

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 960**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05811051 .1**
96 Fecha de presentación: **18.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1819427**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

54 Título: **Membranas capilares reforzadas y procedimiento para la fabricación de las mismas**

30 Prioridad:
19.11.2004 EP 04447254

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.11.2012

73 Titular/es:
**VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNOLOGISCH
ONDERZOEK (VITO) (100.0%)
BOERETANG 200
2400 MOL, BE**

72 Inventor/es:
**BECKERS, HERMAN;
DOYEN, WILLY y
DOTREMONT, CHRIS**

74 Agente/Representante:
RIERA BLANCO, Juan Carlos

ES 2 390 960 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).

**MEMBRANAS CAPILARES REFORZADAS Y PROCEDIMIENTO PARA LA
FABRICACIÓN DE LA MISMAS****Campo de la invención**

La presente invención se refiere a membranas capilares asimétricas que están reforzadas
5 longitudinalmente por un trenzado interno y a un procedimiento de producción de las mismas.

Estado de la técnica

Las membranas capilares semipermeables compuestas o membranas semipermeables
reforzadas son conocidas. Las mismas se usan actualmente, por ejemplo, como membranas de
10 ultra- y micro-filtración para biorreactores de membrana (MBR) y filtración de partículas en
líquidos.

El documento US-A-3676193 describe un proceso para la fabricación de una membrana
tubular reforzada. El material trenzado está completamente incorporado. El proceso de
fabricación se realiza con un dispositivo de moldeo. Sin embargo, un procedimiento de este
tipo no es práctico para producir membranas capilares.

15 El documento US-A-4061821 describe una membrana semipermeable compuesta constituida
por una sustancia porosa y un material de refuerzo hecho de material de fibra incorporado en
la pared de la sustancia porosa.

El documento US-A-5472607, "Membrana semipermeable hueca con fibra de trenzado
tubular" describe una membrana hueca de fibra, que comprende un soporte macroporoso
20 tubular (es decir, un trenzado) recubierto por una película fina semipermeable asimétrica
tubular de polímero, en el exterior de la membrana. El trenzado es tan flexible que no tiene
una sección transversal circular y se colapsa con la presión radial. Los huecos del trenzado
son relativamente mucho mayores que los poros de la película pero son lo suficientemente
pequeños como para inhibir una penetración sustancial del dope (es decir, una disolución que
25 comprende el material polimérico del recubrimiento). El recubrimiento se realiza mediante un
diseño único de la boquilla. El material de refuerzo se rellena parcialmente con el dope y el
espesor de la película es de entre 0,01 y 0,1 mm. Este relleno parcial de, como máximo, un
tercio del espesor es esencial porque la película no resistiría la diferencia de presión sobre la
membrana sin refuerzo.

El documento US 6354444 describe una membrana hueca de fibra que comprende una película de membrana asimétrica de fuera hacia adentro soportada sobre la superficie circunferencial externa de un trenzado tubular. El trenzado tubular es macroporoso y flexible y está hecho con de 16 a 60 hebras multifilamento diferentes.

5 Durante la fabricación, se debe evitar que el dope penetre demasiado en el trenzado y cierre el orificio interno del trenzado. Hayano y col. (US4061821) solucionaron este problema usando un trenzado especial. En el documento US5472607 se indica que los huecos del trenzado deben ser lo suficientemente pequeños como para inhibir la penetración sustancial de la disolución polimérica.

10 El documento EP-A-1321178 describe una membrana hueca de fibra reforzada con un trenzado con una capa interna que tiene una estructura esponjosa con microporos que tienen un diámetro inferior a 10 μm . La penetración de la película polimérica es, preferiblemente, inferior al 30% del espesor de refuerzo.

El documento WO-A-0397221A1 describe una membrana hueca de fibra que está reforzada longitudinalmente por hebras, no por un trenzado. El orificio central se forma inyectando una disolución de coagulación interna en el centro.

