12,60% en peso de polivinilpirrolidona (PVP K30, Cía. ISP),

31,54% en peso de ε-caprolactama,

31,54% en peso de ϵ -butirolactona, y

3,32% en peso de glicerina

5 a una temperatura de aprox. 110°C. La solución resultante se enfrió a aprox. 40°C, se desgasificó, se filtró y se hizo pasar por el espacio anular de una boquilla de fibra hueca, con un orificio de descarga del espacio anular de 0,24 mm y un diámetro interior de la aguja de boquilla de 0,6 mm, calentada a 35°C. Para la formación de la luz y de la capa de separación de la cara orientada hacia la luz se hizo pasar a través de la aguja de la boquilla de fibra hueca un relleno interno, compuesto por ϵ -caprolactama/glicerina/agua en una relación en peso de 45:37:18. La fibra hueca formada se hizo pasar por un canal climático acondicionado (clima: 70°C; 85% de humedad relativa del aire, t = 2,6 seg), precipitó en un baño de agua que contuvo agua calentada a 66°C, y se fijó la estructura de membrana.

10 Inmediatamente después de la fijación, se confeccionaron con la membrana mojada haces de membranas de fibra hueca de aprox. 1 m de longitud, con aprox. 900 fibras huecas, se extrajo durante 3 h con agua calentada a aprox. 90°C y, a continuación, se secó durante aprox. 2 h con aire caliente a 90°C. Las membranas de fibra hueca contenidas en los haces tuvieron un diámetro medio de luz de aprox. 0,78 mm y un grosor de pared de aprox. 0,22 mm.

15 La membrana exhibió un flujo transmembrana de agua, TMFW, de 1,76 ml/(cm²-min-bar). A partir de la curva de separación calculada con dextranos, se determinó un límite de separación de aprox. 185.000 Dalton. En el ensayo de tracción, las membranas mostraron una fuerza de rotura de 502 cN, de donde resulta una resistencia a la rotura de aprox. 730 cN/mm². El producto del flujo transmembrana calculado y la fuerza de rotura fue, por lo tanto, de 1070 cN·ml/(cm²-min-bar).

20 La membrana mostró en su cara orientada hacia la luz una capa de separación con un grosor de aprox. 8 μ m, sobre la que se depositó hacia fuera una capa de soporte de aprox. 180 hasta 190 μ m de grosor, dentro de la cual, y partiendo de la capa de separación hasta una zona con un tamaño máximo de poro de aprox. 20% del grosor de pared, el tamaño de poro aumentó fuertemente, y que tras recorrer la zona máxima, disminuyó hacia fuera hasta la capa externa. La capa externa se acopló de manera adyacente a la capa de soporte, con un grosor de aprox. 25 μ m,

25 en el interior de la cual hubo una estructura de poros esencialmente isotrópica, es decir, un tamaño de poro básicamente constante. La Figura 2 muestra una fotografía REM de la sección transversal de pared de la membrana de fibra hueca según el Ejemplo 3.

Ejemplo comparativo 1

30 A partir de 19,5% en peso de polietersulfona (Ultrason E 6020, Cía. BASF) y 13,65% en peso de polivinilpirrolidona (PVP K30, Cía. ISP) se fabricó una solución de hilatura homogénea por medio de la mezcla intensiva a una temperatura de aprox. 100°C en 31,75% en peso de ϵ -caprolactama, 31,75% en peso de ϵ -butirolactona y 3,35% en peso de glicerina. La solución obtenida se enfrió a aprox. 60°C, se desgasificó, se filtró y se hizo pasar por el espacio anular de una boquilla de fibra hueca calentada a 67°C, con un orificio de descarga del espacio anular de 0,05 mm y un diámetro interno de la aguja de boquilla de 0,15 mm. Para la formación de la luz y de la capa de separación interior, se hizo pasar a través de la aguja de boquilla un relleno interno compuesto por ϵ -caprolactama/glicerina/agua en una relación en peso de 43:41:16. La fibra hueca formada se hizo pasar por un canal climático (clima: aprox. 55°C; 80% de humedad relativa del aire, t = 1 seg) y precipitó o se fijó por medio del relleno interno y por hacerla pasar por un baño que contuvo agua calentada a aprox. 64°C. La membrana de fibra hueca obtenida de este modo se lavó, a continuación, con agua caliente a aprox. 90°C, y se secó. El resultado fue una

40 membrana de fibra hueca con un diámetro de luz de aprox. 0,2 mm y un grosor de pared de aprox. 0,03 mm.

