



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 874**

51 Int. Cl.:  
**C08L 71/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08787530 .8**

96 Fecha de presentación : **27.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2190924**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2010**

54 Título: **Mezclas de poliariléteres ramificados y polímeros hidrófilos.**

30 Prioridad: **06.09.2007 EP 07017463**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.10.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**  
**National University of Singapore**

72 Inventor/es: **Weber, Martin;**  
**Maletzko, Christian;**  
**Yang, Qian y**  
**Chung, Tai-Shung**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 366 874 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Mezclas de poliariléteres ramificados y polímeros hidrófilos

La presente invención se refiere a mezclas de polímeros que contienen los componentes

(a) de un 40 a un 95 % en peso de al menos un copolímero de poliariléter constituido por

5 (a1) de un 50 a un 99,9 % en peso de componentes de la fórmula general I



con los siguientes significados

t, q: independientemente entre sí 0, 1, 2 o 3,

10 Q, T, Y: independientemente entre sí, en cada caso un enlace químico o grupo seleccionado a partir de -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, S=O, C=O, -N=N-, -R<sup>a</sup>C=CR<sup>b</sup>-, -CR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>-, representando R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup>, independientemente entre sí, en cada caso, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, y representando R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup>, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono o arilo con 6 a 18 átomos de carbono, siendo al menos uno de Q, T e Y diferente a -O-, y representando al menos uno de Q, T e Y -SO<sub>2</sub>-, y

15 Ar, Ar<sup>1</sup>: independientemente entre sí grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono, y

de un 0 a un 40 % en peso de otros componentes II seleccionados a partir de segmentos de uno o varios polímeros termoplásticos, y

(a2) de un 0,1 a un 10 % en peso de al menos un reticulante V, que presenta al menos tres funcionalidades hidroxilo,

20 presentándose al menos el reticulante V en el componente (a) en forma transformada, y resultando la suma de % en peso de (a1) y (a2) un 100 % en peso, y

(b) de un 5 a un 60 % en peso de al menos un polímero hidrófilo seleccionado a partir de polivinilpirrolidona, copolímeros de polivinilpirrolidona, polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, derivados de celulosa hidrosolubles, poliamida, acetato de polivinilo y alcohol polivinílico,

25 dando por resultado la suma de % en peso de componentes (a) y (b) un 100 % en peso.

La presente invención se refiere además a combinaciones de los componentes (a) y (b) citados anteriormente que se presentan separadas para la aplicación conjunta. La invención se refiere también a membranas de polímero que contienen las mezclas de polímeros citadas anteriormente, así como a un procedimiento para su obtención, y al empleo de membranas de polímero para la obtención de filtros de diálisis. La presente invención se refiere además a

30 filtros de diálisis, que contienen las membranas de fibras huecas citadas anteriormente.

Poliariléteres pertenecen al grupo de termoplásticos de alto rendimiento, y encuentran empleo en aplicaciones sometidas a esfuerzo elevado debido a su elevada estabilidad dimensional al calor y frente a productos químicos, véase G. Blinne, M. Knoll, D. Müller, K. Schlichting, *Kunststoffe* 75, 219 (1985), E. M. Koch, H. M. Walter, *Kunststoffe* 80, 1146 (1990) y D. Döring, *Kunststoffe* 80, 1149 (1990).

35 Para ampliar el presente espectro de propiedades de poliariléteres se desarrollaron poliariléteres ramificados. De este modo, la solicitud de patente alemana sin examinar DE-A 2305413 da a conocer poliariletersulfonas ramificadas, que presentan, frente a las poliariletersulfonas lineales, una propensión más reducida frente a corrosión debida a grietas por tensión, una estabilidad mejorada frente a resinas de poliéster insaturadas, así como una inflamabilidad reducida.

Un artículo sobre la síntesis y caracterización de poliariléteres ramificados aparecido en Macromolecular Symposia 2003, 199, 243-252, da a conocer que el empleo de polietersulfonas ramificadas mejora en general la fluidez de polietersulfonas, pero reduce propiedades mecánicas, como por ejemplo la tenacidad.

