



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 574**

51 Int. Cl.:

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 71/34 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00969932 .3**

86 Fecha de presentación : **20.10.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1230970**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.08.2002**

54 Título: **Película microporosa resistente al calor.**

30 Prioridad: **22.10.1999 JP 11-301310**
22.10.1999 JP 11-301330

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **Asahi Kasei Medical Co., Ltd.**
9-1, Kandamitoshirocho
Chiyoda-ku, Tokyo 101-8481, JP

72 Inventor/es: **Hoshuyama, Izumi;**
Nagoya, Fujiharu y
Koguma, Ichiro

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

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

Película microporosa resistente al calor.

5 **Sector técnico**

La presente invención se refiere a una membrana microporosa que contiene una resina termoplástica que tiene un punto de fusión cristalino de 140-300°C y se refiere asimismo a un método para producir la misma.

10 **Técnica anterior**

Recientemente, cuando se administran preparaciones tales como preparaciones a base de fracciones de plasma y bioagentes químicos al cuerpo humano, existe la sensación de una crisis creciente en cuando a patógenos, tales como bacterias, virus y proteínas patogénicas, que podrían estar incluidos en las preparaciones, y se ha considerado de manera creciente un método de filtración de membrana que utiliza membranas de separación, como medio útil para la eliminación física de estos patógenos. Las membranas porosas utilizadas para estos objetivos se denominan generalmente membranas de separación de tipo médico.

Entre los virus se incluyen microvirus, tales como parvovirus de 18-24 nm de diámetro, poliovirus de 25-30 nm de diámetro, virus EMC de 28-30 nm de diámetro, y virus de hepatitis de tipo A de 28-30 nm de diámetro. Se pueden utilizar membranas microporosas de 50 nm de diámetro de poros aproximadamente como pre-filtros para este grupo de microvirus.

Entre los virus que tienen tamaño medio se incluyen virus de la hepatitis de tipo B de 40-45 nm de diámetro, virus SV40 de 45-55 nm de diámetro, virus BVD de 40-60 nm de diámetro, virus sindbis de 60-70 nm de diámetro, etc., y entre los virus que tienen mayores tamaños se incluyen virus VIH de 80-100 nm de diámetro y virus aún más grandes de 300 nm de diámetro. Para la eliminación física de estos grupos de virus mediante el método de filtración de membrana, son necesarias membranas microporosas como máximo de 100 nm de diámetro máximo de poros, y recientemente ha aumentado la necesidad de eliminar virus más pequeños tales como parvovirus.

Por otro lado, se requieren membranas de eliminación de virus utilizadas para la purificación de preparaciones de fracciones de plasma y bioagentes químicos para que tengan no sólo la acción de eliminación de los virus, sino también una permeabilidad elevada a sustancias fisiológicas activas, tales como albúmina y globulina. Por lo tanto, las membranas de ultrafiltración que tienen un diámetro de poros de aproximadamente varios nm o membranas de ósmosis inversa que tienen tamaños de poro incluso más pequeños no son adecuadas como membranas para eliminación de virus.

Además, incluso si las membranas microporosas tienen diámetros de poros adecuados para la eliminación de virus, aquéllas que tienen amplios huecos en el interior de las membranas y que mantienen sus características de filtración mediante la capa superficial de la piel tienen una baja seguridad para eliminar virus. Esto es debido a que siempre hay presentes defectos significativos, tales como agujeros y grietas en la capa de la piel, y el interior de la membrana apenas contribuye a la eliminación de virus debido a los amplios huecos presentes en las mismas. Por lo tanto, con el fin de asegurar la eliminación de virus, se desean membranas microporosas que tengan una estructura uniforme que no contenga sustancialmente amplios huecos en el interior de las membranas. La capa de la piel en la presente invención significa una capa muy delgada que está presente en una o ambas caras de la membrana y tiene una estructura más densa en comparación con las otras partes internas de la membrana.

Además, dado que las preparaciones, tales como preparaciones de fracciones de plasma y bioagentes químicos son generalmente líquidos altamente viscosos, se prefiere la aplicación de presión de filtración elevada en la filtración para incrementar la velocidad de filtración en términos de productividad industrial elevada. Por lo tanto, en membranas porosas de elevada resistencia mecánica, es necesario que no se produzca rotura, reventamiento, averías y distorsiones dimensionales bajo presión de filtración elevada. Especialmente, la presión de filtración aplicada a membranas microporosas tiende a incrementarse con el descenso del diámetro de poros, y se requiere una resistencia mecánica muy elevada para resistir la presión de filtración elevada.

Además, las membranas de separación médica se someten a algunos tratamientos de esterilización en la etapa final para asegurar la seguridad como productos. El tratamiento de esterilización incluye un método de utilización de agentes químicos, un método de irradiación con rayos ultravioletas o rayos γ , un método de calentamiento con vapor, y otros. Si se utilizan agentes químicos, existe cierta preocupación sobre la ligera cantidad de agentes químicos residuales en las membranas de separación que pueden afectar de forma adversa al cuerpo humano. La utilización de rayos ultravioleta no es adecuada para la esterilización de materiales opacos debido a la baja transmisión de los rayos ultravioleta. La utilización de rayos γ puede ocasionar averías por irradiación en las membranas de separación y es, por tanto, dudosa en su fiabilidad. El método de utilización de vapor es el método más inocuo y seguro y es adecuado. Por lo tanto, se requieren materiales de membranas microporosas utilizados para membranas de separación médica que presenten resistencia al calor ya que las membranas se deben someter a esterilización con vapor a temperaturas elevadas.

Además, en muchos casos, la proteína, que es un componente de las preparaciones, se adsorbe a las membranas de separación provocando el taponamiento de los microporos de las membranas de separación, dando lugar a proble-

mas, tales como la reducción de la cantidad de permeación o deterioro de los componentes de las preparaciones. Por consiguiente, algunas veces se requiere que las membranas de separación médica tengan propiedades hidrofílicas con el fin de evitar la adsorción de proteína. Los materiales preferentes son aquéllos a los que se transmiten propiedades hidrofílicas, dependiendo de sus aplicaciones.

5 Las membranas microporosas convencionales tienen cualquiera de los siguientes defectos: (1) no tienen el tamaño de poro capaz de eliminar de manera suficiente virus pequeños tales como parvovirus; (2) tienen grandes huecos y, por lo tanto, no tienen la capacidad asegurada de eliminar virus; (3) tienen una capa de piel muy densa en la superficie y, por lo tanto, no pueden permear de forma suficiente sustancias efectivas fisiológicamente activas, tales como globulina; (4) 10 tienen tan poca resistencia mecánica que no pueden soportar una presión de filtración elevada y no se puede obtener una velocidad de filtración suficiente; (5) no tienen una resistencia al calor suficientemente elevada para resistir la esterilización con vapor; y similares.

Además, en aplicaciones diferentes de las membranas de separación médica, se requieren altos rendimientos en la 15 distribución del diámetro de poros, la estructura transversal de las membranas, la resistencia mecánica, la resistencia al calor, etc. Por ejemplo, como filtros para el proceso industrial que elimina partículas finas, sedimentos o impurezas en la purificación de sustancias químicas, eliminadores de aguas residuales, o reproducción de agua pura, existen filtros utilizados generalmente fabricados de resina de politetrafluoroetileno o metales. Lo que se necesita para los 20 filtros de proceso industrial es que tengan un amplio espectro de diámetros de poros aplicables a partículas finas con varios tamaños, que comprendan materiales que tienen resistencia química, y que resistan la utilización a temperaturas elevadas y tengan una fuerza suficiente para resistir presiones de filtración elevadas. Además, dado que son filtros de aplicación general, deben tener un coste bajo.

Sin embargo, a pesar de que los filtros fabricados de resina de politetrafluoroetileno tienen una resistencia al 25 calor excelente, los materiales son caros y su productividad es baja. A pesar de que los filtros fabricados en metales tienen también una resistencia al calor excelente, tienen una menor capacidad de eliminar partículas finas ya que están compuestos de telas tejidas de malla o materiales aglomerados. Por lo tanto, se requieren seriamente técnicas que pueden cubrir un amplio espectro de diámetros de poros y pueden proporcionar membranas microporosas baratas.

Además, las membranas microporosas se utilizan como membranas para separar aceite y agua o para separar 30 líquido y gas, membranas de separación para la purificación de agua del grifo y aguas residuales, y separadores de baterías de ión litio o soportes para electrolitos sólidos de baterías de polímero, y requieren que tengan altos rendimientos en la distribución del tamaño de poro, la estructura transversal de membrana, la resistencia mecánica y la resistencia al calor.

35 Las Patentes US-A-4539256, JP-A-3-502180 y JP-A-506883 dan a conocer materiales porosos fabricados de resinas termoplásticas o resinas de fluoruro de polivinilideno y que comprenden una estructura de hilos de polímero mediante una separación de fases líquido-líquido inducida térmicamente. Según estas publicaciones de patente, dado que se aplica el mecanismo de separación de fases líquido-líquido, estos materiales porosos consisten sólo en la 40 capa (B) tal como se menciona en la reivindicación 1 de la presente invención, en la que los microporos son huecos intraesferulíticos y huecos interesferulíticos, y sólo se pueden obtener membranas microporosas que tienen diámetros de poros grandes del orden de las fracciones de micras, concretamente, no inferior a $0,1\text{ }\mu\text{m}$, y no se pueden eliminar microvirus. Además, la resistencia mecánica de las membranas microporosas tiende a ser algo inferior.

45 Hasta la actualidad se han descrito varias tecnologías que utilizan una separación de fases del tipo inducción de no disolvente que es el llamado método húmedo, por ejemplo, en las Patentes JP-A-58-91732 y JP-A-59-16503. Estas publicaciones de patente dan a conocer que las membranas no contienen microhuecos de más de $20\text{ }\mu\text{m}$.

Además, la Patente JP-A-7-265674 da a conocer una membrana de fluoruro de polivinilideno utilizable para eli- 50 minar virus de soluciones. Según estos métodos de separación de fases del tipo inducción de no disolvente, no se producen las esferulitas que constituyen la capa (A), tal como se menciona en la reivindicación 1 de la presente invención, y las membranas microporosas resultantes tienen el defecto de una resistencia mecánica considerablemente baja. La Patente US-A-5514461 da a conocer membranas de PVDF con tamaños máximos de poro de $220\text{--}470\text{ }\mu\text{m}$.

55 La Patente JP-A-59-64640 da a conocer materiales en láminas microporosas fabricados de resinas termoplásticas formadas mediante separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente. Aunque esta publicación de patente también da a conocer una tecnología con respecto a resinas de fluoruro de polivinilideno, la estructura de capa de sección de los materiales microporosos está constituida sólo de la capa (B), en la que los microporos son huecos intraesferulíticos y huecos interesferulíticos, tal como se muestra en el Ejemplo Comparativo 1 en el presente documento, y por lo 60 tanto los materiales son considerablemente frágiles.

Características de la invención

65 El objetivo de la presente invención es dar a conocer una membrana microporosa que tiene resistencia térmica, tiene una capa con uniformidad en el diámetro de poros excelente y que tiene una permeabilidad elevada y, además, una membrana microporosa que tiene una resistencia mecánica elevada, y un método para producir la membrana microporosa.

Como resultado de una investigación intensa realizada por los inventores para resolver los problemas anteriores, se ha observado que se puede obtener una membrana microporosa con una resistencia mecánica excelente y una uniformidad de diámetro de poros, tal como se define en la reivindicación 1, mediante un proceso tal como se define en la reivindicación 9, de manera que tiene una capa (A) en la que los microporos están formados de huecos intraesferulíticos en una proporción determinada o superior. De este modo, se ha realizado la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama característico del par de amasado de una mezcla que comprende una resina de fluoruro de polivinilideno y un plastificante que se identifica como la separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente, mostrada en el Ejemplo de Referencia 1 de la presente invención.

La figura 2 es una microfotografía de barrido electrónico (400 aumentos) de la estructura transversal de una membrana microporosa obtenida en el Ejemplo 1 de la presente invención.

La figura 3 es una microfotografía de barrido electrónico (1500 aumentos) de la estructura transversal de una membrana microporosa obtenida en el Ejemplo 1 de la presente invención.

La figura 4 es una microfotografía de barrido electrónico (15000 aumentos) de la estructura transversal de una membrana microporosa obtenida en el Ejemplo 1 de la presente invención.

La figura 5 es una microfotografía de barrido electrónico (400 aumentos) de la estructura transversal de una membrana microporosa obtenida en el Ejemplo 2 de la presente invención.

La figura 6 es una microfotografía de barrido electrónico (400 aumentos) de la estructura transversal de una membrana microporosa obtenida en el Ejemplo Comparativo 1 de la presente invención.

La figura 7 es una microfotografía de barrido electrónico (1500 aumentos) de la estructura transversal de una membrana microporosa obtenida en el Ejemplo Comparativo 1 de la presente invención.

La figura 8 es una microfotografía de barrido electrónico (250 aumentos) de la estructura transversal de una membrana microporosa obtenida en el Ejemplo 3 de la presente invención.

La figura 9 es una microfotografía de barrido electrónico (250 aumentos) de la estructura transversal de una membrana microporosa obtenida en el Ejemplo Comparativo 3 de la presente invención.

La figura 10 es una microfotografía de barrido electrónico (15000 aumentos) de la estructura transversal de una membrana microporosa obtenida en el Ejemplo 9 de la presente invención.

