

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 006**

51 Int. Cl.:

B01D 69/10 (2006.01)

B01D 71/30 (2006.01)

B01D 69/06 (2006.01)

B01D 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2016 PCT/EP2016/081003**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017 WO17108534**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2016 E 16809099 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 3393639**

54 Título: **Membrana porosa y método de producción de la misma**

30 Prioridad:

24.12.2015 LU 92934

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.10.2020

73 Titular/es:

**HURRAH SARL (100.0%)
61 Rue d'Olm
8281 Kehlen, LU**

72 Inventor/es:

LAINE, CAROLE

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 787 006 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 porosa y método de producción de la misma

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una membrana porosa, en particular a membranas porosas, y a un método de producción de la misma.

10 Antecedentes

Las membranas porosas se usan ampliamente para una variedad de aplicaciones dependiendo de sus propiedades, tal como el material usado para obtener dichas membranas, su morfología y el tamaño de los poros de la membrana. Dichas membranas pueden usarse como membranas de filtración, membranas de separación, adsorbedores de membrana, catalizadores de membrana o biorreactores de membrana. Los campos de aplicación incluyen nanotecnología, ciencia de los alimentos, energía, medio ambiente, salud, productos químicos, biotecnologías y medicina.

En general, las membranas porosas se obtienen mediante la sinterización de materiales orgánicos o inorgánicos o mediante el procedimiento de revelado de trazas. La membrana porosa también puede prepararse estirando películas de polímero. Estas películas se extruyen a partir de un polvo de polímero a altas temperaturas de desde 100 hasta 250°C que están cerca de la temperatura de fusión, tal como se describe en los documentos US 60293301 y US3351495A. Después, las películas extruidas se recuecen, se enfrían y se estiran. Las membranas de matriz se preparan muy a menudo mediante el método de sol-gel para sintetizar partículas de sílice *in situ* dentro de la disolución de polímero, seguido por separación de fases. Uno de los inconvenientes de estos procedimientos es el uso de volúmenes de disolvente considerables. Dichos disolventes no son recuperables, lo que es perjudicial para los trabajadores, el medio ambiente, pero también aumenta los costes de dichas membranas.

El documento US 4.681.750 da a conocer sílice amorfa precipitada con ácido sulfúrico útil para fabricar separadores de baterías microporosos tal como se prepara estableciendo una disolución acuosa de silicato de metal alcalino; añadiendo una cantidad de silicato de metal alcalino en la disolución acuosa inicial simultáneamente con un agente acidificante, por ejemplo, ácido sulfúrico; reduciendo el pH; envejeciendo la suspensión; reduciendo adicionalmente el pH de la suspensión envejecida y luego recuperando la sílice de su suspensión de arrastre, lavando la sílice recuperada y secando la sílice precipitada lavada.

El documento EP 2 902 094 enseña una membrana de filtración orgánica, especialmente para su uso en filtraciones líquidas accionadas por presión, comprendiendo dicha membrana una matriz autoportante que tiene poros; un método para fabricar tal membrana de filtración orgánica; y un módulo de membrana que comprende tal membrana de filtración orgánica.

El documento US 3.696.061 se refiere a un método para formar una combinación en polvo que fluye libremente de resinas de vinilo y sílice, añadiendo un disolvente orgánico volátil a la combinación a una velocidad por debajo de la velocidad de absorción máxima de la sílice y luego añadiendo un no disolvente a la mezcla a una velocidad suficiente para impedir la liberación de lo absorbido.

El documento US 3.862.030 da a conocer la preparación de un material microporoso y el uso de tal material como medios de filtración submicrométricos permeables a los fluidos, en los que el material microporoso comprende una matriz resinosa polimérica que tiene una carga inorgánica dispersa por toda la matriz y una red de microvacíos o poros formados en la matriz resinosa, entre las partículas de carga dispersa y la matriz resinosa, y entre las partículas vecinas de carga dispersa, siendo la distribución de tamaño de tales poros relativamente no uniforme.

Las membranas porosas de la técnica anterior son generalmente membranas de un solo uso. Para reutilizar una membrana, debe lavarse en condiciones ácidas y/u oxidativas para garantizar la eliminación de todas las moléculas y/o residuos procedentes de un uso anterior. Las membranas conocidas hasta la fecha muestran una grave pérdida de integridad cuando se lavan en condiciones ácidas y/u oxidativas.

Dado el amplio uso de las membranas porosas, se requieren membranas con propiedades de superficie específicas, funcionalizadas con ligandos específicos, robustez aumentada, que puedan resistir disolventes y/o diversos agentes de limpieza y/o soportar condiciones extremas de pH. También existe la necesidad de membranas lavables y reutilizables.

El objeto de la invención es superar al menos parte de los problemas mencionados anteriormente. Uno de los objetivos de la invención es proporcionar membranas porosas reutilizables donde puedan añadirse fácilmente funcionalidades específicas. Otro objeto es proporcionar membranas que tengan resistencia a largo plazo a

condiciones extremadamente ácidas y oxidativas y/o a una gran variedad de disolventes. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para la producción de membranas porosas que sea económico y respetuoso con el medio ambiente. Estos objetos se logran según la invención tal como se describe en las reivindicaciones.