El documento DE-A-4025768 describe un procedimiento para producir membranas planas. Hay una estructura porosa que sirve como canal de permeado en un lado recubierta con el dope. Para evitar la penetración completa del dope y tener un mejor control de la profundidad de penetración del dope, la estructura porosa se rellena primero, total o parcialmente, con un líquido. Se indica el agua como la elección preferible para este líquido. El agua es un líquido de coagulación para las disoluciones poliméricas usadas en el dope, es decir, el dope polimérico coagula en contacto con agua, debido al hecho de que los disolventes del dope son miscibles en agua (los disolventes son extraídos del dope y el resultado es un recubrimiento polimérico solidificado). Sin embargo, un líquido de coagulación no es una elección adecuada si se desea obtener membranas asimétricas con una estructura densa de pequeños poros sobre la piel externa del recubrimiento y poros mayores en el interior, denominadas membranas "con piel externa". En el documento DE4025768 el agua tendrá el efecto de formar una capa con doble piel, con una estructura densa cerca del soporte poroso (debido a la rápida coagulación tras el contacto con el agua presente en el soporte), poros mayores cerca del centro del recubrimiento polimérico y, de nuevo, poros más pequeños en la superficie externa

(debido al contacto con el agua del baño de coagulación). La rápida coagulación del dope cerca del soporte poroso garantiza una buena adhesión del recubrimiento al soporte, al mismo tiempo que evita una mayor penetración del dope a través de los poros del soporte. Sin embargo, el resultado es una capa con doble piel, y no sería posible obtener una capa “con piel externa” usando el mismo procedimiento (es decir, impregnando con agua antes de aplicar el dope).

Objetivos de la invención

La presente invención tiene por objeto proporcionar un proceso para la producción de una membrana capilar semipermeable reforzada. La invención tiene por objeto solucionar el problema indicado en la técnica anterior de excesiva penetración del dope en el trenzado, cerrando así el canal interno del trenzado, de una forma implementada, alternativa, barata y sencilla, adaptada para preparar la versión “con piel externa” de la membrana.

Resumen de la invención

La invención se refiere a un procedimiento como el descrito en las reivindicaciones adjuntas. Según la reivindicación principal, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir membranas capilares asimétricas de ultra- o micro-filtración reforzadas con un trenzado, en concreto membranas de tipo “con piel externa”, que comprende las etapas sucesivas de introducir un trenzado tubular en una extrusora y recubrir el trenzado con un dope que comprende un polímero, caracterizado porque, antes de dicha etapa de recubrimiento, el trenzado se impregna con un líquido de no-coagulación, que es un líquido que no produce la coagulación de dicho dope cuando se pone en contacto con dicho dope. El líquido de no coagulación comprende un disolvente del polímero incluido en el dope y una o más sustancias seleccionadas del grupo constituido por: una sustancia de aumento de viscosidad y una sustancia que proporciona un comportamiento tixotrópico al líquido. Dicho líquido debe tener una viscosidad suficiente para que dicho líquido permanezca en los poros del trenzado durante el proceso de recubrimiento, evitando así que los poros del trenzado y su canal interno se llenen con el dope de la membrana. Con este fin, la viscosidad del líquido se encuentra, preferiblemente, entre 0,01 y 5 Pa.s. El exceso de dicho líquido viscoso de no coagulación se puede eliminar de la superficie externa del trenzado en la propia extrusora antes del recubrimiento con el dope.

Según una realización preferida, el canal interno formado por el trenzado tubular se rellena totalmente con el líquido de no coagulación, antes del recubrimiento. Preferiblemente, la viscosidad del líquido de no coagulación es tal que el líquido permanece en los poros del trenzado, y el canal interno, durante el proceso.