La figura 11 es una vista esquemática de la estructura transversal de la membrana microporosa de la presente invención. El símbolo (A) indica una capa en la que los microporos son huecos intraesferulíticos, el símbolo (B) indica una capa en la que los microporos son huecos intraesferulíticos y interesferulíticos, el símbolo (a) indica una vista de (A), el símbolo (b) indica una vista de (B), el símbolo (c) indica esferulitas, el símbolo (d) indica huecos esferulíticos, y el símbolo (e) indica huecos interesferulíticos.

La figura 12 muestra patrones habituales de la cruz de malta. El símbolo (f) muestra imágenes de la cruz de malta (esferulitas).

Modo óptimo de llevar a cabo la invención

En la membrana microporosa de la presente invención, esferulita significa un cristal esférico que comprende una resina termoplástica y crece radialmente, y el diámetro de esferulita es preferentemente no superior a 100 μm , más preferentemente de 0,5 a 50 μm , y más preferentemente aún de 1 a 20 μm .

La forma transversal de la esferulita puede ser un círculo o elipse real cuando la resina se cristaliza a partir de un fundido de menos de un 10% en peso de concentración de resina, pero generalmente es poligonal cuando la resina se cristaliza a partir de un fundido no inferior a un 10% en peso de concentración de resina en la presente invención. No es preferente que el diámetro de la esferulita supere los 100 μm , ya que la estructura del poro de la membrana microporosa se vuelve gruesa y provoca el deterioro de uniformidad del diámetro de poros. Por otro lado, aunque no existe un problema particular en que el diámetro de esferulita sea muy pequeño, por ejemplo, inferior a 0,1 μm , dicha membrana microporosa apenas se puede producir ya que se necesita una velocidad de enfriado anormalmente elevada.

El primer método de observación de esferulitas es observar las cruces de malta utilizando un microscopio de polarización. Un patrón habitual de cruz de malta, observada mediante un microscopio de polarización, se muestra en la figura 12 explicada a continuación. El segundo método es observar utilizando un método de dispersión de ángulo pequeño de láser en el que la imagen dispersada HV tiene forma de hoja de trébol.

Los huecos intraesferulíticos en la membrana microporosa de la presente invención representan un gran número de espacios diminutos huecos presentes en el interior de las esferulitas. Los huecos intraesferulíticos están formados por gotas diminutas del plastificante que quedan en el interior de las esferulitas cuando la resina experimenta una separación de fases sólido-líquido para producir cristales. En la estructura de poro de la capa definida por (A) en la membrana microporosa de la presente invención, los huecos intraesferulíticos se comunican entre sí formando trayectorias de poros tridimensionales.

Los huecos interesferulíticos en la membrana microporosa de la presente invención representan espacios huecos gruesos presentes en la formación de uniones entre las esferulitas adyacentes. Los huecos interesferulíticos se producen como reservas de líquido entre las esferulitas adyacentes por la exclusión del plastificante de las esferulitas, a medida que la resina se somete a una separación de fases sólido-líquido para producir cristales. En la estructura de poro de la capa definida por (B) en la membrana microporosa de la presente invención, los huecos interesferulíticos se comunican entre sí para formar trayectorias de poros tridimensionales. La estructura de poros formada por los huecos interesferulíticos es inferior en la uniformidad de diámetro de poros con un aumento del diámetro de poros de microporos en comparación con la capa que comprende huecos intraesferulíticos, y es difícil formar microporos con un diámetro máximo de poros no superior a 150 nm que son excelentes en uniformidad.

Es esencial que la membrana microporosa de la presente invención contenga en la dirección de grosor de la membrana un 5-100% de una capa definida por (A) y un 95-0% de una capa definida por (B), y preferentemente la membrana microporosa de la presente invención contiene un 30-100% de la capa definida por (A) y 70-0% de la capa definida por (B), y más preferentemente que contenga un 50-100% de la capa definida por (A) siguiente y un 50-0% de la capa definida por (B) siguiente. La membrana microporosa de la presente invención puede contener otras capas siempre y cuando se cumplan los rangos anteriores.

Si el contenido de la capa definida por (A) es inferior a un 5%, se pierde la acción de la filtración de precisión elevada determinada por una capa con una uniformidad de poros excelente. Además, se deteriora la resistencia mecánica de la membrana.

(A) una capa en la que los microporos son huecos intraesferulíticos.

(B) una capa en la que los microporos son huecos intraesferulíticos y huecos interesferulíticos.

En la figura 11, se muestran las características de la estructura porosa en la membrana microporosa de la presente invención, concretamente, las esferulitas, los huecos intraesferulíticos, los huecos interesferulíticos y realizaciones de la capa en las que los microporos son huecos intraesferulíticos, y la capa en la que los microporos son huecos intraesferulíticos y huecos interesferulíticos.

El diámetro máximo de poros de la membrana microporosa de la presente invención es preferentemente 10-150 nm, más preferentemente 10-100 nm, aún más preferentemente 10-50 nm. Si el diámetro máximo de poros es inferior a 10 nm, la permeabilidad a las sustancias fisiológicamente activas, tales como globulina, o la velocidad de filtración disminuye, y si supera los 150 nm, se deteriora la acción de eliminación de los virus. En la presente invención el diámetro máximo de poros es un valor medido por el método de punto de burbuja.

La proporción del diámetro máximo de poros y el diámetro de poros aparente de la membrana microporosa de la presente invención es preferentemente 1-15, más preferentemente 1,2-12, más preferente aún 1,5-10. La proporción es un valor obtenido dividiendo el diámetro máximo de poros entre el diámetro de poros aparente medido mediante el método de permeación, e indica la uniformidad de diámetro de poros de la membrana microporosa. Cuando la proporción es próxima a 1, esto significa que los poros tienen teóricamente un diámetro de poros de monodispersos y las trayectorias de poros están formadas linealmente en la dirección del grosor de membrana. En este caso, se puede obtener una cantidad de permeación ideal y, por lo tanto, dicha membrana microporosa es adecuada para los usos de filtración por rejilla. Por otro lado, cuando la proporción es próxima a 15, esto significa que los poros tienen cierta distribución de diámetro de poros o las trayectorias de los poros tienen forma de trayectorias curvadas, y aunque se sacrifica la cantidad de permeación, la membrana es superior en el rendimiento de eliminación de virus o partículas finas debido a las trayectorias curvadas y, de este modo, es adecuada para usos de filtración a fondo. Sin embargo, si la proporción es superior a 15, la uniformidad del diámetro de poros es inferior y esto no es preferente.

La porosidad de la membrana microporosa de la presente invención es preferentemente del 30-90%, más preferentemente del 35-85%, y más preferente aún del 35-80%. Si la porosidad es inferior al 30%, la velocidad de filtración sería insuficiente, y si supera el 90%, la fiabilidad en la eliminación de virus y similares sería inferior y simultáneamente la resistencia mecánica de la membrana microporosa sería insuficiente.

El grosor de la membrana microporosa de la presente invención es preferentemente de 1 μm - 10 mm, más preferentemente de 5 μm - 5 mm, más preferente aún de 10 μm - 1 mm. Si el grosor es inferior a 1 μm , la fiabilidad en la eliminación de virus disminuye y la resistencia mecánica de la membrana microporosa tiende a ser insuficiente. Si supera los 10 mm, la acción de permeación tiende a ser insuficiente y esto no es preferente.

La cantidad de permeación de agua de la membrana microporosa de la presente invención significa una acción que representa la permeabilidad de líquido, y es preferentemente de 10 - 2 x 10⁴, más preferentemente 20 - 1 x 10⁴, y más

ES 2 267 574 T3

preferente aún $50 - 5 \times 10^3$. Esta cantidad de permeación de agua se indica mediante un valor numérico estandarizado con respecto a un grosor de membrana de $100 \mu\text{m}$, y la unidad de la misma es $\text{L}/\text{m}^2/\text{atm}/\text{hora}/100 \mu\text{m}$. Si la cantidad de permeación de agua es inferior a 10, la cantidad de permeación de líquido será inferior y la acción básica como membranas separadoras resulta dañada, y si es superior a 2×10^4 , la resistencia mecánica de la membrana microporosa resultará dañada y esto no es preferente.

La permeabilidad de aire de la membrana microporosa de la presente invención significa una acción que representa la permeabilidad de gas, y es preferentemente de $100 - 1 \times 10^5$, más preferentemente $500 - 5 \times 10^4$, y más preferente aún $1 \times 10^3 - 5 \times 10^4$. Esta permeabilidad de aire es un valor numérico obtenido por estandarización con respecto a un grosor de membrana de $100 \mu\text{m}$, y la unidad de la misma es $\text{segundo}/\text{pulgada}^2/\text{cm Hg}/100 \text{ cm}^3/100 \mu\text{m}$. Si la permeabilidad de aire es inferior a 100, la resistencia mecánica de la membrana microporosa resulta dañada y esto no es preferente. Si es superior a 1×10^5 , la cantidad de permeación de líquido o gas será inferior y la acción básica como membranas separadora resulta dañada y esto no es preferente.

La Resistencia a la rotura por tracción de la membrana microporosa de la presente invención es preferentemente no inferior a $10 \text{ kgf}/\text{cm}^2$, más preferentemente $15-800 \text{ kgf}/\text{cm}^2$, y más preferente aún $20-500 \text{ kgf}/\text{cm}^2$, como mínimo, en dirección uniaxial. Si la Resistencia a la rotura por tracción es inferior a $10 \text{ kgf}/\text{cm}^2$, tienen tendencia a aparecer en la membrana microporosa problemas tales como daños provocados por el doblado, la fricción y materia extraña o la rotura provocada por la presión aplicada en la filtración. Por otro lado, aunque no hay problema si la Resistencia a la rotura por tracción es elevada, por ejemplo, si es superior a $1000 \text{ kgf}/\text{cm}^2$, dicha membrana microporosa es sustancialmente difícil de producir.

La elongación a la rotura de de la membrana microporosa de la presente invención es preferentemente no inferior al 10%, más preferentemente 20-1500%, y más preferente aún 30-1000%, como mínimo, en dirección uniaxial. Si la elongación a la rotura es inferior al 10%, tienen tendencia a aparecer en la membrana microporosa problemas tales como daños provocados por el doblado, la fricción y materia extraña o la rotura provocada por la presión aplicada en la filtración. Por otro lado, aunque no hay problema si la elongación a la rotura es tan elevada como, por ejemplo, si es superior al 2000%, dicha membrana microporosa es sustancialmente difícil de producir.

La tensión de empuje de la membrana microporosa de la presente invención es preferentemente, como mínimo, $100 \text{ gf}/100 \mu\text{m}$. La tensión de empuje es un valor obtenido por estandarización de la carga máxima observada en el punto de rotura en la prueba de empuje con respecto a un grosor de membrana de $100 \mu\text{m}$. Si la tensión de empuje es inferior a $100 \text{ gf}/100 \mu\text{m}$, tienen tendencia a aparecer en la membrana microporosa problemas tales como daños provocados por el doblado, la fricción y materias extrañas o la rotura provocada por la presión aplicada en la filtración. Por otro lado, aunque no existen problemas provocados por una tensión de empuje demasiado elevada en sí misma, las membranas microporosas de, por ejemplo, más de $1000 \text{ gf}/100 \mu\text{m}$ de tensión de empuje son sustancialmente difíciles de producir.

La proen fusión de empuje de la membrana microporosa de la presente invención es preferentemente de 2-10 mm. Si la proen fusión de empuje es inferior a 2 mm, tienen tendencia a aparecer en la membrana microporosa problemas tales como daños provocados por el doblado, la fricción y materias extrañas o la rotura provocada por la presión aplicada en la filtración. Por otro lado, si la proen fusión de empuje es superior a 10 mm, la membrana microporosa tiende a distorsionarse por la presión aplicada en la filtración y esto no es preferente.

La energía en la prueba de empuje sobre la membrana microporosa de la presente invención es preferentemente, como mínimo, $2 \text{ mJ}/100 \mu\text{m}$, más preferentemente $2,5-50 \text{ mJ}/100 \mu\text{m}$, especialmente preferentemente $3-30 \text{ mJ}/100 \mu\text{m}$. La energía en la prueba de empuje es un valor estandarizado con respecto a un grosor de membrana de $100 \mu\text{m}$. Si la energía en la prueba de empuje es inferior a $2 \text{ mJ}/100 \mu\text{m}$, la membrana tiende a tener una resistencia insuficiente y tiene la posibilidad de no ser capaz de soportar una presión de filtración elevada. Por otro lado, aunque no existen problemas particulares provocados por una energía demasiado elevada en la prueba de empuje, las membranas microporosas, por ejemplo, de más de $100 \text{ mJ}/100 \mu\text{m}$ son sustancialmente difíciles de producir.

La resistencia al reventamiento de la membrana microporosa de la presente invención es preferentemente de $30-500 \text{ kgf}/\text{cm}^2$, más preferentemente $35-400 \text{ kgf}/\text{cm}^2$, y especialmente preferentemente $40-300 \text{ kgf}/\text{cm}^2$. Si la resistencia al reventamiento es inferior a $30 \text{ kgf}/\text{cm}^2$, la membrana tiende a tener una resistencia insuficiente y tiene la posibilidad de no ser capaz de soportar una presión de filtración elevada. Por otro lado, aunque no existen problemas particulares provocados por una resistencia al reventamiento demasiado elevada, las membranas microporosas que tienen una resistencia al reventamiento, por ejemplo, de más de $500 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ son sustancialmente difíciles de producir.

La membrana microporosa de la presente invención se puede producir por calentamiento de una composición que contiene la resina termoplástica y el plastificante para fundirla de forma uniforme, enfriando y solidificando la mezcla en fusión y, a continuación, extrayendo la parte sustancial del plastificante. Este método de producción incluye preferentemente un tratamiento térmico y/o un tratamiento hidrofílico. El tratamiento térmico tiene un efecto de mejorar adicionalmente la resistencia mecánica y la resistencia térmica de la membrana microporosa, y el tratamiento hidrofílico tiene un efecto de inhibir la adsorción de sustancias fisiológicas activas, tales como la globulina.