5 Sumario

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una membrana tal como se describe en la reivindicación 1.

10 En un segundo aspecto, la invención proporciona un método tal como se describe en la reivindicación 12.

En una realización preferida, la etapa de extrusión se lleva a cabo a una temperatura de desde 25°C hasta 50°C. La etapa de calandrado se realiza preferiblemente a temperatura ambiente simplificando de ese modo el procedimiento de producción de la membrana y reduciendo considerablemente los costes de producción.

15 La membrana según una realización de la invención tiene una alta resistencia a la oxidación lo que le permite resistir el lavado y la limpieza en condiciones muy ácidas y/u oxidativas. En dichas condiciones, la membrana no pierde integridad. Esto hace posible reutilizar la misma membrana varias veces para fines variables.

20 La membrana también puede usarse en entorno agresivo, especialmente a pH bajo tal como ácido sulfúrico concentrado (por ejemplo H_2SO_4 a $d=1,28$), ácido fosfórico (por ejemplo H_3PO_4 a $d=1,25$), mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico (denominada solución de piraña). La membrana es compatible con disolventes tales como alcoholes, hidrocarburos alifáticos, ácidos, aceites y lejía.

25 La membrana de la invención muestra alta resistencia mecánica y alta estabilidad térmica en comparación con las membranas de la técnica anterior.

Breve descripción de las figuras

30 La figura 1 muestra una realización de la membrana en la que la superficie superior y la superficie inferior comprenden nervaduras.

La figura 2 muestra una realización de una membrana ondulada.

35 Descripción detallada

La presente invención se refiere a una membrana porosa, en particular a membranas porosas, y a un método de producción de la misma.

40 A menos que se definan de otro modo, todos los términos usados para dar a conocer la invención, incluyendo términos técnicos y científicos, tienen el significado entendido normalmente por un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta invención. Como guía adicional, se incluyen definiciones de términos para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

45 Tal como se usa en el presente documento, los siguientes términos tienen los siguientes significados: "Un", "una" y "el/la", tal como se usa en el presente documento se refiere a referentes tanto en singular y como en plural a menos que el contexto indique claramente otra cosa. A modo de ejemplo, "un compartimento" se refiere a uno o más de un compartimento.

50 "Aproximadamente", tal como se usa en el presente documento en referencia a un valor medible tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal, y similares, pretende englobar variaciones de +/- el 20% o menos, preferiblemente +/- el 10% o menos, más preferiblemente +/- el 5% o menos, incluso más preferiblemente +/- el 1% o menos, y todavía más preferiblemente +/- el 0,1% o menos de y desde el valor especificado, en la medida en que tales variaciones sean apropiadas para realizar la invención dada a conocer.

55 Sin embargo, ha de entenderse que el valor al que se refiere el propio modificador "aproximadamente" también se da a conocer específicamente.

60 "Comprender", "que comprende" y "comprende" y "compuesto por", tal como se usan en el presente documento, son sinónimos de "incluir", "que incluye", "incluye" o "contener", "que contiene", "contiene" y son términos inclusivos o abiertos que especifican la presencia de lo que sigue, por ejemplo un componente, y no excluyen ni impiden la presencia de componentes, características, elementos, miembros, etapas adicionales, no citados, conocidos en la técnica o dados a conocer en el mismo.

65 La enumeración de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números y fracciones incluidos dentro de ese intervalo, así como los puntos finales citados. La expresión "como máximo - número" incluye todos los números y fracciones desde el 0 hasta dicho número, así como el número citado.

La expresión “% en peso” (porcentaje en peso), en este caso y a lo largo de toda la descripción, a menos que se defina de otro modo, se refiere al peso relativo del componente respectivo basándose en el peso total de la formulación.

5

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una membrana porosa de PVC y al menos una carga inorgánica incorporada en la membrana porosa, en la que la carga inorgánica comprende sílice precipitada con ácido sulfúrico. La carga inorgánica consiste en partículas de sílice precipitada con ácido sulfúrico. El uso de sílice precipitada con ácido sulfúrico proporciona una membrana hidrófila e impide la adición de agentes humectantes que son una fuente de sustancias lixiviables. La membrana de la invención carece de aceites y/o plastificantes, mejorando de ese modo la resistencia a la oxidación de la membrana y minimizando o no teniendo cantidades de sustancias lixiviables.

10

La carga inorgánica puede tener poros. Según la invención, la viscosidad del PVC es de al menos 60 medida según la norma ISO 1628-2.