- 5 El efecto de aplicar un líquido de no coagulación antes de la etapa de recubrimiento permite, al mismo tiempo, evitar la excesiva penetración del dope a través de los poros del trenzado y obtener un recubrimiento “con piel externa” sin la necesidad de un trenzado especial o un diseño de boquilla especial en la extrusora. Tras ser aplicado al trenzado impregnado, el dope entra en contacto con el líquido de no coagulación en los poros del trenzado. El dope, por
10 tanto, no empezará inmediatamente a coagular, sino que este proceso de coagulación empezará únicamente después de que la membrana sea introducida en el baño de agua de coagulación. Por tanto, la coagulación empezará desde el exterior hacia el interior, formando así la estructura densa deseada en la parte externa (poros pequeños) y la estructura menos densa en la parte interna (poros mayores).
- 15 El uso de un líquido de no coagulación no es evidente en base a la técnica anterior disponible. En el ámbito de las membranas tubulares no se conoce la impregnación del trenzado con ningún líquido con el fin de evitar la penetración del dope. Solo se describe el uso de agua con este fin en el ámbito de las membranas planas (documento DE4025768). El uso de un líquido de no coagulación en una membrana plana plantearía inmediatamente cuestiones
20 respecto a la adhesión del polímero al soporte poroso, cuestiones que serían aplicables también a soportes tubulares. Adicionalmente, en la descripción se demuestra que, en el caso de un trenzado tubular, recubierto según la invención, el recubrimiento queda dispuesto en íntimo contacto alrededor de la superficie externa del trenzado sin penetrar realmente en el trenzado. El contacto es tal que la superficie interna del recubrimiento contornea la superficie
25 externa del trenzado, incluyendo las fibras trenzadas del trenzado, de forma que se obtiene una unión suficientemente fuerte del recubrimiento al trenzado.

El proceso de la presente invención, preferiblemente, comprende además las etapas de una fase vapor controlada seguida de coagulación del dope en un baño de agua caliente, preferiblemente con una temperatura en el intervalo de 40°C a 80°C y, adicionalmente, el
30 enjuague del disolvente y los aditivos hidrosolubles y el secado. La coagulación también se puede realizar en una mezcla de no disolvente y disolvente en vez de un baño de agua.

El líquido interno de no coagulación con una viscosidad determinada, preferiblemente, es una disolución de un disolvente para el polímero incluido en el dope y una sustancia de aumento de viscosidad. Opcionalmente, se pueden añadir pequeñas cantidades de no disolvente, inferiores a la cantidad relativa de no disolvente que define el punto en el cual se produce la coagulación cuando el líquido entra en contacto con el dope.

La sustancia de aumento de viscosidad puede comprender un polímero hidrosoluble, tal como polivinil pirrolidona (PVP) o polietilen glicol (PEG) y/o una sal hidrófila inorgánica tal como LiCl.

El líquido de no coagulación puede tener un comportamiento viscoso tixotrópico. Debido a este comportamiento tixotrópico, el líquido viscoso tiene una elevada viscosidad a bajos esfuerzos cortantes y una baja viscosidad a elevados esfuerzos cortantes. La viscosidad varía de 0,05 Pa.s a elevado esfuerzo cortante a 1 Pa.s a elevado esfuerzo cortante. El comportamiento tixotrópico se logra añadiendo una sustancia adicional a un disolvente del polímero incluido en el dope, posiblemente además de la sustancia de aumento de viscosidad anteriormente mencionada. Esta sustancia es, preferiblemente, un aditivo reológico para sistemas basados en disolventes que inducen tixotropía. Dicha sustancia que crea tixotropía puede ser hidroxipropilcelulosa (HPC), carboximetilcelulosa (CMC), organo-arcillas (bentonitas), compuestos de silicio o aluminio (por ejemplo, sílice ahumada, polvos de tamaño nanométrico), copolímeros de poliamidas y poliéter de silicio o un aditivo reológico líquido para sistemas basados en disolventes.

El dope usado en la presente invención es una disolución viscosa que comprende una resina polimérica, un disolvente orgánico para el polímero que se usa y un compuesto hidrófilo. Dicho disolvente orgánico se selecciona, preferiblemente, del grupo constituido por N-metil pirrolidona, dimetil formamida, dimetil acetamida o una mezcla de las mismas. Dicha resina polimérica se selecciona, ventajosamente, del grupo constituido por polisulfona, polietersulfona, difluoruro de polivinilideno (PVDF), poliacronitrilo, cloruro de polivinilo, poliimida, poliamidaimida y poliesterimida. Dicho compuesto hidrófilo se puede seleccionar del grupo constituido por polietilen glicol (PEG), polivinilpirrolidona (PVP), glicerol o una mezcla de los mismos.