Es esencial que la resina termoplástica utilizada en la presente invención tenga un punto de fusión cristalino de $140-300^\circ\text{C}$, y el punto de fusión cristalino sea preferentemente $145-250^\circ\text{C}$, más preferentemente $150-200^\circ\text{C}$. Si se

utiliza una resina termoplástica que tiene un punto de fusión cristalino inferior a 140°C, se perdería la resistencia de la membrana microporosa contra el calor en la etapa de esterilización con vapor, indispensable para la utilización como membranas de separación en medicina o en la etapa de filtración a temperatura elevada, que es un requisito de funcionamiento importante en otros usos industriales. Por otro lado, si se utiliza una resina termoplástica que tiene un punto de fusión cristalino superior a 300°C, la operación de calentamiento de la resina y el plastificante para fundirlos de forma uniforme en el método de producción de la presente invención resulta difícil de realizar y se provoca el deterioro de la procesabilidad del moldeo.

Las resinas termoplásticas utilizadas en la presente invención son aquellas que tienen cristalinidad y se utilizan para moldeo por compresión, moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por inflado y moldeo por soplado, e incluyen, por ejemplo, resinas de poliolefina, tales como resina de polipropileno, resina de poli-4-metil-1-penteno, etc.; resinas de poliéster, tales como resina de tereftalato de polietileno, resina de tereftalato de polibutileno, resina de naftalato de polietileno, resina de naftalato de polibutileno, resina de dimetilentereftalato de policiclohexileno, etc.; resinas de poliamida, tales como nylon 6, nylon 66, nylon 610, nylon 612, nylon 11, nylon 12, nylon 46, etc.; resinas con base de flúor, tales como resina de fluoruro de polivinilideno, resina de etileno/tetrafluoroetileno, resina de policlorotrifluoroetileno, etc.; resinas de éter de polifenileno; resinas de poliacetal; etc. Se prefieren las resinas de fluoruro de polivinilideno ya que son superiores en el equilibrio entre la resistencia térmica y la procesabilidad del moldeo.

Las resinas de fluoruro de polivinilideno utilizadas en la presente invención significan polímeros con base de flúor que tienen un esqueleto básico que contiene una unidad de fluoruro de vinilideno, y se denomina en general PDVF para abreviar. Como resinas de fluoruro de polivinilideno, se pueden utilizar, por ejemplo, homopolímeros de fluoruro de vinilideno (VDF) y copolímeros de fluoruro de vinilideno (VDF), como mínimo, con un monómero o dos seleccionados del grupo de monómeros de hexafluoropropileno (HFP), pentafluoropropileno (PFP), tetrafluoroetileno (TFE), clorotrifluoroetileno (CTFE) y perfluorometilvinil éter (PFMVE). Además, los homopolímeros y copolímeros anteriores se pueden utilizar en combinación. En la presente invención, se prefiere la utilización de una resina de fluoruro de polivinilideno que contiene un 30-100% en peso del homopolímero, ya que se mejora la cristalinidad de la membrana microporosa de la presente invención para dar lugar a una resistencia mecánica elevada, y se prefiere la utilización únicamente del homopolímero.

El peso molecular promedio de las resinas termoplásticas utilizadas en la presente invención es preferentemente 50.000-5.000.000, más preferentemente 100.000-2.000.000, y todavía más preferentemente 150.000-1.000.000. El peso molecular promedio significa un peso molecular promedio en peso medido por GPC (cromatografía de permeación en gel) y similares. En general, para dichas resinas que tienen un peso molecular promedio superior a 1.000.000, es difícil la medición exacta del peso molecular por GPC, y, por lo tanto, el peso molecular promedio en viscosidad medida mediante un método de viscosidad puede ser un método sustitutivo. Si el peso molecular promedio es inferior a 50.000, se pierde la tensión de fusión tras el moldeo por fusión, provocando el deterioro en la moldeabilidad o resistencia mecánica, y esto no es preferente. Si el peso molecular promedio es superior a 5.000.000, el amasado fundido uniforme tiende a ser difícil y se prefiere no utilizar resinas que tienen dichos pesos moleculares promedio.

Los plastificantes utilizados en la presente invención pueden ser disolventes no volátiles capaces de formar una solución uniforme a temperaturas no inferiores a la del punto de fusión cristalino de la resina, tras mezclarse con la resina termoplástica. Los plastificantes pueden tener forma de líquido o sólido a aproximadamente temperatura ambiente de 20°C. Además, es necesario utilizar los denominados plastificantes de tipo de separación de fases sólido-líquido que tienen un punto de separación de fases líquido-sólido inducida térmicamente cuando se enfría la solución uniforme con la resina termoplástica.

Además, para los plastificantes utilizados en la presente invención, es necesario que la constante de depresión del punto de separación de fases de la composición definida por la siguiente fórmula (1) sea 0-40°C, preferentemente 1-35°C, más preferentemente 5-30°C. Si la constante de depresión del punto de separación de fases es superior a 40°C, aumentan los huecos interesferulíticos para deteriorar la uniformidad de diámetro de poros y la resistencia mecánica, y esto no es preferente.

$$\alpha = 100 \times (T_c^\circ - T_c)/(100 - C) \quad (1)$$

(en la fórmula anterior, α indica una constante de depresión del punto de separación de fases (°C), T_c° indica un punto de cristalización (°C) de la resina termoplástica, T_c indica un punto de separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente (°C) de la composición, y C indica una concentración (% en peso) de la resina termoplástica en la composición).

El punto de separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente se puede obtener utilizando una composición previamente en fusión por amasado que contiene la resina termoplástica y el plastificante en una concentración determinada como muestra y midiendo una temperatura de pico exotérmico de la resina mediante un método de análisis térmico (DSC). Además, el punto de cristalización de la resina se puede obtener utilizando como muestra la resina previamente en fusión por amasado y de forma similar mediante el método de análisis térmico.

ES 2 267 574 T3

Como plastificantes se prefiere ftalato de dicitclohexilo (DHCP) o ftalato de diamilo (DAP), por ejemplo, cuando se selecciona una resina de fluoruro de polivinilideno como la resina termoplástica. En el caso de utilizar dos o más plastificantes en la mezcla, se pueden utilizar en la misma, como mínimo, un plastificante seleccionado del siguiente primer grupo y, como mínimo, un plastificante seleccionado del siguiente segundo grupo. Sin embargo, cuando se utilizan dos o más plastificantes en la mezcla, resulta también necesario que la constante de depresión del punto de separación de las fases de la composición definida por la siguiente fórmula (1) sea 0-40°C.

$$\alpha = 100 \times (T_c^\circ - T_c)/(100 - C) \quad (1)$$

(en la fórmula anterior, α indica una constante de depresión del punto de separación de fases (°C), T_c° indica un punto de cristalización (°C) de la resina termoplástica, T_c indica un punto de separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente (°C) de la composición, y C indica una concentración (% en peso) de la resina termoplástica en la composición).

El primer grupo consiste en ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo (DEP), ftalato de dipropilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de dibutilo (DBP), ftalato de diisobutilo, ftalato de diamilo (DAP), ftalato de dicitclohexilo (DHCP), trimelitato de trimetilo, trimelitato de tripropilo, trimelitato de tributilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de dipropilo, malonato de diisopropilo, malonato de dibutilo, succinato de dimetilo, succinato de dietilo, succinato de dipropilo, succinato de diisopropilo, succinato de dibutilo, succinato de diamilo, adipato de dimetilo, adipato de dietilo, adipato de dipropilo, adipato de diisopropilo, adipato de dibutilo, adipato de diisobutilo, sebacato de dimetilo, sebacato de dietilo, sebacato de dibutilo, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de triamilo, triacetina, tripropionina, tributirina, tricaproína, dimetil sulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, ϵ -caprolactama, ϵ -caprolactona, γ -butirolactona, N-metilpirrolidona, ciclohexanona, carbonato de etileno, carbonato de propileno, acetofenona, diacetato de etilenglicol, y dipropionato de etilenglicol.

El segundo grupo consiste en ftalato de diheptilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de di-n-nonilo, ftalato de diisononilo, ftalato de diisodecilo, ftalato de ditridecilo, trimetilato de tri-2-etilhexilo, adipato de di-2-etilhexilo, adipato de diisononilo, adipato de diisodecilo, acelato de di-2-etilhexilo, sebacato de di-n-octilo, sebacato de di-2-etilhexilo y fosfato de tri-2-etilhexilo.

El límite inferior del contenido de resina termoplástica en la composición que contiene la resina termoplástica y el plastificante en la presente invención es preferentemente no inferior a un 10% en peso, más preferentemente no inferior a un 15% en peso, especialmente preferentemente no inferior a un 20% en peso. El límite superior del contenido de la resina termoplástica es preferentemente no superior a un 90% en peso, más preferentemente no superior a un 80% en peso, aún más preferentemente no superior a un 70% en peso, especialmente preferentemente no superior a un 60% en peso. Si la concentración de la resina es inferior a un 10% en peso, la resistencia mecánica de la membrana se deteriora. Si la concentración de la resina es superior al 90% en peso, el diámetro de los poros tiende a hacerse demasiado pequeño y la acción de permeación tiende a deteriorarse.

Un primer método para fundir de forma uniforme la composición que contiene la resina termoplástica y el plastificante en la presente invención comprende la introducción de la resina en un aparato de amasado de resina continuo, tal como un extrusor, y la introducción del plastificante en una cierta proporción como fundido por calor de la resina para llevar a cabo el amasado por husillo de los mismos, obteniendo de esta manera una solución uniforme. La forma de la resina introducida puede ser cualquiera de entre polvo, gránulos y partículas. Cuando la fusión uniforme se lleva a cabo mediante este método, el plastificante está preferentemente en forma líquida a temperatura ambiente. Como extrusor se puede utilizar un extrusor de husillo único, un extrusor de doble husillo en dirección diferente, un extrusor de doble husillo en la misma dirección o similares.

Un segundo método para fundir de manera uniforme la composición que contiene la resina termoplástica y el plastificante comprende la mezcla y la dispersión previa de la resina y el plastificante utilizando un aparato de agitación, tal como un mezclador Henschel, y la introducción de la composición resultante en un aparato de amasado de resina continuo, tal como un extrusor para amasar la composición, obteniendo de esta manera una solución uniforme. La forma de la composición introducida es una emulsión, en el caso de que el plastificante sea líquido a temperatura ambiente, y polvo o gránulo en el caso en el que el plastificante sea sólido a temperatura ambiente.

Un tercer método para fundir de manera uniforme la composición que contiene la resina termoplástica y el plastificante es un método de utilización de un aparato de amasado de resina simple, tal como un Brabender o un molino, o un método de amasado por fusión en otros contenedores de amasado de tipo discontinuo. Según este método, dado que la etapa es de tipo discontinuo, la productividad no es elevada, pero existen las ventajas de simplicidad y flexibilidad elevada.

Un primer método de enfriamiento y solidificación para moldear la composición comprende la extrusión de una solución uniforme que contiene la resina termoplástica y el plastificante en una lámina a través de una matriz en forma T o similar, y la puesta en contacto de la lámina con un conductor térmico para enfriar la lámina hasta una temperatura suficientemente inferior al punto de separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente. Como conductor térmico, se pueden utilizar metales, agua, aire, o los plastificantes en sí mismos, y se prefiere especialmente llevar a cabo el enfriamiento permitiendo el contacto de la lámina con un rodillo fabricado en metal debido a su

elevada viabilidad. Además, si la lámina se somete a un proceso con calandra o un estiramiento en caliente mediante agarres entre los rodillos en el momento de poner en contacto la lámina con un rodillo fabricado en metal, la eficacia de conducción térmica aumenta adicionalmente y se mejora la suavidad de la superficie de la lámina. De esta manera, esto resulta preferente.

5

Un segundo método de enfriamiento y solidificación para moldear la composición comprende la extrusión de una solución uniforme de la resina y el plastificante en un tubo o una fibra hueca a través de una matriz circular o una hilera de toberas, y conduciendo el producto extruído a un baño de refrigeración y/o pasando un refrigerante a través del tubo o la fibra hueca, enfriando de esta manera hasta una temperatura suficientemente inferior al punto de separación de fases sólido-líquido, inducida térmicamente, para solidificar el tubo o la fibra hueca.

10

Un tercer método de enfriamiento y solidificación para moldear la composición comprende la extrusión de una solución uniforme de la resina y el plastificante en una lámina, sumergiendo la lámina en un baño de refrigeración o mediante compresión de la lámina por presión de enfriamiento o similar, enfriando de esta manera hasta una temperatura suficientemente inferior al punto de separación de fases sólido-líquido, inducida térmicamente, para solidificar la lámina.

15

El refrigerante en el baño de refrigeración es preferentemente uno que no disuelva la resina termoplástica y que pueda llevar a cabo fácilmente un intercambio de calor, y se prefiere el agua. El refrigerante que se introduce en el interior de la fibra hueca en el caso de la extrusión en una fibra hueca tiene el efecto de estabilizar la forma transversal de la fibra hueca, concretamente, manteniendo la forma de un círculo exacto e inhibiendo la formación de un grosor de pared irregular, y se utilizan varios líquidos además del aire.

20

La velocidad de enfriamiento en el enfriamiento y solidificación del fundido de la composición no debe ser inferior a 50°C/min, y es preferentemente 100 - 1 x 10⁵⁰C/min, más preferentemente 200 - 2 x 10⁴⁰C/min. Si la velocidad de enfriamiento es inferior a 50°C/min, las esferulitas se vuelven gruesas y, además, tienden a formarse numerosos huecos interesferulíticos, dando lugar a una pérdida de uniformidad del diámetro de poros o el deterioro de la resistencia mecánica.