15

La membrana está compuesta preferiblemente por una combinación en polvo que comprende un material polimérico termoplástico y al menos una carga inorgánica incorporada en la membrana porosa. Dicho material polimérico termoplástico es poli(cloruro de vinilo) que tiene una viscosidad de al menos 60 medida según la norma ISO 1628-2. La carga inorgánica preferiblemente consiste en partículas de sílice precipitada con ácido sulfúrico. La viscosidad de la combinación en polvo es de al menos 200 m.g., preferiblemente al menos 260 m.g., más preferiblemente al menos 270 m.g., incluso más preferiblemente al menos 280 m.g. y lo más preferiblemente al menos 290 m.g. Dicha viscosidad es como mucho de 350 m.g., preferiblemente como mucho de 340 m.g., más preferiblemente como mucho de 330 m.g., incluso más preferiblemente como mucho de 320 m.g., lo más preferiblemente como mucho de 310 m.g. incluso lo más preferiblemente como mucho de 300 m.g. La viscosidad de la combinación en polvo puede ser cualquier valor comprendido entre los valores mencionados anteriormente. Dicha viscosidad proporciona buena consistencia a la combinación en polvo y permite la extrusión y/o el calandrado del polvo a temperatura ambiente. Los experimentos mostraron que las combinaciones que tienen una viscosidad menor de 200 m.g. o mayor de 350 m.g. no pueden extruirse y/o calandrarse a temperatura ambiente. La viscosidad se mide para la combinación en polvo en estado fundido usando un reómetro Brabender que funciona a una temperatura de 40°C con una velocidad de rotación de sus rotores igual a 40 revoluciones por minuto.

20

25

30

La viscosidad del poli(cloruro de vinilo) es de al menos 61, preferiblemente al menos 62, más preferiblemente al menos 63, lo más preferiblemente al menos 64. Dicha viscosidad es como mucho de 70, preferiblemente como mucho de 69, más preferiblemente como mucho de 68, lo más preferiblemente como mucho de 67. La viscosidad del PVC es preferiblemente de alrededor de 65. La viscosidad se mide según la norma ISO 1628-2 y puede estar comprendida entre cualquiera de los valores mencionados anteriormente.

35

Preferiblemente, la absorción de plastificante del PVC tal como se determina mediante ISO 4608 es de desde el 20% hasta el 30%, preferiblemente desde el 22% hasta el 28%, más preferiblemente desde el 24% hasta el 26%.

40

En una realización preferida, la carga inorgánica representa entre 0,7 y 2,5 veces el peso del polímero termoplástico.

45

La membrana carece de sílice precipitada con ácido clorhídrico. Esto es ventajoso ya que la membrana tendrá pocas impurezas metálicas, en particular poco contenido en cloruro libre. Preferiblemente, el contenido en cloruro libre de la membrana es como máximo de 180 ppm, preferiblemente como máximo de 100 ppm, más preferiblemente como máximo de 70 ppm, lo más preferiblemente como máximo de 60 ppm. El contenido en cloruro libre se mide mediante valoración argentométrica convencional tras la calcinación de la membrana a 700°C durante 8 horas y la disolución del residuo de ácido fluorhídrico. Esto proporciona resistencia a la oxidación a la membrana. Adicionalmente el efecto catalítico de la degradación del PVC está ausente en las membranas según la invención. Por consiguiente, la membrana puede lavarse en condiciones muy ácidas y/u oxidativas sin pérdida de integridad.

50

55

La estabilidad térmica de la membrana es preferiblemente de al menos 30 min, preferiblemente al menos 40 min, más preferiblemente al menos 40 min. La estabilidad térmica se mide según la norma DIN 53381, parte 1.

Se han sometido a prueba membranas según una realización de la invención para determinar la pérdida de peso (%) en disolución oxidativa que contiene dicromato de potasio, ácido sulfúrico caliente o peróxido de hidrógeno. También se han sometido a prueba membranas disponibles en el mercado. Los resultados se proporcionan en la tabla 1 en la que las membranas según la invención se mencionan en los ejemplos 1 y 2 y las membranas disponibles en el mercado se mencionan en los controles 1 y 2. El control 1 y el control 2 son membranas compuestas por resina fenólica reticulada y carecen de PVC.

60

65

Tabla 1: pérdida de peso en % de diferentes membranas en diversas disoluciones oxidativas

Membrana	Grosor en mm	Dicromato de potasio	Ácido sulfúrico caliente	Peróxido de hidrógeno
Ejemplo 1	3,43	2,1	2,2	5,1
Ejemplo 2	3,43	2,2	2,1	5,0
Control 1	3,51	18,3	5,4	92,2
Control 2	3,25	15,7	3,8	92,3

La tabla 1 muestra claramente que las membranas de la invención son más resistentes a la disolución oxidativa en comparación con las membranas de la técnica anterior. Sin ser restrictivos, la resistencia mejorada de las disoluciones oxidativas se debe a la composición de la membrana de la invención, más en particular a la presencia de PVC que tiene una viscosidad de al menos 60, tal como se describió anteriormente.

Las membranas según la invención tienen alta resistencia a la oxidación y muestran menor pérdida de peso en comparación con las membranas disponibles en el mercado. Dicha resistencia a la oxidación permite el lavado de la membrana de la invención en condiciones ácidas y/u oxidativas con escasa pérdida de integridad. Esto es ventajoso, ya que las membranas pueden reutilizarse después del lavado, por ejemplo con (i) disolución y/o limpiadores ácidos para la eliminación de incrustaciones y depósitos inorgánicos, (ii) oxidantes para la eliminación de agentes incrustantes orgánicos tales como proteínas y pectina, (iii) oxidantes tales como cloro libre (NaOCl) para la eliminación de agentes incrustantes hidrófilos.