El procedimiento según la presente invención puede usar material trenzado seleccionado del grupo constituido por poliamida 6/6, poliamida 12, polipropileno, polietileno, aramida y poliéster.

5 El alcance de la invención incluye una membrana capilar de ultra- o micro-filtración reforzada con un trenzado con piel externa obtenida mediante el procedimiento según la presente invención. Un trenzado de este tipo se caracteriza por el íntimo contacto entre la superficie interna del recubrimiento y la superficie externa del trenzado, sin penetración sustancial del recubrimiento en el trenzado.

Breve descripción de los dibujos

10 Las figs. 1 a y b, respectivamente, representan un diagrama de la sección transversal y una imagen de las membranas capilares según la presente invención.

La fig. 2 representa esquemáticamente la sección transversal en dirección longitudinal de una extrusora que se puede usar para poner en práctica la presente invención.

15 La fig. 3a representa una imagen de un posible trenzado que se puede usar en la invención. La fig. 3b representa la superficie interna del recubrimiento de una membrana producida según la invención, en combinación con el trenzado de la fig. 3a, tras retirar el trenzado.

Descripción detallada de la invención

20 La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de membranas capilares “con piel externa” que están reforzadas longitudinalmente por un trenzado interno. La invención se explica mejor en referencia a los dibujos.

En referencia a la fig. 1, se desvela una membrana capilar reforzada 1. La membrana reforzada 1 está constituida por un trenzado 5 cuyo diámetro externo 2 se recubre con una capa de recubrimiento 4 durante el proceso de extrusión. La membrana reforzada 1 tiene un diámetro interior 6 que es el diámetro interno del trenzado y un diámetro exterior 3 que es el diámetro externo de la capa de recubrimiento. La zona 8 dentro del diámetro interior 6 constituye el canal interno del trenzado.

Una extrusora como la mostrada en la figura 2 se usa para producir una membrana capilar de este tipo. Las etapas de producción son las siguientes:

- 5 - se introduce un trenzado 5 a través de la abertura superior 17 de la extrusora 7 en una cámara interior 14. El trenzado es un cordón hueco trenzado hecho, por ejemplo, de poliéster, polipropileno, polietileno o poliamida con un diámetro externo en el intervalo de 0,5 a 5 mm.
- en esta cámara 14 se impregna la estructura trenzada y se rellena totalmente su canal interno 8 con un líquido de no coagulación. Este líquido se introduce a través del orificio 11 por diferencia de presión o mediante una bomba.
- 10 - se introduce el dope en la extrusora 7 a través de una abertura 10 en la cámara 12 y se extruye a través de la abertura de salida 13 de la extrusora.
- el trenzado, relleno totalmente con el líquido de no coagulación, sale de la extrusora a través de la abertura 15 del tubo guía 16 y se recubre inmediatamente con el dope extruido. Este resultado se muestra como 9. Preferiblemente, la porción de salida de la cámara interna 14 tiene un diámetro que corresponde al diámetro externo del trenzado, de forma que el exceso de líquido de no coagulación se elimina de la superficie exterior del trenzado antes de la aplicación del dope, dejando el líquido solo en los poros del trenzado y el canal interno 8,
- 15 - tras la fase de vapor controlada, el trenzado con el dope en la parte exterior y el líquido de no coagulación en la parte interior se sumerge simultáneamente en el baño de agua (o baño que contiene una mezcla de disolvente y de no disolvente). La coagulación se produce únicamente desde la parte exterior (3) y, gradualmente, hacia dentro. No se forma una segunda piel en la cara interna debido a que el líquido interno (dentro del trenzado y su canal interno) con viscosidad determinada es un líquido de no coagulación.
- las etapas adicionales (eliminación del disolvente, etc.) se realizan según el estado de la técnica de fabricación de membranas asimétricas de ultra- y micro-filtración.
- 25 El líquido de no coagulación usado para rellenar el trenzado y su canal interno es un disolvente de los polímeros del dope más una sustancia para aumentar la viscosidad, por ejemplo, polivinilpirrolidona (PVP) o polietilén glicol (PEG). La cantidad de esta sustancia se elige de forma que tenga una viscosidad suficientemente baja como para rellenar el trenzado y suficientemente elevada como para evitar que salga del trenzado durante el recubrimiento.