Debido a la buena estabilidad a la hidrólisis, basada en la hidrofilia reducida, desde hace años se emplean poliariléteres lineales como materiales de membrana. De este modo, por ejemplo S. Savariar et al., Desalination 144 (2002) 15 a 20, describen el empleo de polisulfona para la obtención de membranas de diálisis. Ya que la polisulfona absorbe relativamente poco agua, en la obtención de tales membranas de diálisis se emplea habitualmente un polímero hidrófilo, como por ejemplo polivinilpirrolidona (PVP) como aditivo.

La DE-A 10 2005 001 599 describe copolímeros de poliariléter funcionalizados, ramificados, que contienen unidades sulfonadas y no sulfonadas. La obtención de copolímeros de poliariléter sulfonados se efectúa a través de una sulfonación a partir de los correspondientes copolímeros de poliariléter ramificados. La publicación menciona el empleo de copolímeros sulfonados para la obtención de membranas. Además se mencionan mezclas de polímeros constituidas por los copolímeros de poliariléter sulfonados citados anteriormente y numerosos componentes de mezcla, enumerándose entre otros polivinilpirrolidona. No obstante, la DE-A 10 2005 001 599 no da a conocer mezclas de poliariléteres no sulfonados ramificados, ni explica detalladamente los requisitos especiales en el caso de empleo para la obtención de membranas de fibras huecas.

La obtención de membranas de fibras huecas para módulos de diálisis plantea requisitos especiales en un material polímero. En este caso se deben citar en especial el rendimiento de separación y el límite de disgregación respecto al peso molecular, y con ello la capacidad de separar por filtración determinadas toxinas en la diálisis, así como una estabilidad elevada bajo las condiciones de esterilización, y una elevada estabilidad de propiedades de membrana durante un intervalo de tiempo largo.

A modo de ejemplo, la EP 0509663 B2 describe módulos de diálisis con membranas de fibras huecas de permeabilidad selectiva, a base de una mezcla de polietersulfona, y un polímero hidrófilo, como por ejemplo polivinilpirrolidona o polietilenglicol. La EP 0615778 A1 da a conocer un procedimiento para la obtención de membranas hidrófilas bajo empleo de polímeros hidrófobos, como polietersulfonas, y polímeros hidrófilos, bajo empleo de polivinilpirrolidona.

No obstante, las propiedades mecánicas en el empleo permanente, la elaborabilidad en la obtención y el rendimiento de separación, en especial el límite de disgregación (definido como peso molecular, por encima del cual se efectúa su separación), no son satisfactorios en todos los casos en los materiales empleados en membranas de diálisis conocidas.

Es tarea de la presente invención poner a disposición mezclas de polímeros que presenten un límite de disgregación reducido frente a las mezclas de polímeros conocidas, empleadas en membranas de diálisis. Además aumentará la temperatura de transición vítrea de la mezcla de polímeros. Simultáneamente, la estabilidad bajo las condiciones de esterilización, así como la estabilidad mecánica en el caso de empleo permanente, serán suficientemente satisfactorias. Además se mejorará la elaborabilidad de la mezcla de polímeros en la obtención en el procedimiento de hilatura en húmedo. Otra tarea consistía en poner a disposición un procedimiento para la obtención de membranas de polímero, en especial de membranas de fibras huecas para filtros de diálisis, bajo empleo de las mezclas de polímeros citadas anteriormente.

Los problemas citados anteriormente se solucionan mediante las mezclas de polímeros según la invención y el procedimiento según la invención.