Las membranas de la invención presentan alta resistencia mecánica. Dicha resistencia mecánica se mide mediante el porcentaje de pérdida de grosor de las membranas calentadas durante 10 min a una temperatura de al menos 65°C. Las membranas de la invención mostraron pérdida de grosor reducida en comparación con membranas de la técnica anterior que se calentaron de manera similar durante 10 min a 65, 70 y 75°C. Sin ser limitativos, la alta resistencia mecánica de las membranas de la invención se debe a su composición, en particular a la presencia de PVC, más en particular a la presencia de PVC que tiene una viscosidad de al menos 60. La resistencia mecánica mejorada es particularmente pronunciada para membranas onduladas. De hecho las membranas onduladas según la invención mostraron menor pérdida de grosor en comparación con las membranas onduladas de la técnica anterior.

Las membranas de la invención presentan alta resistencia térmica. Dicha resistencia térmica se mide determinando el tiempo después del cual se degrada la membrana a una temperatura dada. El tiempo después del cual se degradaron las membranas de la invención a una temperatura dada siempre fue mayor que el tiempo en el que se degradaron las membranas de la técnica anterior a la misma temperatura. Sin ser restrictivos, la alta resistencia térmica de las membranas de la invención se debe a su composición, en particular a la presencia de PVC, más en particular a la presencia de PVC que tiene una viscosidad de al menos 60.

La composición de las membranas de la invención, que da como resultado una resistencia mejorada a la oxidación, la temperatura y la tensión mecánica, permite la reducción del grosor de la banda posterior de la membrana sin alterar las propiedades de la membrana. Esto es ventajoso en comparación con las membranas de la técnica anterior para las que la reducción del grosor de la banda posterior se traduce en una alteración de las propiedades de la membrana, tales como resistencia reducida a las disoluciones oxidativas. Esto se muestra en la tabla 2 a continuación que informa de los resultados de pruebas realizadas sobre la pérdida de peso (%) de membranas que tienen diferente grosor de la banda posterior en disoluciones oxidativas. Las disoluciones oxidativas y las membranas de control 1 y 2 son similares a las de la tabla 1. Las membranas según la invención se mencionan en los ejemplos 1 a 4.

Tabla 2: pérdida de peso en % de membranas que tienen diferentes grosores de la banda posterior en diversas disoluciones oxidativas

Membrana	Grosor de la banda posterior en mm	Grosor total en mm	Dicromato de potasio	Ácido sulfúrico caliente	Peróxido de hidrógeno
Ejemplo 1	0,35	3,43	2,1	2,2	5,1
Ejemplo 2	0,40	1,88	1,6	1,8	1,0
Ejemplo 3	0,50	1,88	1,8	1,8	5,2
Ejemplo 4	0,54	3,43	2,2	2,1	5,0
Control 1	0,34	3,51	18,3	5,4	92,2
Control 2	0,49	3,25	15,7	3,8	92,3

La tabla 2 muestra que las membranas de la invención presentan alta resistencia a disoluciones oxidativas en comparación con las membranas de la técnica anterior. La resistencia mejorada es independiente del grosor de la banda posterior de la membrana de la invención (ejemplo 1 frente a 4 y ejemplo 2 frente a 3). Este no es el caso para las membranas de la técnica anterior para las que la resistencia a las disoluciones oxidativas varía según el grosor de la banda posterior (control 1 frente a control 2).