Opcionalmente, se pueden añadir pequeñas cantidades de no disolvente, inferiores al punto en el cual se produce la coagulación cuando el líquido entra en contacto con el dope. Como se describió anteriormente, se pueden aplicar aditivos que proporcionen un comportamiento tixotrópico al líquido de no coagulación. Cuando se usa un líquido de no coagulación de este tipo con viscosidad determinada, la capa con los poros más pequeños se encuentra en el diámetro externo (3) (piel de la parte exterior) mientras que los poros del diámetro interno (2) de la membrana son mucho mayores, evitando la formación de una segunda piel.

El procedimiento para la fabricación de membranas capilares reforzadas con un trenzado es mucho más sencillo con el presente procedimiento. Además, no hay requisitos muy exigentes en cuanto al trenzado: la viscosidad del líquido de impregnación se puede adaptar fácilmente al trenzado usado.

Como se indicó anteriormente, podrían plantearse cuestiones sobre la adhesión del recubrimiento polimérico al trenzado cuando se aplica el procedimiento de la invención. Al usar un líquido de no coagulación de viscosidad suficiente es posible evitar cualquier penetración del dope en los poros del trenzado, pero esto también evitará el efecto de anclaje del dope al coagular cuando entra en contacto con el líquido presente en los poros. Sin embargo, se ha observado que el recubrimiento tal y como se produce mediante el proceso de la invención está, no obstante, firmemente dispuesto alrededor del trenzado, formando virtualmente un negativo de la superficie exterior del trenzado, como se ilustra en las imágenes de las figuras 3a y 3b. La figura 3a muestra un ejemplo de un trenzado, mientras que la figura 3b muestra una imagen de la superficie interna del recubrimiento (de un recubrimiento que se ha aplicado al trenzado de la fig. 3a), tras retirar el trenzado. Las líneas paralelas hechas por las impresiones de las fibras del trenzado son claramente visibles en la parte interior del recubrimiento. Esto demuestra que el contacto íntimo entre el recubrimiento y el trenzado es tal que el recubrimiento rellena cualquier irregularidad de la superficie externa del trenzado, incluyendo los "valles" entre dos fibras contiguas de dicha superficie externa, sin llegar a penetrar en el trenzado. Esto garantiza que la unión entre el recubrimiento y el trenzado sea lo suficientemente fuerte, a pesar del hecho de que el recubrimiento no está realmente anclado al trenzado.

Ejemplos

Los diámetros se midieron con un microscopio tipo Axioplan 2 de Zeiss. El flujo de agua pura se midió en un pequeño módulo que contenía solo una membrana de aproximadamente 10 cm de longitud introduciendo agua a una presión de 1 bar en el módulo y pesando la cantidad de agua que salía durante un tiempo determinado. El tamaño medio de poro se determinó con un porómetro de flujo capilar de PMI, tipo CFP-12 00-A. Los otros tamaños de poro se midieron con un microscopio FES EM de Jeol, tipo JSM-6340F. La resistencia a tracción se midió usando un equipo Instron tipo 1195.

Ejemplo 1

- 10 - Trenzado de refuerzo: hecho de poliamida 6/6, compuesto por 36 filamentos de 110 dtex, diámetro interno: 0,65 mm, diámetro externo: 1,15 mm
- Composición del dope: 20% en peso de polieter sulfona (Radel A-100 de Solvay), 10% en peso de polivinilpirrolidona ("PVP"; K90 de BASF) y 9% en peso de glicerol disueltos en el 61% en peso de N-metil pirrolidona ("NMP")
- 15 - Composición del líquido de los lúmenes: 90% en peso de NMP; 10% en peso de PVP K90 suministrada al cabezal de entrada con una presión de 0,2 bar. La viscosidad a 20°C es 0,2 Pa.s
- Condiciones de extrusión:
- líquido de coagulación: agua a 65°C
 - 20 - espacio de aire por encima del nivel de líquido: 8 cm
 - velocidad de extrusión: 7 m/min (condiciones A) y 11 m/min (condiciones B)
 - suministro de dope: 8,7 cm³/min