La membrana mostró un flujo transmembrana en agua, TMFW, de 0,4 ml/(cm²-min-bar). A partir de la curva de separación calculada con dextranos, se determinó un límite de separación de aprox. 59.000 Dalton. En el ensayo de tracción, las membranas mostraron una fuerza de rotura de 19,5 cN, de donde resulta una resistencia a la rotura de aprox. 180 cN/mm².

45 De acuerdo con la investigación realizada con el microscopio electrónico de barrido, la membrana tuvo en su cara orientada a la luz una capa de separación con un grosor de aprox. 2 μ m, a la que se acopló en dirección al exterior una capa de soporte, en el interior de la cual, partiendo desde la capa de separación hasta una zona con un tamaño máximo de poro, el tamaño de los poros aumentó y, tras recorrer la zona máxima, disminuyó hacia fuera. La capa de soporte exhibió una transición semi-continua hacia la capa exterior, en el interior de la cual se estableció una

50 reducción adicional del tamaño de poro.

REIVINDICACIONES

1. Membrana de fibra hueca, hidrófila, integral, asimétrica y semipermeable para ultrafiltración, formada a partir de un polímero de sulfona aromática hidrófobo, así como por al menos un polímero hidrófilo, la cual posee una superficie interna, orientada hacia la luz, y una superficie externa, dirigida hacia el exterior, y una pared situada entre ellas, con un grosor de pared, en donde la membrana de fibra hueca presenta en su pared dirigida hacia la superficie interna una capa de separación de poro abierto, una capa de soporte adyacente a la capa de separación, en dirección al exterior, con una estructura de poros asimétrica y esponjosa, exenta de poros en forma de dedos, y en la superficie exterior que limita con la capa de soporte en dirección al exterior, muestra una capa externa, caracterizada por que
- 5
- 10 a. la capa de separación posee un límite de separación en el intervalo entre 20.000 y 200.000 Dalton, así como un grosor de como máximo 10% del grosor de pared, y la estructura de poros en la región de la capa de separación es esencialmente isotrópica,
- b. el tamaño de poro en la capa de soporte, a partir de la capa de separación, aumenta inicialmente hasta una zona con un tamaño máximo de poro, y disminuye a partir de esta zona en dirección a la capa externa,
- 15 c. la capa externa tiene un grosor de 10 hasta 30% del grosor de pared, la estructura de poros en la región de la capa externa es esencialmente isotrópica, y el tamaño de los poros en la capa externa es mayor que el tamaño medio de poro en la capa de separación, aunque es menor que el tamaño medio de poro en la capa de soporte,
- d. el grosor de pared se encuentra en el intervalo de 100 hasta 450 μm ,
- 20 e. y la membrana de fibra hueca presenta un flujo transmembrana para agua de al menos 0,5 $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$ y una resistencia a la rotura σ_B , es decir, una fuerza de rotura BK referida a la superficie de la sección transversal AQ de su pared, de al menos 300 cN/mm^2 .
2. Membrana de fibra hueca según la reivindicación 1, caracterizada por que la zona con tamaño máximo de poro se encuentra a una distancia de la superficie interna en un intervalo entre 15 y 40% del grosor de pared.
- 25 3. Membrana de fibra hueca según una o las dos reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el tamaño de los poros más grandes en la zona con tamaño máximo de poro se encuentra en el intervalo entre 5 y 15 μm .
4. Membrana de fibra hueca según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que presenta un flujo transmembrana para agua en el intervalo de 2,0 $\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$ como máximo.
- 30 5. Membrana de fibra hueca según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el producto de $\text{TMF} \cdot \text{BK}$, obtenido del flujo transmembrana, TMF, para agua, y la fuerza de rotura, BK, de la membrana de fibra hueca es mayor que 400 $\text{cN} \cdot \text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$.
6. Membrana de fibra hueca según la reivindicación 5, caracterizada por que el producto de $\text{TMF} \cdot \text{BK}$ es mayor que 500 $\text{cN} \cdot \text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$.
- 35 7. Membrana de fibra hueca según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que posee una resistencia a la rotura, σ_B , es decir, una fuerza de rotura, BK, referida a la superficie de la sección transversal AQ de su pared, de al menos 500 cN/mm^2 .
8. Membrana de fibra hueca según la reivindicación 7, caracterizada por que tiene una resistencia a la rotura σ_B de al menos 700 cN/mm^2 .
- 40 9. Membrana de fibra hueca según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que la capa de separación tiene un límite de separación en el intervalo entre 50.000 y 150.000 Dalton.
10. Membrana de fibra hueca según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que el grosor de pared se encuentra en el intervalo entre 150 y 350 μm .
11. Membrana de fibra hueca según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que el polímero de sulfona aromática hidrófobo es una polisulfona o polietersulfona.
- 45 12. Membrana de fibra hueca según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que el al menos un polímero hidrófilo adicional posee un peso molecular medio MW mayor que 10.000 Dalton.
13. Membrana de fibra hueca según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que el al menos un polímero hidrófilo comprende una polivinilpirrolidona o un polietilenglicol.