- Preferiblemente, contenido en disolvente de la membrana es como máximo del 0,5% en peso y tiene un contenido extraíble de menos del 1% en peso total después de la extracción en hexano y/o en metanol. El contenido en disolvente se mide mediante cromatografía de gases tras la disolución completa en dimetilformamida. Estas propiedades de la membrana son ventajosas ya que se impide que el aceite y/o los disolventes se filtren fuera de la membrana. El contenido extraíble de las membranas disponibles en el mercado es de más del 3% en peso total tras la extracción en hexano y metanol. El contenido extraíble de las membranas según una realización de la invención es de menos de 0,5% tras la extracción en metanol y del 0,5% tras la extracción en hexano.
- 10 Preferiblemente, el contenido en agua de la membrana es como máximo del 4% en peso. El contenido en agua se mide usando una escala convencional para la humedad conocida por el experto en la técnica.
- La membrana tiene una porosidad de al menos el 60%, preferiblemente al menos el 65%, más preferiblemente al menos el 68%, incluso más preferiblemente al menos el 70%, lo más preferiblemente el 75%.
- 15 Preferiblemente, el tamaño de poro mínimo de los poros de membrana es de desde 0,3 hasta 1,5 μm , el tamaño de poro de flujo medio (MFP) es de 1 a 3 μm y el punto de burbujeo o el tamaño de poro máximo es como mucho de 10 μm . El tamaño de poro se mide mediante un porómetro de flujo capilar.
- 20 La membrana puede ser plana, lo que significa que tanto la superficie superior como la superficie inferior carecen de deformaciones. La membrana también puede conformarse para dar una forma con nervaduras y/o una forma ondulada. Las deformaciones, es decir las nervaduras u ondulaciones, pueden estar ubicadas en una cara o en ambas caras de la membrana. En el caso de deformaciones en ambas caras, las deformaciones pueden estar enfrentadas entre sí o pueden estar desplazadas entre sí. Las membranas onduladas y/o con nervaduras proporcionan un aumento significativo de la superficie funcional cuando la membrana está funcionalizada. La superficie aumenta hasta dos veces en comparación con las membranas planas. Además, las nervaduras proporcionan un espaciador integrado en la membrana. Esto evita el uso de medios extra tales como rejillas de plástico para tener espaciadores en la membrana.
- 25 Las nervaduras sobre cada superficie de la membrana pueden tener alturas variables o constantes. La distancia que separa dos nervaduras consecutivas sobre una superficie de la membrana puede ser variable o constante. La distancia que separa dos nervaduras consecutivas sobre la superficie superior puede ser similar o diferente en comparación con la distancia que separa dos nervaduras consecutivas sobre la superficie inferior de la membrana. Preferiblemente, la distancia que separa dos nervaduras consecutivas sobre una superficie de la membrana es de desde 0,5 hasta 15 mm, preferiblemente desde 1 hasta 13 mm, más preferiblemente desde 3 hasta 12 mm.
- 30 La membrana puede ser una membrana ondulada monomodal que tiene un tamaño de poro de entre 0,3 y 10 μm o una membrana ondulada bimodal que comprende un primer grupo de poros que tienen un diámetro de como máximo 0,3 μm , preferiblemente como máximo 0,31 μm , lo más preferiblemente como máximo 0,35 μm y un segundo grupo de poros más grandes que tienen un diámetro de entre 1 y 10 μm .
- 35 La membrana puede ser una membrana con nervaduras monomodal que tiene un tamaño de poro de entre 0,3 y 10 μm o una membrana ondulada bimodal que comprende un primer grupo de poros que tienen un diámetro de como máximo 0,3 μm , preferiblemente como máximo 0,31 μm , lo más preferiblemente como máximo 0,35 μm y un segundo grupo de poros más grandes que tienen un diámetro de entre 1 y 10 μm .
- 40 Los valores dados para el tamaño de poro son tamaños de poro promedio. Ha de entenderse que el tamaño de poro depende de la aplicación deseada de la membrana. Dicho tamaño de poro pueda ajustarse por tanto según el uso deseado de la membrana. El experto en la técnica conoce el ajuste del tamaño de poro de la membrana. El tamaño de poro puede ajustarse durante la fabricación y/o después de la fabricación usando un método de tratamiento posterior.
- 45 El grosor global de la membrana es de entre 0,2 y 1,5 mm, preferiblemente de entre 0,3 y 1,2 mm, más preferiblemente de entre 0,4 y 1 mm, lo más preferiblemente de entre 0,5 y 0,9 mm. El grosor de la membrana puede ser cualquier valor comprendido entre los intervalos mencionados anteriormente. El grosor global de la membrana también puede ser de desde 0,2 hasta 5 mm, preferiblemente desde 0,8 hasta 1,8 mm.
- 50 La figura 1 muestra una realización de una membrana según la invención. La membrana 1 comprende una superficie 6 superior y una superficie 7 inferior. Cada una de dichas superficies comprende nervaduras 2, 3. La distancia D entre las nervaduras 2 de la superficie superior es de desde 3 hasta 12 mm. La distancia d entre las nervaduras 3 de la superficie inferior es de desde 1,7 hasta 12 mm. La altura H de las nervaduras 2 de la superficie superior, pero también la altura de las nervaduras 3 de la superficie inferior, es variable. El grosor T de la membrana es de desde 0,3 mm hasta 5 mm. Las dimensiones de nervaduras mencionadas anteriormente proporcionan funcionalidad de espaciador potenciada a la membrana, pero también buen flujo y permeabilidad
- 55
- 60
- 65

limitada al impacto del grosor de la incrustación.

La figura 2 muestra una realización de una membrana según la invención. La membrana 1 comprende una capa 5 de cubierta opcional y múltiples ondulaciones 4. La longitud L de una ondulación es de desde 4 hasta 6 mm. El grosor T de la membrana, excluyendo la capa 5 de cubierta opcional, es de desde 0,3 mm hasta 5 mm.

La membrana es preferiblemente una "membrana autoportante", lo que significa que la membrana soporta su propio peso, puede mantenerse firme sin soporte y no se dobla sobre sí misma. Significa, por ejemplo, una membrana que puede curvarse pero no plegarse a diferencia de una membrana como una lámina de papel. Este término no excluye por tanto membranas flexibles en la medida en que cumplan tal definición. La membrana, dado que es autoportante, resiste altas presiones de desde 40 psi hasta 60 psi, preferiblemente desde 45 psi hasta 58 psi, más preferiblemente de alrededor de 56 psi. La membrana según la invención también es resistente a las medidas tomadas habitualmente para limitar la incrustación, tal como el lavado a contracorriente. Permite el funcionamiento a largo plazo sin necesidad de limpieza intensiva frecuente. Además, es fácil de montar en módulos.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para fabricar una membrana porosa que comprende:

- formación de una combinación en polvo que comprende PVC y al menos una carga inorgánica que tiene poros;
- adición de un primer disolvente, de modo que el primer disolvente se absorba en los poros de la carga inorgánica, escogiéndose dicho primer disolvente del grupo que consiste en ciclohexanona, metil etil cetona, tetrahydrofurano, acetato de metilo y mezclas de los mismos;
- adición de un segundo disolvente para desplazar el primer disolvente de los poros de la carga inorgánica, siendo dicho segundo disolvente agua, permitiendo de ese modo formar la combinación como un polvo húmedo que fluye libremente que puede extruirse y calandrarse;
- extrusión y/o calandrado de dicho polvo obteniendo de ese modo una membrana de partida;
- extracción en fase líquida de los disolventes con el fin de formar una membrana porosa; y
- deformación opcional de al menos una superficie de la membrana para obtener una membrana ondulada o con nervaduras;

en el que el material polimérico termoplástico es poli(cloruro de vinilo) que tiene una viscosidad de al menos 60 medida según la norma ISO 1628-2 y la carga inorgánica comprende sílice precipitada con ácido sulfúrico, y en el que dicha membrana porosa carece de aceites y/o plastificantes.

Preferiblemente, la combinación en polvo se forma introduciendo PVC, la carga inorgánica que es sílice y aditivos en una mezcladora. Todos los componentes están originalmente en forma sólida y se mezclan durante 5 min a temperatura ambiente en dicha mezcladora.

Preferiblemente, la temperatura del primer disolvente es de aproximadamente 30°C y la temperatura del segundo disolvente es de aproximadamente 45°C. En una realización preferida, el primer disolvente consiste en ciclohexanona. El procedimiento de la invención es respetuoso con el medio ambiente, ya que la ciclohexanona es soluble en el disolvente de extracción, es decir agua, proporcionando de ese modo la recuperación de dicha ciclohexanona. La recuperación puede llevarse a cabo usando tecnologías de destilación convencionales.

Preferiblemente, el primer disolvente se añade en forma de pulverización a un flujo de al menos 10 kg/min, preferiblemente al menos 11 kg/min y como mucho de 13 kg/min a lo largo de 20 min. El segundo disolvente también se añade en forma de pulverización a un flujo de al menos 9 kg/min, preferiblemente al menos 10 kg/min y como mucho de 12 kg/min a lo largo de 20 min. Tras la etapa de mezclado final a temperatura ambiente durante aproximadamente 5 min, se mide la viscosidad de la combinación para garantizar que tiene una viscosidad apropiada para las etapas adicionales.

La viscosidad de la combinación en polvo es de al menos 250 m.g., preferiblemente al menos 255 m.g., más preferiblemente al menos 260 m.g., lo más preferiblemente al menos 265 m.g. Dicha viscosidad es como mucho de 290 m.g., preferiblemente como mucho de 285 m.g., más preferiblemente como mucho de 280 m.g. y lo más preferiblemente como mucho de 275 m.g. La viscosidad de la combinación en polvo puede ser cualquier valor comprendido entre los valores mencionados anteriormente. La viscosidad se mide tal como se describió anteriormente.

Preferiblemente, el primer disolvente se añade en una proporción que es menor que el nivel de saturación de la

combinación de polímero/carga. Esta proporción del primer disolvente que puede añadirse a la combinación depende de varios factores, especialmente del polímero, de la carga, de su cantidad y de su capacidad de absorción. También depende de factores que están asociados con el tipo de mezcladora usada y con la velocidad y la temperatura durante la combinación. La cantidad total del primer disolvente se elige de modo que la carga lo absorba sustancialmente en su totalidad en las condiciones de operación elegidas.

Si la proporción del primer disolvente es demasiado alta, se produce formación de pasta local debido a que el polímero está disolviéndose localmente por el primer disolvente. Para optimizar la incorporación del primer disolvente, se prefiere añadirlo en forma de una niebla a lo largo de un periodo de aproximadamente 20 minutos o más.

Tras la incorporación del primer disolvente, se añade el segundo disolvente a la combinación. El segundo disolvente también se añade preferiblemente en forma de una niebla y se absorberá por la carga.

En una realización preferida, la etapa de extrusión se lleva a cabo a una temperatura de desde 25°C hasta 50°C, preferiblemente desde 30°C hasta 45°C, más preferiblemente de alrededor de 45°C. La etapa de calandrado se realiza preferiblemente a temperatura ambiente, simplificando de ese modo el procedimiento de producción de la membrana y reduciendo considerablemente los costes de producción. Mediante temperatura ambiente, se hace referencia a temperaturas de desde 16°C hasta 25°C, preferiblemente desde 17°C hasta 24°C, más preferiblemente de 18°C a 23°C, incluso más preferiblemente de 19°C a 22°C, lo más preferiblemente desde 20°C hasta 21°C o cualquier valor comprendido entre los intervalos y valores mencionados anteriormente. Los rodillos de calandria pueden enfriarse con agua que tiene una temperatura de aproximadamente 15°C.

Una vez que se ha formado la membrana de partida, se transfiere al medio de extracción en condiciones de manera que se minimiza la cantidad de los disolventes primero y segundo que se evapora antes de su inmersión en el medio de extracción. La membrana puede transferirse inmediatamente al medio de extracción tras la etapa de extrusión.