25

En la presente invención, se utilizan disolventes de extracción para extraer el plastificante. Los disolventes de extracción son preferentemente disolventes poco satisfactorios para la resina termoplástica y disolventes adecuados para el plastificante y, preferentemente, tienen puntos de ebullición inferiores al punto de fusión de la membrana microporosa. Entre los ejemplos de disolventes de extracción se incluyen hidrocarburos, tales como hexano, ciclohexano, etc., hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, 1,1,1-tricloroetano, etc., alcoholes, tales como etanol, isopropanol, etc., éteres, tales como dietil éter, tetrahidrofurano, etc., cetonas, tales como acetona, 2-butanona, etc., y agua.

30

35

En la presente invención, un primer método para extraer el plastificante comprende sumergir la membrana microporosa cortada con un tamaño determinado en el disolvente de extracción en un contenedor, seguido de un lavado suficiente y el posterior secado del disolvente depositado mediante secado con aire o con aire caliente. En este caso, cuando la operación de inmersión o lavado se lleva a cabo repetidas veces, el plastificante remanente en la membrana microporosa disminuye y, por lo tanto, esto resulta preferente. Además, preferentemente las partes extremas de la membrana microporosa se retienen para inhibir el encogimiento de la membrana microporosa durante una serie de operaciones de inmersión, lavado y secado.

45

Un segundo método para extraer el plastificante comprende la introducción continua de la membrana microporosa en un depósito lleno de disolvente de extracción, la inmersión durante un periodo de tiempo suficientemente largo para extraer el plastificante y, a continuación, el secado del disolvente depositado. En este caso, la eficacia de extracción se mejora preferentemente en el caso de aplicar medios conocidos, tales como un método de etapas múltiples, según el cual la membrana microporosa se introduce de forma satisfactoria en los respectivos depósitos que tienen diferentes concentraciones, mediante la división del interior del depósito en etapas múltiples, y un método en contracorriente, según el cual el disolvente de extracción se suministra en dirección opuesta a la dirección de funcionamiento de la membrana microporosa, formando de esta manera un gradiente de concentración. En el primer y segundo métodos, es importante realizar una extracción sustancial del plastificante de la membrana microporosa. La extracción sustancial significa que se extrae el plastificante de la membrana microporosa hasta tal punto que no daña su rendimiento como membrana de separación, y la cantidad de plastificante remanente en la membrana microporosa es preferentemente inferior a un 1% en peso, más preferentemente inferior a 100 ppm en peso. La cantidad de plastificante remanente en la membrana microporosa se puede determinar mediante cromatografía de gases, cromatografía líquida o similares. Además, cuando el disolvente de extracción se calienta hasta una temperatura dentro del intervalo inferior al punto de ebullición del disolvente, la difusión del plastificante y del disolvente se puede acelerar, y se puede mejorar la eficacia de extracción, y de esta manera esto es aún más preferente.

50

55

60

En la presente invención, se prefiere llevar a cabo un tratamiento térmico, y el tratamiento térmico muestra efectos, tales como la disminución del encogimiento de la membrana microporosa tras la extracción del plastificante y la mejora de la resistencia mecánica y la resistencia térmica de la membrana microporosa. Como método de tratamiento térmico, existe un método de colocación de la membrana microporosa en aire caliente, un método de inmersión de la membrana microporosa en un medio de calentamiento, o un método que pone en contacto la membrana microporosa con un rodillo metálico en caliente y controlado en la temperatura.

65

ES 2 267 574 T3

La temperatura del tratamiento térmico en la presente invención es preferentemente $(T_M^0 - 100) - (T_M^0)^{\circ}\text{C}$, más preferentemente $(T_M^0 - 50) - (T_M^0 - 5)^{\circ}\text{C}$, y más preferentemente $(T_M^0 - 30) - (T_M^0 - 10)^{\circ}\text{C}$, con respecto al punto de fusión cristalino T_M^0 de la resina termoplástica. Si la temperatura del tratamiento térmico es inferior a $(T_M^0 - 100)^{\circ}\text{C}$, no se puede obtener el efecto del tratamiento térmico, y si es superior a $(T_M^0)^{\circ}\text{C}$, los microporos de la membrana microporosa se bloquean para perder permeabilidad, y de este modo estos no son preferentes.

En la presente invención, se prefiere llevar a cabo el tratamiento de hidrofiliación, y las propiedades hidrofílicas se pueden transmitir de esta manera a la membrana microporosa y, de este modo, se pueden obtener membranas microporosas adecuadas para membranas de separación en medicina que no deberían adsorber proteínas. En cuanto al método de hidrofiliación, se pueden mencionar, por ejemplo, el tratamiento con agentes activos de superficie, injertos, mezclas o recubrimientos con polímeros hidrofílicos, y similares. El injerto es el más preferente, teniendo en cuenta la durabilidad de las propiedades hidrofílicas o la posibilidad de pérdida de los aditivos hidrofílicos.

En cuanto al tratamiento con agentes activos de superficie, se puede mencionar un método de impregnación de la membrana microporosa con una solución en la que un agente activo de superficie se disuelve y, a continuación, se evapora el disolvente.

Para el injerto, existe un método de generación de radicales mediante la irradiación de la membrana microporosa con rayos de electrones o rayos gamma, o mediante la utilización de peróxidos para llevar a cabo la modificación química de monómeros hidrofílicos, tales como hidroxialquil acrilatos o hidroxialquil metacrilatos.

Para la mezcla o recubrimiento con polímeros hidrofílicos, existen: un método para producir la membrana microporosa mezclando un polímero hidrofílico con la resina termoplástica de la presente invención, un método de impregnación de la membrana microporosa con una solución en la que se disuelve un polímero hidrofílico y a continuación se evapora el disolvente, y similares.

En la presente invención, se pueden llevar a cabo tratamientos adicionales siempre y cuando no se vean afectadas las ventajas de la presente invención. Entre los ejemplos de tratamientos adicionales se incluyen el tratamiento de reticulación con radiaciones ionizantes y similares, la introducción de grupos funcionales mediante modificación química de la superficie, y similares.

La composición que contiene la resina termoplástica y el plastificante, utilizada en la presente invención, puede contener adicionalmente antioxidantes, agentes nucleantes de cristales, agentes antiestáticos, retardantes de llama, lubricantes, absorbentes ultravioletas, etc. dependiendo de los objetivos.

Las membranas microporosas que tienen resistencia térmica de la presente invención se pueden utilizar para una amplia variedad de aplicaciones, tales como membranas de separación en medicina útiles para eliminar virus, bacterias, etc., concentración o medios de cultivo, filtros para procesos industriales para eliminar partículas finas de fluidos médicos, aguas residuales, etc., membranas de separación para la separación de aceite y agua o líquido y gas, membranas de separación para la purificación de agua del grifo o residuales, separadores para baterías de litio, etc., soportes de electrolitos sólidos para baterías de polímeros, y otras aplicaciones.

La presente invención se explicará en detalle mediante los siguientes ejemplos. Los métodos de prueba mostrados en los ejemplos son los siguientes.

(1) Grosor de membrana (t)

El grosor de la membrana microporosa en forma de lámina se midió utilizando un medidor de esfera graduada (PEACOCK NO. 25 fabricada por Ozaki Seisakusho Co., Ltd.).

El grosor de la membrana microporosa en forma de fibra hueca se midió fotografiando mediante un estereomicroscopio una sección cortada verticalmente de la membrana y calculando la mitad de la diferencia entre el diámetro externo y el diámetro interno de la fibra hueca.

(2) Porosidad ε

Se midió el volumen (cm^3) y el peso (g) de la membrana microporosa, y se calculó la porosidad ε (%) a partir de los resultados de las mediciones utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Porosidad} = 100 \times (1 - \text{peso} / (\text{densidad de la resina} \times \text{volumen}))$$

(3) Cantidad de permeación de agua W

Se midió el flujo de permeación (mL) de agua pura a 25°C , y se calculó la cantidad de permeación de agua W ($\text{L}/\text{m}^2/\text{atm}/\text{h}/100 \mu\text{m}$) mediante la siguiente fórmula a partir del grosor de membrana (μm), área de muestra (cm^2), presión diferencial (atm) y tiempo de medida (min).

ES 2 267 574 T3

Cantidad de permeación de agua $W = 6 \times \text{flujo de permeación} \times \text{grosor de membrana} / (\text{área de muestra} \times \text{presión diferencial} \times \text{tiempo de medición})$

(4) Permeabilidad del gas G

Se obtuvo un tiempo requerido para la permeación de 100 cm^3 de aire utilizando un medidor Gurley de la permeabilidad del gas según JIS P-8117, y se estandarizó con respecto a un grosor de membrana de $100 \mu\text{m}$ para obtener una permeabilidad del gas G (seg/pulgada²/cm Hg/100 cm³/100 μm).

(5) Diámetro máximo de poros D_1

Se convirtió el diámetro máximo de poros D_1 (μm) a partir del punto de burbuja (kgf/cm²) obtenido mediante el método del punto de burbuja.

(6) Diámetro de poros aparente D_2 según el método de permeación

La relación entre la permeabilidad del gas G y el diámetro de poros d (μm) es tal como se muestra mediante la siguiente fórmula, utilizando el grosor de membrana t (μm), porosidad ε (%) y velocidad de curvado de trayectoria τ :

$$G = 7,649 \times t \times \tau^2 / (\varepsilon \times d)$$

Por otro lado, la relación entre la cantidad de permeación de agua W y el diámetro de poros d es tal como se muestra mediante la siguiente fórmula, utilizando el grosor de membrana t (μm), porosidad ε (%) y velocidad de curvado de trayectoria τ :

$$W = 1,138 \times 10^7 \times d^2 \times \varepsilon / (\tau^2 \times t)$$

Cuando τ , ε y t se eliminan, el diámetro de poros d se puede representar mediante la siguiente fórmula. Se midieron la permeabilidad de gas G y la cantidad de permeación de agua W , y se calculó el diámetro de poros aparente D_2 (μm) según el método de permeación a partir de la siguiente fórmula.

$$d = 1,149 \times 10^{-8} \times W \times G = D_2$$

(7) Proporción del diámetro máximo de poros y el diámetro aparente de poros

La proporción del diámetro máximo de poros D_1 y el diámetro aparente de poro D_2 medidos mediante el método de permeación se definió tal como se muestra mediante la siguiente fórmula, y esto se tomó como indicación de la uniformidad del diámetro de poros.

Proporción del diámetro máximo de poros y diámetro de poros aparente = diámetro máximo de poros / diámetro aparente de poros según el método de permeación

(8) Resistencia a la rotura por tracción y elongación a la rotura

Se realizó una prueba de tracción bajo las condiciones de prueba de anchura de una pieza de prueba de 10 mm, longitud de una pieza de prueba de 100 mm, distancia entre mordazas (distancia entre dos marcas de medición) de 50 mm, velocidad de estirado de 200 mm/min, y la temperatura de medición de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ utilizando Autograph Model AG-A fabricado por Shimadzu Construction Co., Ltd. La rotura por tracción (kgf/cm²) y la elongación a la rotura (%) se obtuvieron a partir de la carga de rotura (kgf), la elongación de rotura (mm) y el grosor de membrana (μm) mediante las siguientes fórmulas:

$$\text{Resistencia a la rotura por tracción} = \text{carga de rotura} / \text{grosor de membrana} \times 10^4$$

$$\text{Elongación a la rotura} = \text{elongación a la rotura} \times 2$$

(9) Resistencia de empuje y proen fusión de empuje

Se realizó una prueba de empuje bajo las condiciones de prueba del radio de curvado de la punta de una aguja de 0,5 mm, la velocidad de empuje de 2 mm/s, y la temperatura de medición de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ utilizando un comprobador de compresión KES-G5 fabricado por Katotek Co., Ltd., y se obtuvo una curva de correlación entre la carga y la proen fusión. A partir de la carga máxima (gf) en el punto de rotura en la curva de correlación y el grosor de membrana (μm), se obtuvo la resistencia de empuje (gf/100 μm) estandarizada con respecto a un grosor de membrana de 100 μm mediante la siguiente fórmula.

$$\text{Resistencia de empuje} = 100 \times \text{carga máxima} / \text{grosor de membrana}$$

ES 2 267 574 T3

Además, la proen fusión de la aguja en el punto de rotura en la prueba de empuje anterior se definió como la proen fusión de empuje (mm).

(10) Energía en la prueba de empuje

En la curva de correlación entre la carga (gf) y la proen fusión (mm) obtenida en el prueba de empuje anterior, la región desde el punto de partida (proen fusión 0 mm) hasta el punto de rotura (proen fusión de empuje) se integró y se estandarizó con respecto a un grosor de membrana de 100 μm y el valor resultante se definió como la energía (mJ/100 μm).