Caracterización del producto acabado:

Condiciones	A	B
Diámetro externo (mm)	1,9	1,7
Flujo de agua pura a 20°C (l/h.m ² .bar)	6300	4500
Tamaño medio de poro en la piel externa (µm)	0,15 µm	0,12 µm
Tamaño de poro en el diámetro interno del recubrimiento (µm)	+/- 20 µm	+/- 20 µm
Resistencia a tracción (N)	100	112

5 La membrana se recubrió solo superficialmente sobre el diámetro externo del trenzado de refuerzo. La estructura fue asimétrica, con poros más pequeños característicos en el diámetro externo.

Ejemplo comparativo 1

Con el mismo dope que en el ejemplo 1, se realizó una membrana capilar sin trenzado de refuerzo. Los diámetros externo e interno fueron, respectivamente, 2,25 mm y 1,2 mm. La resistencia a tracción fue tan solo 10,7 N.

10 Ejemplo comparativo 2

Se realizó la misma membrana reforzada que se describe en el ejemplo 1, pero sin impregnar el trenzado de refuerzo con líquido en los lúmenes. La abertura central del trenzado se llenó completamente de dope.

Aplicaciones

15 Las membranas capilares obtenidas con el procedimiento según la presente invención se pueden usar como, por ejemplo, membranas de ultra- y micro-filtración para biorreactores de membrana (MBR) y para filtración de partículas en líquidos.

Reivindicaciones

1. Un procedimiento para fabricar membranas capilares asimétricas de ultra- o micro-filtración reforzadas con un trenzado (1), que comprende las etapas sucesivas de introducir un trenzado tubular (5) en una extrusora (7) y recubrir el trenzado con un dope, caracterizado porque, antes de dicha etapa de recubrimiento, el trenzado se impregna con un líquido de no-coagulación, que es un líquido que no produce coagulación de dicho dope cuando se pone en contacto con dicho dope, en el cual el líquido de no coagulación comprende un disolvente del polímero incluido en el dope y una o más sustancias seleccionadas del grupo constituido por: una sustancia de aumento de viscosidad y una sustancia que proporciona un comportamiento tixotrópico al líquido.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la viscosidad de dicho líquido de no coagulación se encuentra entre 0,01 y 5 Pa.s.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el cual el canal interno (8) de dicho trenzado tubular se rellena totalmente con dicho líquido de no coagulación.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, 2 o 3, que comprende adicionalmente las etapas de una fase vapor controlada seguida de coagulación del dope en un baño de agua que tiene una temperatura en el intervalo de 40°C a 80°C y, adicionalmente, el enjuague del disolvente y los aditivos hidrosolubles y el secado.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, 2 o 3, que comprende adicionalmente las etapas de coagulación en una mezcla de no disolvente y disolvente seguida de enjuague y secado.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el líquido de no coagulación es una disolución del disolvente, la sustancia de aumento de viscosidad y un no disolvente en una concentración inferior al punto en el cual empieza la coagulación del dope.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el cual dicha sustancia de aumento de viscosidad comprende un polímero hidrosoluble, tal como polivinil pirrolidona (PVP) o polietilen glicol (PEG) y/o una sal hidrófila inorgánica tal como LiCl.

8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el dope comprende un disolvente orgánico, una resina polimérica y un compuesto hidrófilo.

9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el cual dicho disolvente orgánico se selecciona del grupo constituido por N-metil pirrolidona, dimetil formamida, dimetil acetamida o una mezcla de las mismas.

10. El procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el cual dicha resina polimérica se selecciona del grupo constituido por polisulfona, polietersulfona, difluoruro de polivinilideno (PVDF), poliacronitrilo, cloruro de polivinilo, poliimida, poliamidaimida y poliesterimida.

11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el cual dicho compuesto hidrófilo se selecciona del grupo constituido por polietilen glicol (PEG), polivinilpirrolidona (PVP), glicerol o una mezcla de los mismos.