14. Membrana de fibra hueca según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que el al menos un polímero hidrófilo comprende una polivinilpirrolidona o un polietilenglicol, así como un polímero de sulfona aromática, modificado para convertirse en hidrófilo.
- 5 15. Membrana de fibra hueca según la reivindicación 14, caracterizada por que el polímero de sulfona aromática, modificado para convertirse en hidrófilo, es un polímero de sulfona aromática sulfonado.
16. Membrana de fibra hueca según una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada por que tiene una porosidad volumétrica en el intervalo de 70 hasta 85% en volumen.
17. Procedimiento para la fabricación de una membrana de fibra hueca según la reivindicación 1, en donde el procedimiento comprende los pasos siguientes:
- 10 a. Fabricación de una solución de hilatura homogénea a partir de un componente polímero y un sistema disolvente, en donde el componente polímero comprende 17 hasta 27% en peso, referido al peso de la solución, de un polímero de sulfona aromática hidrófobo, así como 10 hasta 30% en peso, referido al peso de la solución, de al menos un polímero hidrófilo, y el sistema disolvente está compuesto por 5 hasta 80%
- 15 80% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de un disolvente para el componente polímero, 0 hasta 80% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de un disolvente latente para el componente polímero, así como 0 hasta 70% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de no-disolventes para el componente polímero,
- b. Extrusión de la solución de hilatura homogénea a través del espacio anular de una boquilla de fibra hueca, para formar una fibra hueca,
- 20 c. Extrusión de un relleno interno a través de la abertura central de la boquilla de fibra hueca, en donde el relleno interno comprende una mezcla de un disolvente y un no-disolvente para el polímero de sulfona,
- d. Poner en contacto el relleno interno con la cara interna de la fibra hueca para desencadenar la coagulación en el interior de la fibra hueca, y para formar una capa de separación en la cara interna de la fibra hueca,
- 25 e. Hacer pasar la fibra hueca, tras la salida de la boquilla de fibra hueca, durante un tiempo de 0,5 hasta 10 seg, a través de una zona climática que contiene aire con una humedad relativa de aire de 40 hasta 95% y a una temperatura de 50 hasta 70°C; a continuación,
- f. Hacer pasar la fibra hueca a través de un medio de coagulación acuoso, calentado a 50 hasta 80°C, para completar la formación de la estructura de membrana y fijar la estructura de membrana,
- 30 g. Extracción de la membrana de fibra hueca formada de este modo para retirar el sistema disolvente y las sustancias solubles,
- h. Secado de la membrana de fibra hueca.
18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por que el polímero de sulfona aromática hidrófobo es una polisulfona o polietersulfona.
- 35 19. Procedimiento según una o las dos reivindicaciones 17 o 18, caracterizado por que el al menos un polímero hidrófilo comprende una polivinilpirrolidona o un polietilenglicol.
20. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 17 a 19, caracterizado por que el al menos un polímero hidrófilo comprende una polivinilpirrolidona o un polietilenglicol, así como un polímero de sulfona aromática modificado para convertirse en hidrófilo.
- 40 21. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 17 a 20, caracterizado por que el sistema disolvente comprende ϵ -caprolactama como disolvente.
22. Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado por que el sistema disolvente comprende 35 hasta 50% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de ϵ -caprolactama, 35 hasta 50% en peso, referido al peso del sistema disolvente, de γ -butirolactona, así como 0 hasta 10% en peso, referido al sistema disolvente, de un no-disolvente para el componente polímero.
- 45 23. Procedimiento según la reivindicación 21 o 22, caracterizado por que como relleno interior se utiliza una mezcla de glicerina y ϵ -caprolactama.
24. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 17 a 23, caracterizado por que el aire contenido en la zona climática posee una humedad relativa de aire de 55 hasta 85%.

25. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 17 a 24, caracterizado por que el aire contenido en la zona climática circula con una velocidad menor que 0,5 m/seg.

26. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 17 a 25, caracterizado por que el medio acuoso de coagulación se calienta a 60 hasta 75°C.

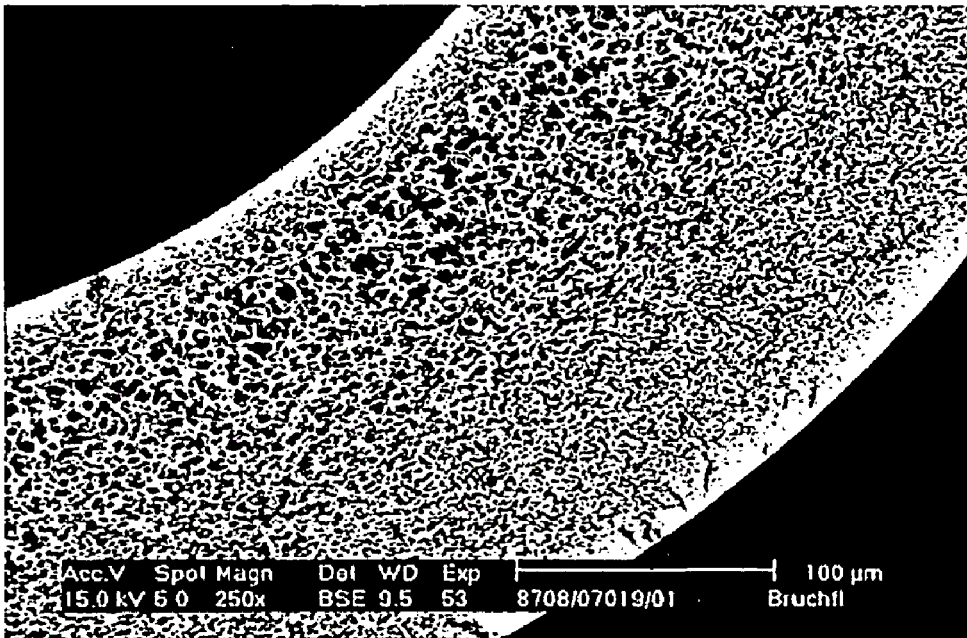


Fig. 1

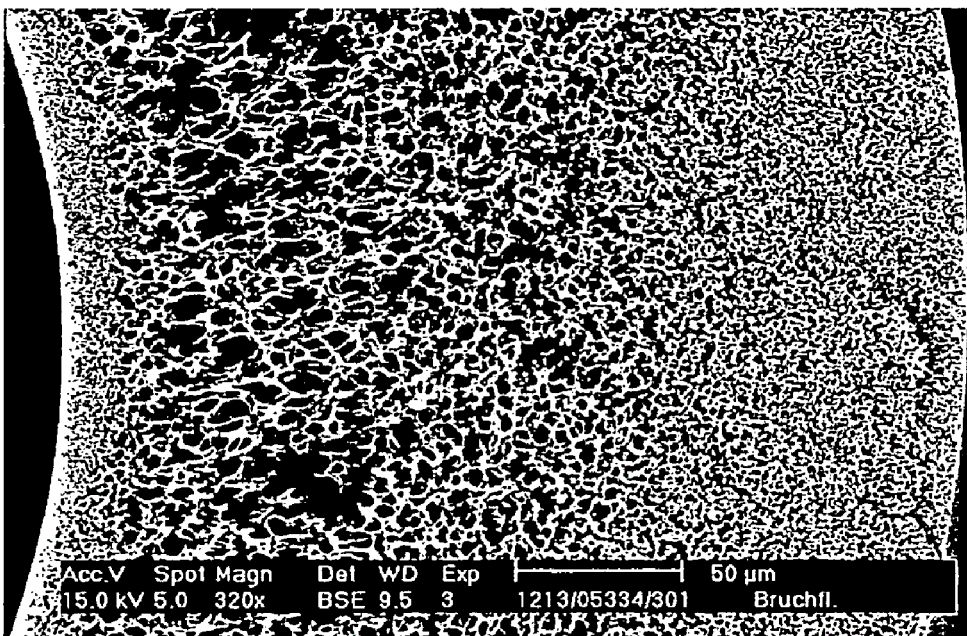


Fig. 2