(11) Resistencia al reventamiento

Una membrana microporosa en forma de una fibra hueca de 10 cm en longitud adecuada como muestra se fijó a un plomo utilizando una resina epoxi y se ajustó a un cilindro de gas nitrógeno que tiene un regulador. A continuación, la presión se incrementó a ritmo de 1 kgf/cm² mediante el regulador, y la muestra se mantuvo durante 1 minuto a cada una de las presiones y se valoró la aparición de estallido. La resistencia al reventamiento (1 kgf/cm² ó 0,098 kN/cm²) se calculó mediante la siguiente fórmula a partir de la presión de estallido (1 kgf/cm²), grosor de membrana (μm) y diámetro interno de la fibra hueca (μm).

$$\text{Resistencia al reventamiento} = 0,5 \times \text{presión de estallido} \times \text{diámetro interno} / \text{grosor de membrana}$$

(12) Observación de la estructura transversal de la membrana microporosa

Una membrana microporosa cortada en un tamaño adecuado se impregnó con etanol, y la sección se expuso mediante corte congelado a temperatura de nitrógeno líquido. Esta muestra se fijó a un soporte de muestras con una cinta con recubrimiento doble, eléctricamente conductora, seguido por el recubrimiento con oro para obtener una muestra para examen microscópico. La estructura transversal de la membrana microporosa se observó utilizando un dispositivo de microcopio electrónico de barrido de alta resolución (HRSEM) bajo un voltaje acelerador de 5,0 kV y a unos aumentos determinados.

Haciendo referencia a la capa definida por la siguiente (A) y la capa definida por la siguiente (B), la estructura transversal anterior se fotografió con un cambio en los aumentos, como mínimo, en 4 etapas desde un aumento tan ampliado como imagen completa en la dirección del grosor de membrana, estando incluida en el marco del diseño (por ejemplo, 400x es adecuado cuando el grosor de membrana es aproximadamente de 200 μm) hasta un aumento ampliado de 15000x, y se realizó la valoración. Dicha capa como los huecos interesferulíticos mostrados esquemáticamente en la figura 11, que no están presentes en ninguna de las fotografías tomadas con el cambio de la ampliación de aumentos, se define como capa (A), y dicha capa como los huecos interesferulíticos que están presentes se define como la capa (B). En el caso de la membrana microporosa que tiene una estructura transversal en la que la capa (A) y la capa (B) coexisten, generalmente la capa (A) tiende a formarse como una capa paralela a la superficie de la membrana microporosa en la parte de la capa superficial de la membrana microporosa, y la capa (B) tiende a formarse en la parte interna de la capa de la membrana microporosa.

La proporción de la capa (A) y la capa (B) se obtuvo como el valor promedio de las medidas de la proporción del grosor de las capas con respecto al grosor de membrana, como mínimo, en 10 puntos en las fotografías anteriores de la estructura transversal.

(A) Una capa en la que los microporos son huecos intraesferulíticos.

(B) Una capa en la que los microporos son huecos intraesferulíticos y huecos interesferulíticos.

(13) Detección de esferulitas

Se troceó finamente una membrana microporosa para preparar una pieza delgada, la cual se impregnó con un disolvente orgánico que no desgasta la membrana microporosa e, inmediatamente a continuación, se realizó la observación de una cruz de malta, utilizando un microscopio de polarización. Como disolvente orgánico, se utilizó cloruro de metileno para la membrana microporosa fabricada de resina de fluoruro de polivinilideno. Los aumentos ampliados son preferentemente, como mínimo, de 200x, y más preferentemente, como mínimo, 400x, y se prefieren los aumentos más elevados. Una realización habitual de la cruz de malta (imagen de polarización en forma de cruz) se muestra en la figura 12. De esta manera, se pueden detectar las esferulitas observando las imágenes de polarización en forma de cruces de malta.

(14) Identificación del mecanismo de separación de fases

Se utilizó un aparato Labo plastmill fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Co., Ltd. (Modelo 30C150) equipado con doble husillo (Modelo R100H) como aparato de amasado. Se introdujo una composición que comprende la resina termoplástica, el plastificante, etc. en una mezcla a una proporción determinada en el Labo plastmill, y se amasó fundido a una temperatura determinada y una revolución de husillo de 50 rpm. En este caso, aunque el tiempo de

amasado se puede elegir libremente, se prefiere de manera específica 5-10 minutos, teniendo en cuenta el tiempo requerido para la estabilización del par de amasado y la inhibición de la descomposición y deterioro de la resina. A continuación, el número de revoluciones del husillo se estableció a 10 rpm, y continuando el amasado con el husillo, el calentador se desconectó para enfriar con aire el producto amasado, midiendo de esta manera la correlación entre la temperatura de amasado ($^{\circ}\text{C}$) y el par de amasado ($\text{kg}\cdot\text{m}$) para obtener una curva característica. En la curva característica, la temperatura a la que el par de amasado aumenta bruscamente con enfriamiento puede considerarse un punto de inflexión en la separación de fases sólido-líquido. En general, cuando se utiliza una composición que comprende resina de fluoruro de polivinilideno y un plastificante, el punto de inflexión con la separación de fases sólido-líquido está presente en el intervalo, aproximadamente, de 100°C hasta, aproximadamente, 170°C , tal como se muestra en el Ejemplo de Referencia 1 y la Figura 1, a las que se hace referencia a continuación en la presente invención. Sin embargo, algunas veces la composición tiene una temperatura a la que el par de amasado disminuye bruscamente con el enfriamiento en el intervalo de temperaturas superior al punto de inflexión con la separación de las fases sólido-líquido, y esto puede identificarse como un sistema de separación de fases líquido-líquido. Por lo tanto, un sistema de separación de fases que tiene una temperatura a la que el par de amasado aumenta bruscamente con el enfriamiento, y que no tiene una temperatura a la que el par de amasado disminuye bruscamente con el enfriamiento en el intervalo de temperaturas superior a la temperatura a la que el par de amasado aumenta bruscamente, se define como la separación de fases sólido-líquido, inducida térmicamente.

(15) Punto T_C , punto de cristalización T_C^0 y punto de fusión cristalino T_M^0 de la separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente

Se introdujo en un Labo plastmill una composición que comprendía la resina termoplástica, el plastificante, etc. en una mezcla a una proporción determinada, y se amasó en fusión a una temperatura determinada y a una revolución de husillo de 50 rpm para preparar una mezcla. Esta mezcla se utilizó como muestra de medida. Utilizando un aparato de análisis térmico (DSC-Pyris1) fabricado por Perkin-Elmer Co., Ltd., se midió un pico de temperatura exotérmico en el transcurso del enfriamiento en condiciones de un peso de muestra de 5-10 mg, una velocidad de enfriado de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y una temperatura de rastreo seleccionable, opcionalmente, del intervalo de $20-300^{\circ}\text{C}$. Esto se definió como el punto T_C^0 ($^{\circ}\text{C}$) de la separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente. El punto de cristalización T_C^0 ($^{\circ}\text{C}$) de la resina termoplástica también se midió de la misma manera como el punto de separación de fases inducida térmicamente. En cuanto al punto de fusión cristalino T_M^0 ($^{\circ}\text{C}$) de la resina termoplástica, se midió un pico endotérmico en el transcurso del calentamiento del segundo ciclo, ajustando la velocidad de calentamiento y la velocidad de enfriamiento en $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y esto se definió como el punto de fusión cristalino T_M^0 .

(16) Velocidad de enfriamiento

Se obtuvo la velocidad de enfriamiento en el caso de la solidificación en un baño de refrigeración, tal como agua, tras el enfriamiento y la solidificación, de la siguiente manera, utilizando un termómetro infrarrojo. Se enfrió una composición incolora y transparente en estado fundido mediante la exposición a aire frío. Utilizando un termómetro infrarrojo, se midió la temperatura a la que la composición solidificada por cristalización se voltrayectoria blanca, y se determinó la temperatura de solidificación ($^{\circ}\text{C}$). A continuación, utilizando un termómetro infrarrojo, se midió la temperatura de la composición justo antes de enfriarse y solidificarse en un baño de refrigeración, y ésta se tomó como temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$). Además, el tiempo de solidificación (en segundos) se midió desde el momento en el que se dejó que la composición entrara en contacto con el baño de refrigeración hasta el momento en el que el color de la composición cambiaba a blanco mediante enfriamiento y solidificación. La velocidad de enfriamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) se calculó mediante la siguiente fórmula.

$$\text{Velocidad de enfriamiento} = 60 \times (\text{temperatura inicial} - \text{temperatura de solidificación}) / \text{tiempo de solidificación}$$

Además, la velocidad de enfriamiento en el caso de utilizar un molde, tal como una prensa de enfriamiento, en el enfriamiento y solidificación, se obtuvo mediante la inserción de un sensor termopar en la composición en estado fundido y midiendo la temperatura y el tiempo.

Ejemplo de Referencia 1

Se mezclaron un 40% en peso de resina de fluoruro de polivinilideno (homopolímero; peso molecular promedio en peso: 250.000; densidad: $1,78 \text{ g}/\text{cm}^3$; $T_M^0 = 173^{\circ}\text{C}$; $T_C^0 = 148^{\circ}\text{C}$) y un 60% en peso de ftalato de dicitclohexilo (DCHP), y la mezcla se introdujo en un Labo plastmill. La mezcla se amasó en fusión durante 5 minutos a una temperatura de amasado de 240°C y una revolución de husillo de 50 rpm hasta que la temperatura de la resina y el par de amasado se estabilizaron. A continuación, la revolución de husillo se estableció a 10 rpm, y continuando el amasado con el husillo, el calentador se desconectó para enfriar con aire la solución uniforme desde la temperatura inicial de 240°C , observando de esta manera el cambio del par de amasado con la disminución de la temperatura, y se realizó la evaluación del mecanismo de separación de las fases. A partir de la curva característica mostrada en la figura 1, se observó que el mecanismo de separación de fases de la composición era una separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente.

Ejemplo 1

Se amasó una composición que comprendía un 40% en peso de resina de fluoruro de polivinilideno (homopolímero; peso molecular promedio en peso: 250.000; densidad: 1,78 g/cm³; T_M⁰ = 173°C; T_C⁰ = 148°C) y un 60% en peso de ftalato de dicitclohexilo (DCHP) utilizando un Labo plastmill durante 10 minutos a una temperatura de amasado de 200°C y una revolución de husillo de 50 rpm para obtener una solución uniforme. La solución uniforme resultante se moldeó en una lámina mediante una prensa de calentamiento de 200°C y, a continuación, se enfrió a una velocidad de enfriamiento de, aproximadamente, 600°C/min utilizando una prensa de enfriamiento para solidificar la lámina. A continuación, se extrajo el ftalato de dicitclohexilo mediante extracción con hexano, y el hexano depositado se extrajo mediante secado para obtener una membrana microporosa. La membrana microporosa resultante tenía una resistencia a la rotura por tracción y una elongación a la rotura elevadas, y dado que la proporción del diámetro máximo de poros y el diámetro aparente de poro era pequeña, concretamente 4,9, se observó que la uniformidad del diámetro de poros era elevada. Se preparó una pieza delgada de la membrana microporosa resultante, y utilizando un microscopio de polarización, se observó que la imagen de polarización de la misma tenía una cruz de Malta a través de toda la capa de la estructura transversal de la membrana microporosa, confirmando que las esferulitas estaban presentes. La figura 2, la figura 3 y la figura 4 muestran fotografías de la estructura transversal de la membrana microporosa tomadas por un microscopio electrónico de barrido. A partir de las fotografías de la estructura transversal se observó que, en la membrana microporosa resultante, las esferulitas se unían entre sí sin tener enlaces, y la capa (A) en la que los microporos eran huecos intraesferulíticos ocupaba el 100%. Los resultados de las medidas sobre la membrana microporosa resultante se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se obtuvo una membrana microporosa de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el ftalato de diamilo (DAP) se utilizó como plastificante. Se preparó una pieza delgada de la membrana microporosa resultante, y utilizando un microscopio de polarización, se observó que la imagen de polarización de la misma tenía una cruz de Malta a través de toda la capa de la estructura transversal de la membrana microporosa, confirmando que las esferulitas estaban presentes. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante se muestran en la Tabla 1, y en la figura 5 se muestra una fotografía de la estructura transversal de la membrana microporosa tomada utilizando un microscopio electrónico de barrido. A partir de la fotografía de la estructura transversal se observó que, en la estructura transversal de la membrana microporosa resultante, la capa (A) en la que los microporos eran huecos intraesferulíticos ocupaba el 39%, y la capa (B) en la que los microporos eran huecos intraesferulíticos y huecos interesferulíticos ocupaba el 61%.

Ejemplo Comparativo 1

Se obtuvo una membrana microporosa de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el ftalato de dibutilo (DBP) se utilizó como plastificante. Se preparó una pieza delgada de la membrana microporosa resultante, y utilizando un microscopio de polarización, se observó que la imagen de polarización de la misma tenía una cruz de Malta a través de toda la capa de la estructura transversal de la membrana microporosa, confirmando que las esferulitas estaban presentes. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante se muestran en la Tabla 1. En las figuras 6 y 7 se muestran fotografías de la estructura transversal de la membrana microporosa tomadas utilizando un microscopio electrónico de barrido. A partir de la fotografía de la estructura transversal se observó que, en la estructura transversal de la membrana microporosa resultante, la capa (B) en la que los microporos eran huecos intraesferulíticos y huecos interesferulíticos ocupaba el 100%. Por lo tanto, tal como se muestra en la Tabla 1, la resistencia mecánica y la uniformidad del diámetro de poros de la membrana microporosa resultante eran seriamente inferiores.

Ejemplo Comparativo 2

Se obtuvo una membrana microporosa de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el ftalato de dietilo (DEP) se utilizó como plastificante. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante se muestran en la Tabla 1. Se preparó una pieza delgada de la membrana microporosa resultante, y utilizando un microscopio de polarización, se observó que la imagen de polarización de la misma tenía una cruz de Malta a través de toda la capa de la estructura transversal de la membrana microporosa, confirmando de esta manera que las esferulitas estaban presentes. Se observó que, en la estructura transversal de la membrana microporosa resultante, la capa (B) en la que los microporos eran huecos intraesferulíticos y huecos interesferulíticos ocupaba el 100%. Por lo tanto, tal como se muestra en la Tabla 1, la resistencia mecánica y la uniformidad del diámetro de poros de la membrana microporosa resultante eran seriamente inferiores.