12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual el material del trenzado se selecciona del grupo constituido por poliamida 6/6, poliamida 12, polipropileno, polietileno, aramida y poliéster.

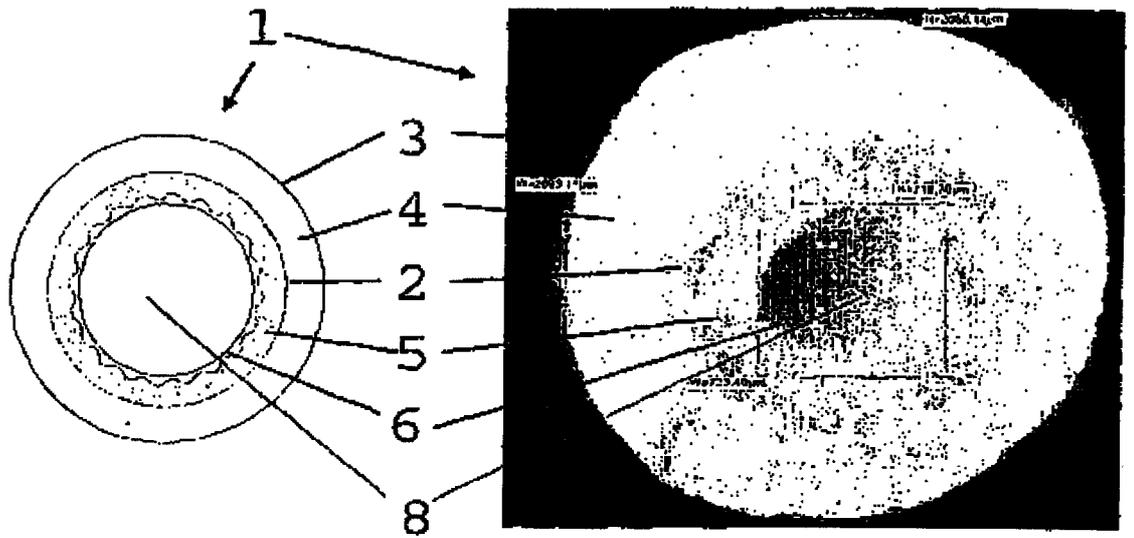


Fig. 1 a

Fig. 1 b

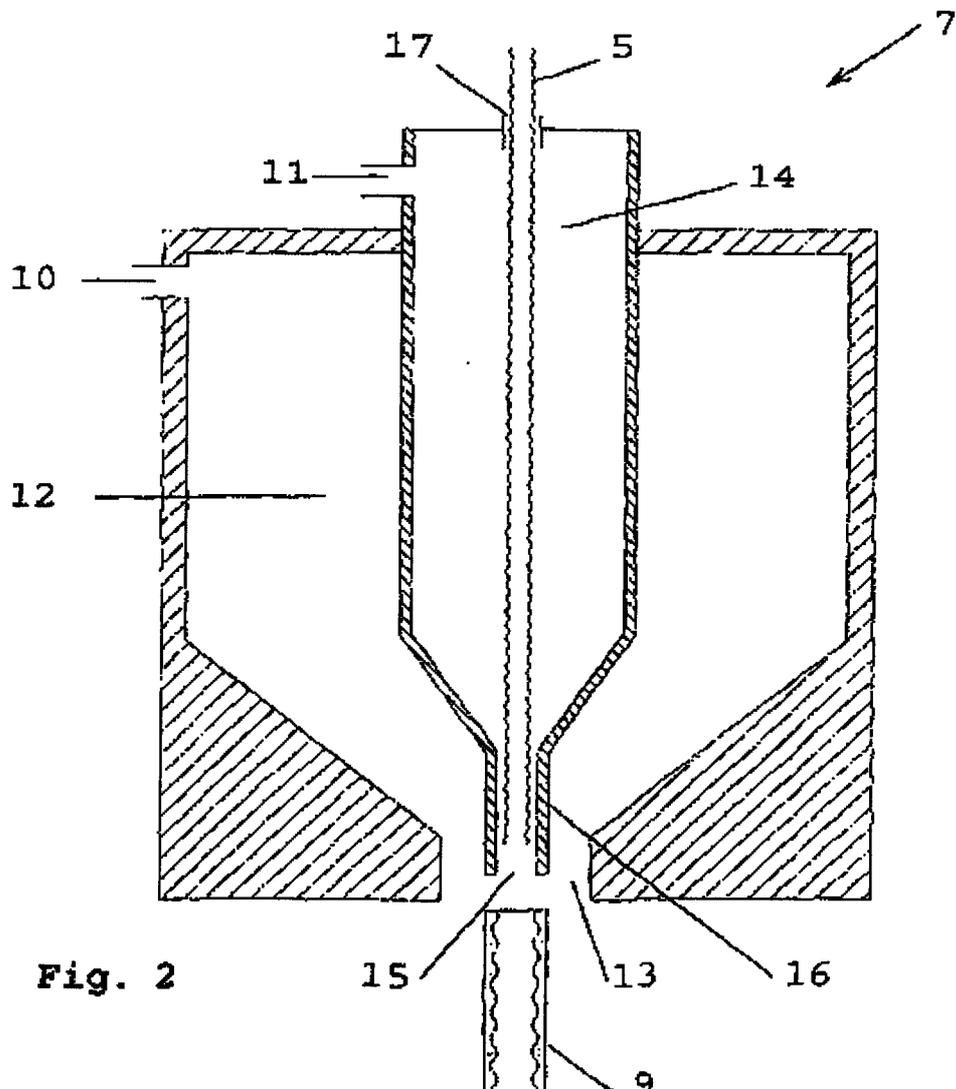


Fig. 2

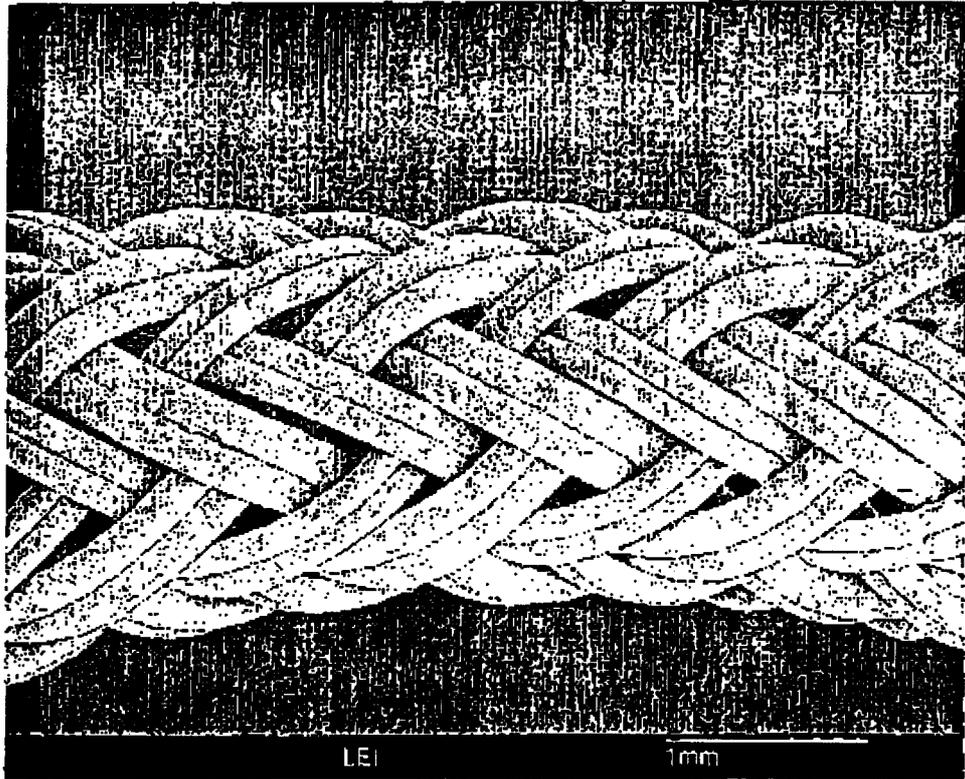


Fig. 3a



Fig. 3b