La temperatura de la extracción en fase líquida se mantiene aproximadamente de 5°C a 20°C por encima de la temperatura en la formación de la membrana de partida. Preferiblemente, la extracción se lleva a cabo haciendo pasar la membrana de partida a través de un baño de líquido cuya temperatura es de desde 15°C hasta 85°C, preferiblemente de desde 20°C hasta 80°C, más preferiblemente de desde 25°C hasta 75°C o cualquier valor comprendido entre los intervalos mencionados anteriormente. El tiempo de residencia en el baño de agua es de desde 2 min hasta 30 min, preferiblemente desde 5 min hasta 25 min, más preferiblemente desde 10 min hasta 20 min. Dicho tiempo de residencia permite la recuperación mejorada del disolvente a medida que se da más tiempo a que el disolvente escape de la membrana. La porosidad de la membrana también se mejora con un tiempo de residencia mayor en el baño de líquido.

Los poros se crean durante esta etapa. Tras la extracción del/de los disolvente(s), la membrana se seca durante de 2 a 10 min a una temperatura de desde 60 hasta 80°C, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 70°C. Este tratamiento, y en particular el intervalo de temperatura, evita el encogimiento de los poros.

Debe observarse que deben controlarse estrechamente las condiciones de temperatura durante la extracción con el fin de obtener la formación reproducible de poros de extracción. La temperatura y otras condiciones de parámetros del baño de extracción tienen un efecto importante sobre el tamaño, el número y la distribución de los poros de extracción.

El contenido en disolvente orgánico del baño de extracción se mantiene preferiblemente lo más bajo posible. La concentración del disolvente en el baño puede reducirse mediante la destilación continua del disolvente.

La membrana de partida y/o la membrana también pueden someterse a etapas adicionales, por ejemplo para modificar el tamaño de poro y/o la porosidad de la membrana, como la formación de poros adicionales. Estas etapas pueden ser durante la extracción y/o tras la extracción usando un método de tratamiento posterior. Ejemplos de etapas adicionales son la formación química y/o mecánica de poros adicionales, el tratamiento de recubrimiento y otros tratamientos conocidos por un experto en la técnica. La formación mecánica de poros adicionales puede incluir la deformación de la membrana de partida y/o la membrana.

La membrana de partida y/o la membrana pueden deformarse. El método comprende entonces una etapa de deformación adicional de la membrana de partida y/o la membrana. Esta etapa puede realizarse antes y/o después de la etapa de extracción en fase líquida de los disolventes mencionados anteriormente. De manera preferible, la etapa de deformación se realiza antes de la etapa de extracción en fase líquida de los disolventes si comprende la formación de nervaduras, y se realiza después de dicha etapa si comprende la formación de ondulaciones.

La membrana de partida y/o la membrana pueden deformarse desde superficies planas dobles para dar

5 superficies o bien con nervaduras o bien onduladas. La deformación puede realizarse mediante estampación o mediante otro procedimiento adecuado para obtener la membrana en forma de una lámina que tiene nervaduras u ondulaciones. Esta etapa de deformación tiene el efecto beneficioso de potenciar la rigidez de la membrana y de aumentar adicionalmente la porosidad volumétrica de la membrana plana inicial. Por ejemplo, una membrana plana de una porosidad volumétrica del 79,4% tendrá una porosidad volumétrica del 81,5% tras haberse ondulado con el fin de lograr un grosor final de 1,60 mm partiendo de una lámina plana de grosor 0,55 mm.

10 Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a realizaciones preferidas de la misma, un experto habitual en la técnica puede realizar muchas modificaciones y alternancias sin apartarse del alcance de esta invención que se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Membrana porosa que comprende poli(cloruro de vinilo) (PVC) y al menos una carga inorgánica incorporada en la membrana porosa, en la que la carga inorgánica comprende sílice precipitada con ácido sulfúrico y en la que dicha membrana porosa carece de aceites y/o plastificantes, caracterizada porque la viscosidad del PVC es de al menos 60 medida según la norma ISO 1628-2.
- 10 2. Membrana según la reivindicación 1, en la que el PVC se selecciona del grupo que comprende PVC en suspensión, PVC en microsuspensión y PVC en emulsión.
3. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que carece de sílice precipitada con ácido clorhídrico.
- 15 4. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que tiene un contenido en cloruro libre de como máximo 180 ppm.
5. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que tiene un contenido en disolvente de como máximo el 0,5% en peso.
- 20 6. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que tiene un contenido en agua de como máximo el 4% en peso.
7. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que tiene una porosidad de al menos el 60%.
- 25 8. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que tiene un tamaño de poro mínimo, medido mediante un porómetro de flujo capilar, de desde 0,3 hasta 1,5 μm .
- 30 9. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que al menos una de dichas superficies está al menos parcialmente ondulada.
- 35 10. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que al menos una de dichas superficies es plana.
11. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que dicha membrana está compuesta por una combinación en polvo que tiene, en estado fundido, una viscosidad de 200 m.g. a 350 m.g., tal como se determina usando un reómetro Brabender a 40°C y 40 rpm.
- 40 12. Método para fabricar una membrana porosa que comprende:
 - formación de una combinación en polvo que comprende PVC y al menos una carga inorgánica que tiene poros;
 - 45 - adición de un primer disolvente de modo que el primer disolvente se absorbe en los poros de la carga inorgánica, escogiéndose dicho primer disolvente del grupo de cetonas;
 - adición de un segundo disolvente para desplazar el primer disolvente de los poros de la carga inorgánica, siendo dicho segundo disolvente agua;
 - 50 - extrusión y/o calandrado de dicho polvo obteniendo de ese modo una membrana de partida;
 - extracción en fase líquida de los disolventes con el fin de formar una membrana porosa; y
 - deformación opcional de al menos una superficie de la membrana para obtener una membrana ondulada o con nervaduras;
 - 55 en el que dicha membrana porosa carece de aceites y/o plastificantes, y en el que la carga inorgánica comprende sílice precipitada con ácido sulfúrico, caracterizado porque el PVC tiene una viscosidad de al menos 60, medida según la norma ISO 1628-2.
- 60 13. Método según la reivindicación 12, en el que el PVC se selecciona del grupo que comprende PVC en suspensión, PVC en microsuspensión y PVC en emulsión.
- 65 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 12-13, en el que la etapa de calandrado se lleva a cabo a una temperatura de desde 19 hasta 25°C.
15. Método según cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en el que la viscosidad de la combinación en