Ejemplo 3

Se obtuvo una membrana microporosa de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que no se utilizó la prensa de enfriamiento para enfriar y solidificar, pero la lámina se introdujo en agua a 20°C y se enfrió a una velocidad de enfriamiento de, aproximadamente, 10000°C/min. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante se muestran en la Tabla 2, y en la figura 8 se muestra una fotografía de la estructura transversal de la membrana microporosa tomada utilizando un microscopio electrónico de barrido.

Ejemplo Comparativo 3

Se obtuvo una membrana microporosa de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la prensa de enfriamiento para enfriar y solidificar, y la velocidad de enfriamiento fue de aproximadamente 40°C/min. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante se muestran en la Tabla 2. Se preparó una pieza delgada de la membrana microporosa resultante, y utilizando un microscopio de polarización, se observó que la imagen de polarización de la misma tenía una cruz de malta a través de toda la capa de la estructura transversal de la membrana microporosa, confirmando de esta manera que las esferulitas estaban presentes. En la figura 9 se muestra una fotografía de la estructura transversal de la membrana microporosa tomada utilizando un microscopio electrónico de barrido. A partir de la fotografía de la estructura transversal, se observó que en la estructura transversal de la membrana microporosa resultante, la capa (B) en la que los microporos eran huecos intraesferulíticos y huecos interesferulíticos ocupaba el 100%. Tal como se muestra en la Tabla 2, cuando disminuía la velocidad de enfriamiento, la resistencia mecánica y la uniformidad del diámetro de poros de la membrana microporosa resultante se deterioraban.

Ejemplo 4

Se obtuvo una membrana microporosa de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que la cantidad de la resina de fluoruro de polivinilideno era del 20% en peso y la del ftalato de dicitclohexilo (DCHP) era del 80% en peso. Se preparó una pieza delgada de la membrana microporosa resultante, y utilizando un microscopio de polarización, se observó que la imagen de polarización de la misma tenía una cruz de malta a través de toda la capa de la estructura transversal de la membrana microporosa, confirmando de esta manera que las esferulitas estaban presentes. Se observó que en la estructura transversal de la membrana microporosa resultante, la capa (A) en la que los microporos eran huecos intraesferulíticos ocupaba el 100%. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 5

La composición utilizada en el Ejemplo 1, que comprendía un 40% en peso de resina de fluoruro de polivinilideno y un 60% en peso de ftalato de dicitclohexilo (DCHP), se agitó y se mezcló a 70°C utilizando un mezclador Henschel y, a continuación, se enfrió hasta obtener un polvo. Este polvo se introdujo desde una tolva y se amasó fundido a 200°C utilizando un extrusor de doble husillo de 35 mm para obtener una solución uniforme. Posteriormente, la solución uniforme resultante se extruyó a partir de una tobera en forma de percha ajustada a una distancia de borde de 100 μm , y se puso entre dos rodillos de enfriamiento y se enfrió y se solidificó para obtener una lámina. A continuación, se extrajo el ftalato de dicitclohexilo mediante extracción con hexano, y el hexano depositado se extrajo mediante secado para obtener una membrana microporosa. La velocidad de enfriamiento y solidificación fue, aproximadamente, de 1000°C/min. Además, el punto de separación de las fases líquido-sólido del tipo inducción térmica de la mezcla fue de 136°C, a partir del cual se calculó una constante de depresión del punto de separación de fases de 20,0°C. Se preparó una pieza delgada de la membrana microporosa resultante, y utilizando un microscopio de polarización, se observó que la imagen de polarización de la misma tenía una cruz de malta a través de toda la capa de la estructura transversal de la membrana microporosa, confirmando de esta manera que las esferulitas estaban presentes. Se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido que en la estructura transversal de la membrana microporosa resultante, la capa (A) en la que los microporos eran huecos intraesferulíticos ocupaba el 100%. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante fueron un grosor de 380 μm , una porosidad del 63%, una cantidad de permeación de agua de 380 L/m²/atm/h/100 μm , un diámetro máximo de poros de 0,057 μm , una Resistencia a la rotura por tracción de 150 kgf/cm² (1,47 kN/cm²) y una elongación a la rotura del 320%.

Ejemplo 6

Se obtuvo una membrana microporosa de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron un 45% en peso de resina de fluoruro de polivinilideno (SOLEF 1012 con un punto de fusión cristalino de 173°C fabricado por SOLVAY Co., Ltd.) y un 55% en peso de ftalato de dicitclohexilo (DCHP). El punto de separación de las fases sólido-líquido, inducida térmicamente, de la mezcla fue de 138°C, a partir del cual se calculó una constante de depresión del punto de separación de fases de 18,2°C. Se preparó una pieza delgada de la membrana microporosa resultante, y utilizando un microscopio de polarización, se observó que la imagen de polarización de la misma tenía una cruz de malta a través de toda la capa de la estructura transversal de la membrana microporosa, confirmando de esta manera que las esferulitas estaban presentes. Se observó que, en la estructura transversal de la membrana microporosa resultante, la capa (A) en la que los microporos eran huecos intraesferulíticos ocupaba el 100%. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 7

Se obtuvo una membrana microporosa de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de resina de fluoruro de polivinilideno era del 50% en peso y la del ftalato de dicitclohexilo (DCHP) era del 50% en peso. El punto de separación de las fases sólido-líquido inducida térmicamente de la mezcla fue de 140°C, a partir del cual se calculó una constante de depresión del punto de separación de fases de 16,0°C. Se preparó una pieza delgada de la membrana microporosa resultante, y utilizando un microscopio de polarización, se observó que la imagen de polarización de la misma tenía una cruz de malta a través de toda la capa de la estructura transversal de la membrana microporosa, confirmando de esta manera que las esferulitas estaban presentes. Se observó que, en la estructura transversal de la

membrana microporosa resultante, la capa (A) en la que los microporos eran huecos intraesferulíticos ocupaba el 100%. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 4

Se agitó y se disolvió a 60°C una mezcla que comprendía un 17% en peso de resina de fluoruro de polivinilideno (SOLEF 1012 con un punto de fusión cristalino de 173°C fabricado por SOLVAY Co., Ltd.), un 66% en peso de dimetilacetamida y un 17% en peso de alcohol isopropílico. La solución resultante se moldeó en una placa de vidrio a 50°C, e inmediatamente se sumergió en una solución que comprendía un 42% en peso de agua, un 51% en peso de dimetilacetamida y un 7% en peso de alcohol isopropílico que se ajustó a 30°C para coagular la solución moldeada. Esta solución se lavó sucesivamente con agua y etanol y, a continuación, se secó para obtener una membrana microporosa plana. Las esferulitas no se formaron en la estructura transversal de la membrana microporosa resultante. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 5

Se agitó y se disolvió a 55°C una mezcla que comprendía un 18% en peso de resina de fluoruro de polivinilideno (SOLEF 1012 con un punto de fusión cristalino de 173°C fabricado por SOLVAY Co., Ltd.), un 72% en peso de dimetilacetamida y un 10% en peso de polietilenglicol (fabricado por Wako Jun-yaku Co., Ltd.; peso molecular promedio en peso: 20.000). La solución resultante se moldeó en una placa de vidrio a 50°C, e inmediatamente se sumergió en agua ajustada a 30°C para coagular la solución moldeada. Esta solución se lavó sucesivamente con agua y etanol y, a continuación, se secó para obtener una membrana microporosa plana. Las esferulitas no se formaron en la estructura transversal de la membrana microporosa resultante. Una capa de piel densa se encontraba presente en la superficie de la membrana microporosa.

Ejemplo 8

Se agitó y se mezcló a 70°C utilizando un mezclador Henschel la composición utilizada en el Ejemplo 1, que comprendía un 40% en peso de resina de fluoruro de polivinilideno y un 60% en peso de ftalato de dicitclohexilo (DCHP) y, a continuación, se enfrió hasta obtener un polvo. Este polvo se introdujo desde una tolva y se amasó fundido a 200°C utilizando un extrusor de doble husillo de 35 mm para obtener una solución uniforme. Posteriormente, la solución uniforme resultante se extruyó en una fibra hueca a partir de una hilera de toberas que comprendía un orificio en forma de anillo de 0,9 mm de diámetro interno y 1,49 mm de diámetro externo con el paso de aire a través del interior del hueco, y se enfrió y se solidificó en un baño de agua de 20°C, seguido de arrollamiento en una madeja. A continuación, se extrajo el ftalato de dicitclohexilo mediante extracción con hexano, y el hexano depositado se extrajo mediante secado para obtener una membrana microporosa. La velocidad de enfriamiento y solidificación fue, aproximadamente, de 5000°C/min. Además, el punto de separación de las fases líquido-sólido del tipo inducción térmica de la mezcla fue de 136°C, a partir del cual se calculó una constante de depresión del punto de separación de fases de 20,0°C. Se preparó una pieza delgada de la membrana microporosa resultante, y utilizando un microscopio de polarización, se observó que la imagen de polarización de la misma tenía una cruz de Malta a través de toda la capa de la estructura transversal de la membrana microporosa, confirmando de esta manera que las esferulitas estaban presentes. Se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido que, en la estructura transversal de la membrana microporosa resultante, la capa (A) en la que los microporos eran huecos intraesferulíticos ocupaba el 100%. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante fueron un grosor de 209 μm , una porosidad del 62%, una cantidad de permeación de agua de 270 $\text{L}/\text{m}^2/\text{atm}/\text{h}/100 \mu\text{m}$, un diámetro máximo de poros de 0,053 μm , una resistencia a la rotura por tracción de 170 kgf/cm^2 (1,67 kN/cm^2) y una elongación a la rotura del 400%.

Ejemplo 9

Se obtuvo una membrana microporosa de la misma manera que en el Ejemplo 8, excepto que se utilizó un 45% en peso de resina de fluoruro de polivinilideno (SOLEF 1012 con un punto de fusión cristalino de 173°C fabricado por SOLVAY Co., Ltd.) y un 55% en peso de ftalato de dicitclohexilo (DCHP). El punto de separación de las fases sólido-líquido inducida térmicamente de la mezcla fue de 138°C, a partir del cual se calculó una constante de depresión del punto de separación de fases de 18,2°C. Se preparó una pieza delgada de la membrana microporosa resultante, y utilizando un microscopio de polarización, se observó que la imagen de polarización de la misma tenía una cruz de Malta a través de toda la capa de la estructura transversal de la membrana microporosa, confirmando de esta manera que las esferulitas estaban presentes. En la figura 10 se muestra una fotografía de la estructura transversal de la membrana microporosa tomada utilizando un microscopio electrónico de barrido. Se observó que, en la estructura transversal de la membrana microporosa resultante, la capa (A) en la que los microporos eran huecos intraesferulíticos ocupaba el 100%. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 10

La membrana microporosa en forma de fibra hueca obtenida en el Ejemplo 8 se mantuvo en un horno controlado a 150°C durante 30 minutos para llevar a cabo el tratamiento térmico. Las propiedades físicas de la membrana microporosa resultante fueron un grosor de 190 μm , una porosidad del 58%, una cantidad de permeación de agua de 150 $\text{L}/\text{m}^2/\text{atm}/\text{h}/100 \mu\text{m}$, un diámetro máximo de poros de 0,051 μm , una Resistencia a la rotura por tracción de 200 kgf/cm^2 (1,96 kN/cm^2) y una elongación a la rotura del 310%. La Resistencia a la rotura por tracción era mucho

ES 2 267 574 T3

más elevada en comparación con la membrana microporosa obtenida en el Ejemplo 8. Además, cuando la membrana microporosa resultante se dejó reposar en un autoclave para la esterilización con vapor a 130°C durante 1 hora, la membrana no mostró un cambio dimensional y tenía una resistencia térmica excelente.

5 Ejemplo Comparativo 6

Desde una tolva se introdujo una resina de polietileno (peso molecular promedio en peso: 200.000; densidad: 0,96 g/cm³; T_M⁰ = 135°C) en un extrusor de doble husillo de 35 mm. Además, se vertió parafina líquida (viscosidad cinemática a 37,8°C: 13,4 cSt) al extrusor, de manera que la composición comprendía un 30% en peso de la resina de polietileno y un 70% en peso de la parafina líquida, y se amasó en fusión a 200°C para obtener una solución uniforme. Posteriormente, la solución uniforme resultante se extruyó en una fibra hueca a partir de una hilera de toberas que comprendía un orificio de anillo de 0,9 mm de diámetro interno y 1,49 mm de diámetro externo con el paso de aire a través del interior del hueco, y se enfrió y se solidificó en un baño de agua, seguido por un arrollamiento en una madeja. A continuación, se extrajo la parafina líquida mediante extracción con hexano, y el hexano depositado se extrajo mediante secado para obtener una membrana microporosa. La velocidad de enfriamiento y solidificación fue, aproximadamente, de 5000°C/min. Cuando la membrana microporosa resultante se dejó reposar en un autoclave para la esterilización con vapor a 130°C durante 1 hora, se observó un encogimiento de tamaño del 30% y la membrana no tenía una resistencia térmica suficiente.

20 Ejemplo 11

La membrana microporosa en forma de fibra hueca obtenida en el Ejemplo 8 se sometió a radiación con rayos de electrones de 3 Mrad en una atmósfera con el nitrógeno sustituido con 100 ppm de concentración de oxígeno, e inmediatamente se sometió a un tratamiento de hidrofiliación mediante un método de injertos. El tratamiento de hidrofiliación se llevó a cabo mediante la inmersión de la membrana microporosa en una solución mezclada que comprendía un 6% en peso de metacrilato de 2-hidroxietilo, un 20% en peso de t-butanol y un 74% en peso de agua a temperatura ambiente durante 1 hora en una atmósfera con el nitrógeno sustituido, seguido de un lavado con agua y secado. La membrana microporosa resultante tenía una hidrofiliación tan elevada que se mojaba espontáneamente cuando se colocaba en agua, y era adecuada para membranas de separación para el tratamiento del agua, membranas de separación en medicina que no deberían adsorber proteínas, y similares.

35 (Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

ES 2 267 574 T3

TABLA 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
Tipo de plastificante	DCHP	DAP	DBP	DEP
Concentración de resina C [%p]	40	40	40	40
Punto de separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente T _c [°C]	136	131	122	116
Constante de depresión del punto de separación de fases α [°C]	20,0	28,3	43,3	53,3
Velocidad de enfriamiento [°C/min]	600	600	600	600
Grosor de membrana t [μm]	193	176	176	173
Capa en la que los microporos son huecos intraesferulíticos (A) [%]	100	39	0	0
Capa en la que los microporos son huecos intraesferulíticos y huecos interesferulíticos (B) [%]	0	61	100	100
Porosidad ε [%]	64	58	53	47
Permeabilidad del gas G [s/pulgada ² /cm Hg/100 cm ³ /100 μm] ([s/cm ² /kPa/100 cm ³ /100 μm])	4170 (497)	2960 (353)	330 (39)	17 (2,0)
Cantidad de permeación de agua W [L/m ² /atm/h/100 μm]	330	530	1350	17700
Diámetro máximo de poros D ₁ [μm]	0,078	0,131	0,683	0,933
Diámetro de poros aparente D ₂ según el método de permeación [μm]	0,016	0,018	0,0051	0,0035
Proporción de diámetro máximo de poros y diámetro de poros aparente D ₁ /D ₂	4,9	7,3	130	270
Resistencia a la rotura por tracción [kgf/cm ²] ([kN/cm ²])	91 (8,92)	60 (5,88)	35 (3,43)	31 (3,04)
Elongación a la rotura [%]	160	35	4	3

ES 2 267 574 T3

TABLA 2

	Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo 4
Tipo de plastificante	DCHP	DCHP	DCHP
Concentración de resina C [%p]	40	40	20
Punto de separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente T_c [°C]	136	136	126
Constante de depresión del punto de separación de fases α [°C]	20,0	20,0	27,5
Velocidad de enfriamiento [°C/min]	10000	40	10000
Grosor de membrana t [μ m]	335	363	188
Capa en la que los microporos son huecos intraesferulíticos (A) [%]	100	0	100
Capa en la que los microporos son huecos intraesferulíticos y huecos interesferulíticos (B) [%]	0	100	0
Porosidad ϵ [%]	60	68	82
Permeabilidad del gas G [s/pulgada ² /cm Hg/100 cm ³ /100 μ m] ([s/cm ² /kPa/100 cm ³ /100 μ m])	4800 (572)	2460 (293)	1550 (185)
Cantidad de permeación de agua W [L/m ² /atm/h/100 μ m]	300	510	2070
Diámetro máximo de poros D_1 [μ m]	0,055	0,247	0,120
Diámetro de poros aparente D_2 según el método de permeación [μ m]	0,020	0,014	0,037
Proporción de diámetro máximo de poros y diámetro de poros aparente D_1/D_2	2,8	17	3,3
Resistencia a la rotura por tracción [kgf/cm ²] ([kN/cm ²])	130 (1,27)	39 (0,38)	23 (0,23)
Elongación a la rotura [%]	280	9	170

TABLA 3

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Forma de membrana microporosa	Membrana plana	Membrana plana	Membrana plana	Membrana plana	Fibra hueca	Fibra hueca
Concentración de resina C [%p]	45	50	17	18	40	45
Punto de separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente T _c [°C]	138	140	-	-	136	138
Constante de depresión del punto de separación de fases α [°C]	18,2	16,0	-	-	20,0	18,2
Grosor de membrana t [μm]	196	202	120	126	209	71
Porosidad ε [%]	52	47	65	68	62	54
Diámetro máximo de poros [nm]	32	26	100	62	53	27
Cantidad de permeación de agua W [L/m ² /atm/h/100 μm]	82	56	1250	850	270	87
Resistencia de empuje [gf/100 μm] ([N/100 μm])	320 (3,14)	386 (3,79)	129 (1,27)	112 (1,1)	-	-
Proen fusión de empuje [mm]	3,2	3,3	1,5	1,2	-	-
Energía en la prueba de empuje [mJ/100 μm]	7,6	8,4	0,9	0,7	-	-
Resistencia al reventamiento [kgf/cm ²] ([kN/cm ²])	-	-	-	-	-	7070 (0,69)
Resistencia a la rotura por tracción [kgf/cm ²] ([kN/cm ²])	146 (1,43)	195 (1,91)	67 (0,66)	59 (0,58)	170 (1,67)	343 (3,36)
Elongación a la rotura [%]	252	264	52	48	400	740
Nota) - : no medido						

Aplicabilidad industrial

Dado que las membranas microporosas resistentes al calor de la presente invención tienen una resistencia mecánica elevada y tienen una capa con una uniformidad de diámetro de poros excelente, se espera que tengan un rendimiento de eliminación de partículas y un rendimiento de permeación ideales. Además, también es posible proporcionar membranas microporosas con diámetro de poros efectivamente útiles para la eliminación de virus. De este modo, son industrialmente útiles.

REIVINDICACIONES

1. Membrana microporosa resistente al calor, que consiste en esferulitas que contienen resina de fluoruro de polivinilideno y que tiene una estructura de capas formada en la dirección del grosor de la membrana, conteniendo dicha estructura de capas que contiene un 5-100% en grosor de una capa definida por la siguiente (A) y un 95-0% en grosor de una capa definida por la siguiente (B), en la que:

(A) representa una capa en la que los microporos son formados por huecos intraesferulíticos, siendo dichos huecos intraesferulíticos un gran número de espacios huecos diminutos que están presentes en el interior de las esferulitas y se comunican entre sí para formar trayectorias de poros tridimensionales, y

(B) representa una capa en la que los microporos están formados por huecos intraesferulíticos y huecos interesferulíticos, siendo dichos huecos interesferulíticos espacios huecos que están presentes con la formación de enlaces entre las esferulitas adyacentes y se comunican entre sí para formar trayectorias de poros tridimensionales,

en la que la membrana tiene un diámetro máximo de poros de 10-150 nm según se determina mediante el método de punto de burbuja.

2. Membrana microporosa resistente al calor, según la reivindicación 1, en la que dicha estructura de capas contiene un 30-100% en grosor de la capa (A) y un 70-0% en grosor de la capa (B).

3. Membrana microporosa resistente al calor, según la reivindicación 2, en la que dicha estructura de capas contiene un 50-100% en grosor de la capa (A) y un 50-0% en grosor de la capa (B).

4. Membrana microporosa resistente al calor, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene un diámetro máximo de poros de 10-100 nm según se determina mediante el método de punto de burbuja.

5. Membrana microporosa resistente al calor, según la reivindicación 4, que tiene un diámetro máximo de poros de 10-50 nm según se determina mediante el método de punto de burbuja.

6. Membrana microporosa resistente al calor, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene una porosidad de 30-90%.

7. Membrana microporosa resistente al calor, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene una cantidad de permeación de agua de $50-5 \times 10^3$ L/m²/atm/hora/100 μ m, en la que la cantidad de agua de permeación $W = 6 \times$ flujo de permeación $\times$ grosor de membrana / (área de muestra $\times$ presión diferencial $\times$ tiempo de medición) medida a 25°C.

8. Membrana microporosa resistente al calor, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que tiene una Resistencia a la rotura por tracción de 196,1-4903,3 N/cm² (20-500 kgf/cm²) en, como mínimo, una dirección uniaxial y/o una elongación a la rotura de 30-1000% en, como mínimo, una dirección uniaxial.

9. Método para producir la membrana microporosa resistente al calor, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, cuyo método comprende

- calentar una composición que contiene resina de fluoruro de polivinilideno y un plastificante, y que tiene un punto de separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente para fundir de forma uniforme la composición,

- enfriar el fundido a una velocidad de enfriamiento no inferior a 50°C/min para solidificar el fundido, y a continuación

- extraer la parte sustancial de dicho plastificante,

en la que dicha composición tiene una constante de depresión de separación de fases (α) de 0-40°C tal como se define según la siguiente fórmula (1):

$$\alpha = 100 \times (T_c^\circ - T_c)/(100 - C) \quad (1)$$

en la que α indica una constante de depresión del punto de separación de fases (°C), T_c° indica un punto de cristalización (°C) de la resina termoplástica, T_c indica un punto de separación de fases sólido-líquido inducida térmicamente (°C) de dicha composición, y C indica una concentración (% en peso) de la resina termoplástica en la composición, en la T_c se determina mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

10. Método, según la reivindicación 9, en el que el enfriamiento y la solidificación del fundido se realiza dejando que el fundido entre en contacto con agua.

11. Método, según la reivindicación 9 ó 10, que comprende además la etapa de tratamiento térmico.

ES 2 267 574 T3

12. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, que comprende además la etapa de tratamiento de hidrofilización.

5 13. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el plastificante es ftalato de dicitohexilo o ftalato de diamilo.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG.1