ES 2 787 006 T3

polvo es de al menos 200 m.g. y como mucho 350 m.g. en estado fundido, tal como se determina usando un reómetro Brabender a 40°C y 40 rpm.

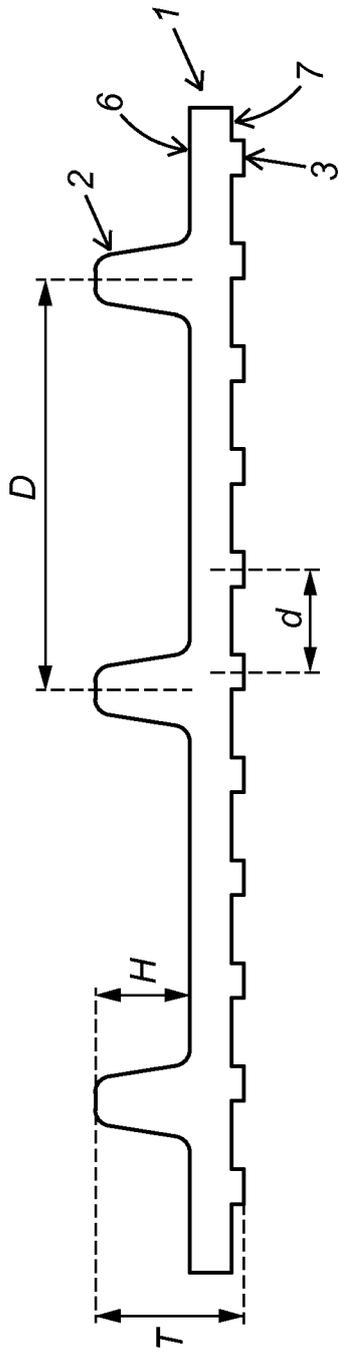


Fig. 1

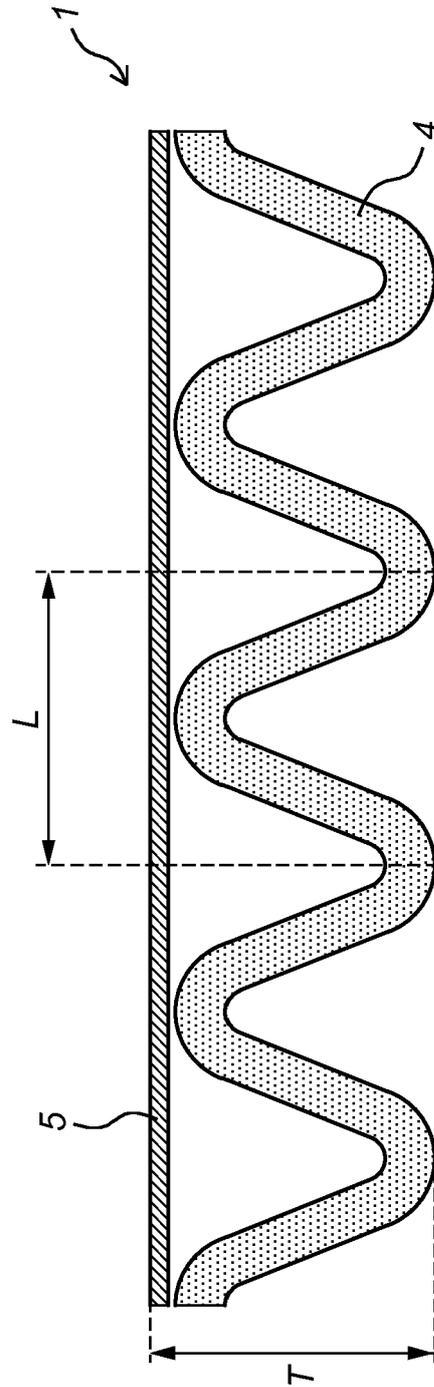


Fig. 2