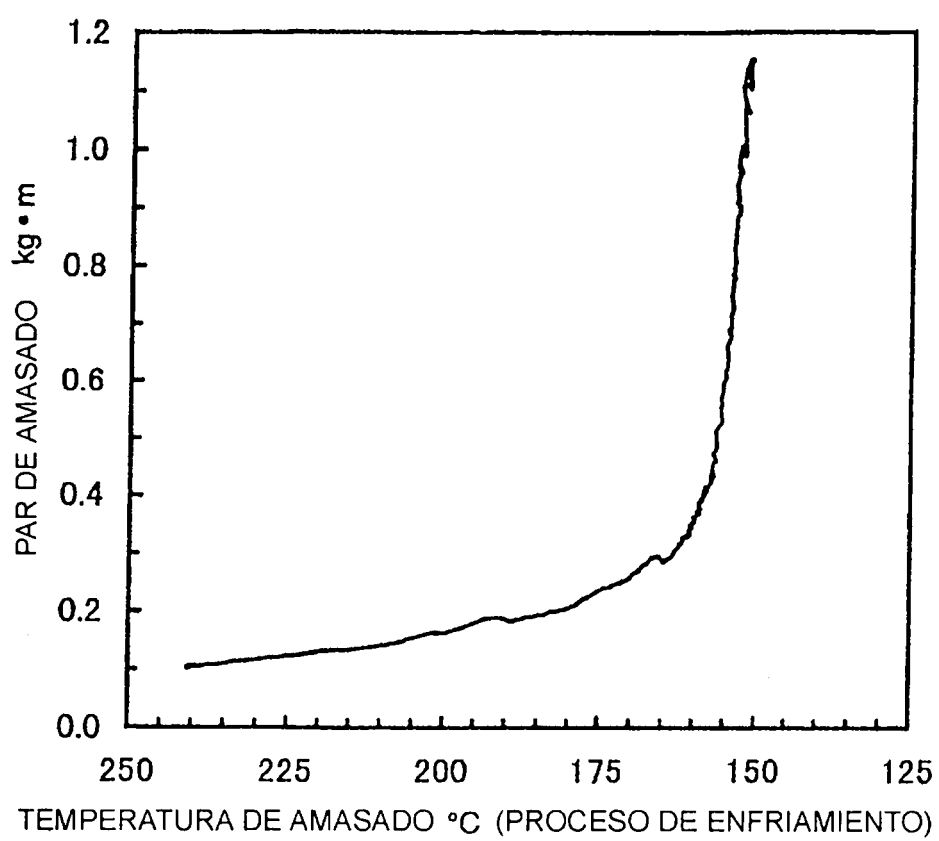


FIG.2



FIG.3

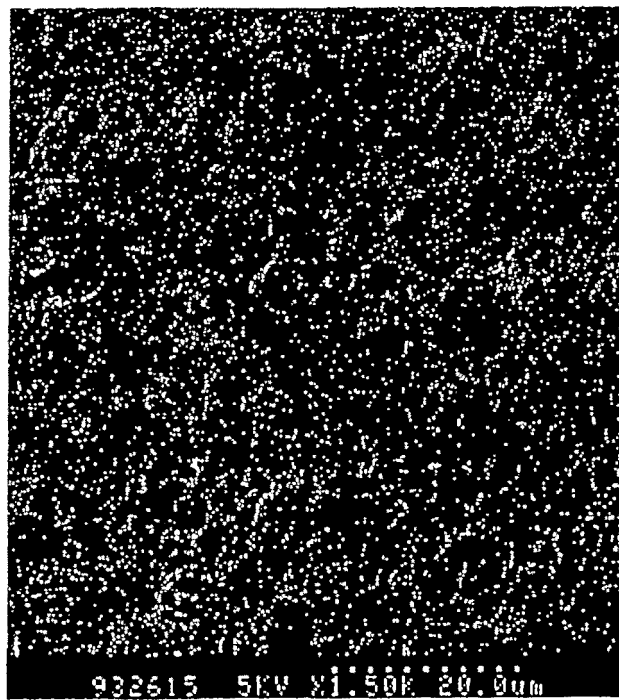


FIG.4

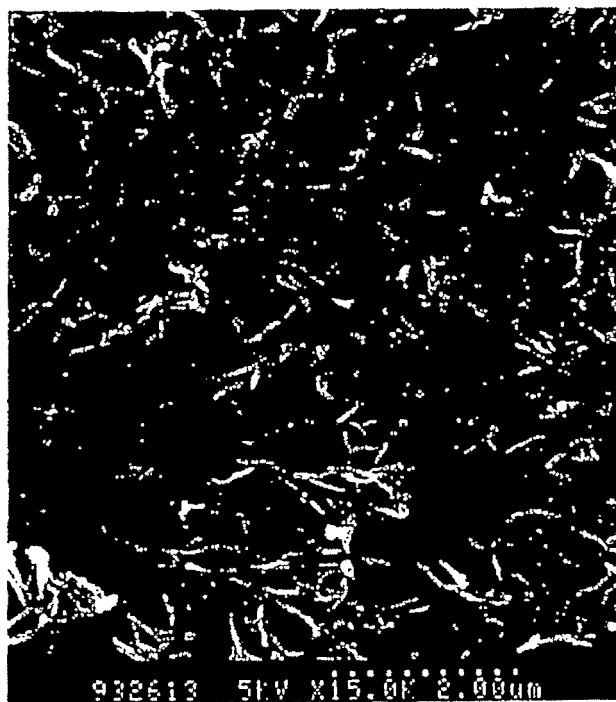


FIG.5

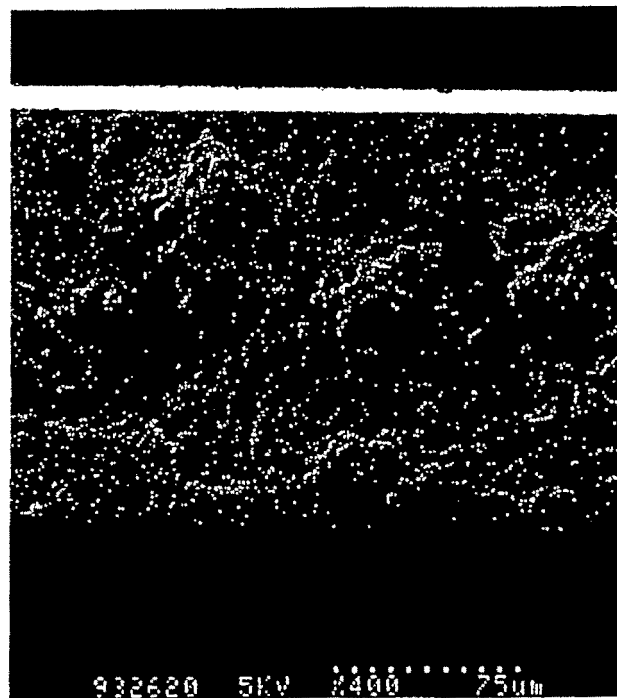


FIG.6

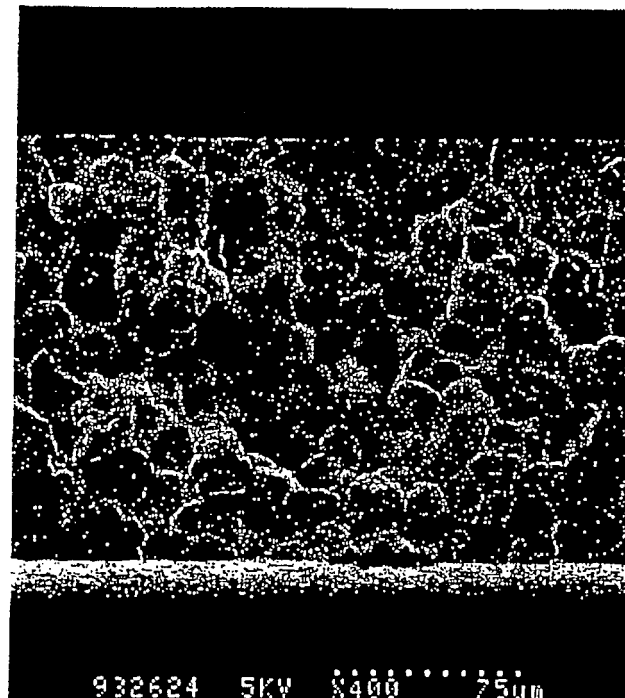


FIG.7

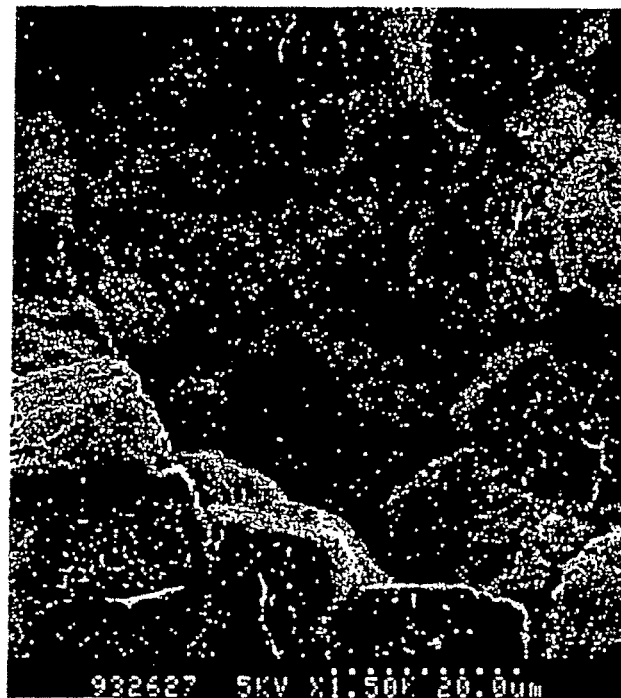


FIG.8

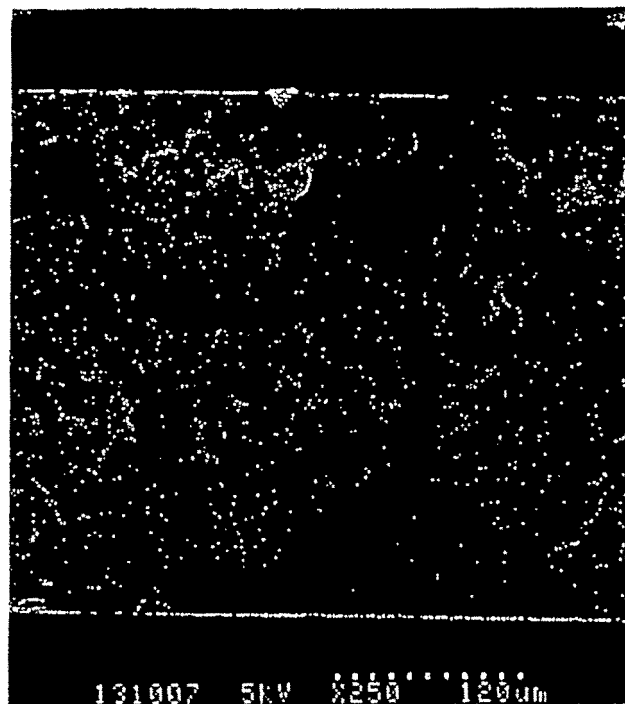


FIG.9

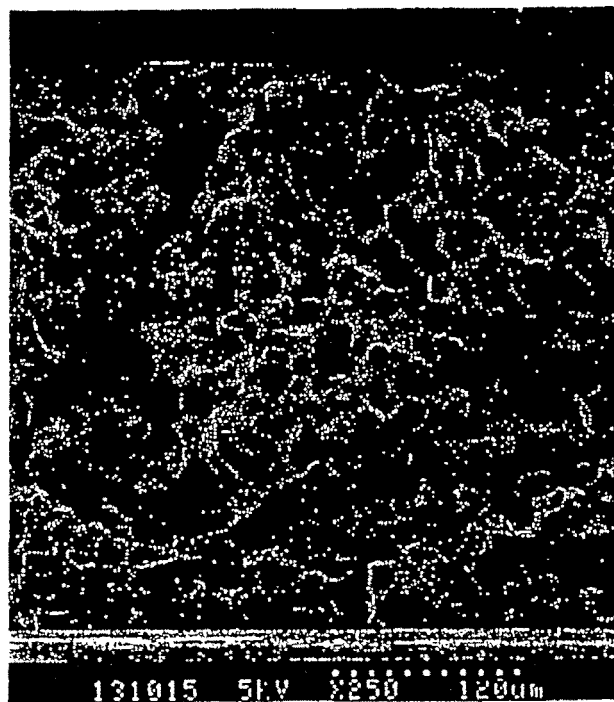


FIG.10

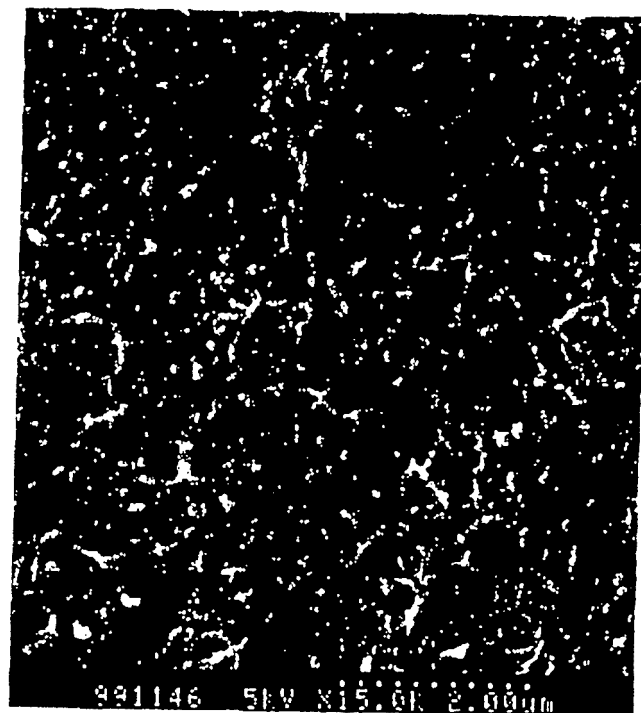


FIG.11

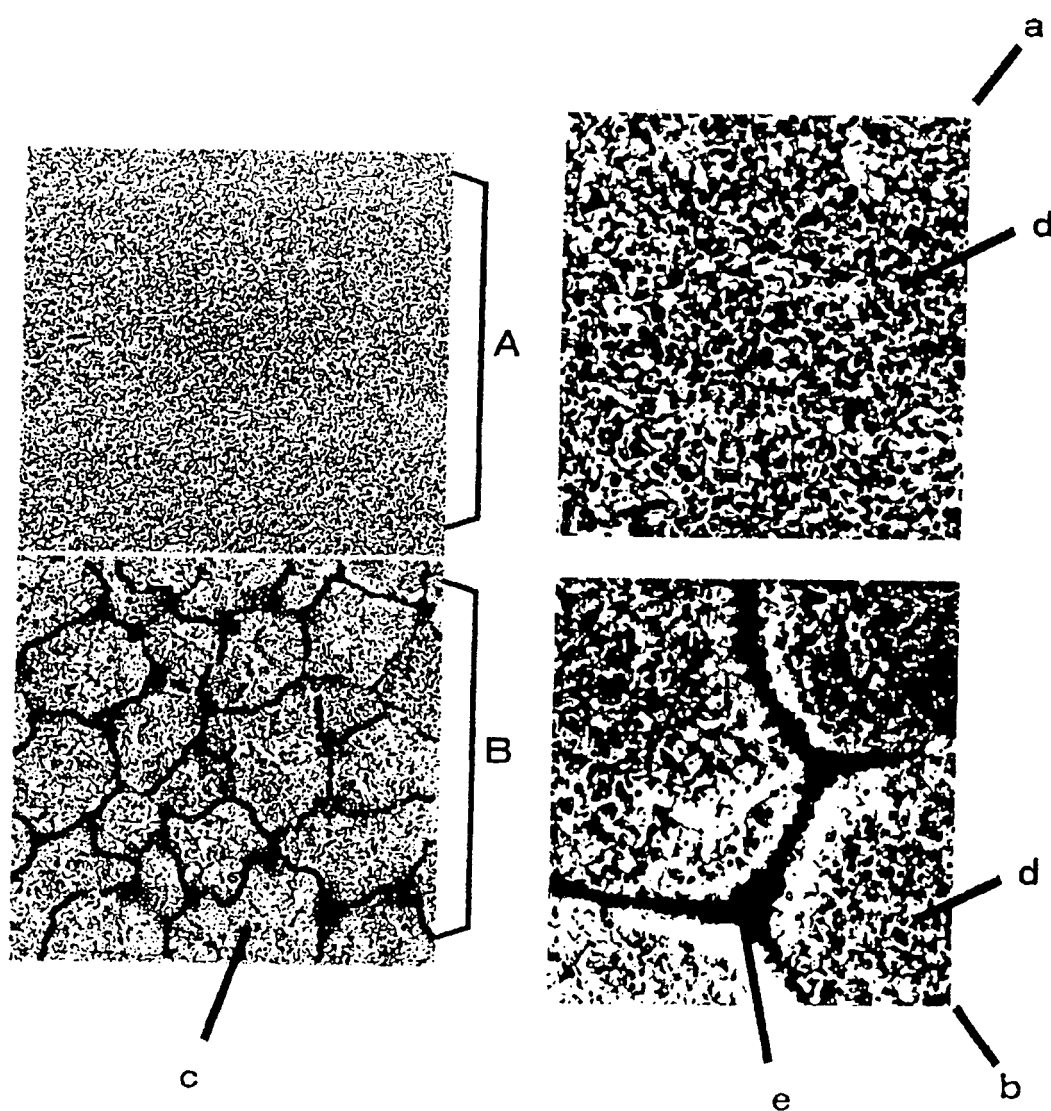


FIG.12