Componente (a)

Según la invención, la mezcla de polímeros contiene como componentes

(a) de un 40 a un 95 % en peso de al menos un copolímero de poliariléter constituido por

(a1) de un 50 a un 99,9 % en peso de componentes de la fórmula general I



45

con los siguientes significados

t, q: independientemente entre sí 0, 1, 2 o 3,

Q, T, Y: independientemente entre sí, en cada caso un enlace químico o grupo seleccionado a partir de -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, S=O, C=O, -N=N-, -R<sup>a</sup>C=CR<sup>b</sup>, -CR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, representando R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup>, independientemente entre sí, en cada caso, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, y representando R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup>, independientemente entre sí, en cada caso un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono o arilo con 6 a 18 átomos de carbono, pudiendo estar substituidos R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup>, si representan un grupo alquilo, alcoxi o arilo, independientemente entre sí con átomos de flúor y/o cloro, o formando formar R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup> un grupo cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono junto con el átomo de C al que están unidos, que puede estar substituido con uno o varios grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, siendo al menos uno de Q, T e Y diferente a -O-, y representando al menos uno de Q, T e Y -SO<sub>2</sub>-, y

Ar, Ar<sup>1</sup>: independientemente entre sí grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono, pudiendo estar substituido el mismo con grupos alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, arilo con 6 a 18 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, o átomos de halógeno, y

de un 0 a un 40 % en peso de otros componentes II seleccionados a partir de segmentos de uno o varios polímeros termoplásticos, y

(a2) de un 0,1 a un 10 % en peso de al menos un reticulante V, que presenta al menos tres funcionalidades hidroxiladas, presentándose al menos el reticulante V en el componente (a) en forma transformada, y resultando la suma de % en peso de (a1) y (a2) un 100 % en peso.

Por consiguiente, de modo independiente entre sí, Q, T e Y pueden formar respectivamente un enlace químico o ser uno de los átomos o grupos citados anteriormente, debiéndose entender por enlace químico que en este caso el grupo adyacente a la izquierda y el grupo adyacente a la derecha se presentan unidos directamente entre sí a través de un enlace químico. Según la invención, al menos un elemento del grupo constituido por Q, T e Y es diferente a -O-, y al menos un elemento del grupo constituido por Q, T e Y corresponde a -SO<sub>2</sub>-. En una forma de ejecución preferente, Q, T e Y significan -O- o -SO<sub>2</sub>- de modo independiente entre sí.

Grupos alquilo con 1 a 12 átomos de carbono preferentes comprenden grupos alquilo lineales y ramificados, saturados, con 1 a 12 átomos de carbono. En especial se pueden citar los siguientes restos: resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, 2- o 3-metilpentilo, y restos de cadena más larga, como heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, laurilo no ramificado, y los análogos ramificados una o varias veces.

En tanto Ar y/o Ar<sup>1</sup> esté substituido con grupos alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, como restos alquilo en los grupos alcoxi entran en consideración en especial los grupos alquilo con 1 a 12 átomos de carbono definidos anteriormente. Restos cicloalquilo apropiados comprenden en especial restos cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, como por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclopentiletilo, -propilo, -butilo, -pentilo, -hexilo, ciclohexilmetilo, -dimetilo, -trimetilo.

Como grupos arileno con 6 a 18 átomos de carbono Ar y Ar<sup>1</sup> entran en consideración en especial grupos fenileno, en especial 1,2-, 1,3- y 1,4-fenileno, grupos naftileno, en especial 1,6-, 1,7-, 2,6- y 2,7-naftileno, así como los grupos puente derivados de antraceno, fenantreno y naftaceno. Ar<sup>1</sup> significa preferentemente arileno con 6 a 12 átomos de carbono no substituido, es decir, fenileno, en especial 1,2-, 1,3- o 1,4-fenileno, o naftileno.

Para la obtención de copolímeros de poliariéter según la invención se emplean como monómeros los correspondientes compuestos de dihidroxilados, o bien dihalogenados, preferentemente los compuestos de cloro o flúor. A modo de ejemplo se cita la reacción de diclorodifenilsulfona con dihidroxidifenilsulfona, e hidroquinona en las correspondientes proporciones cuantitativas, en una reacción de policondensación con liberación simultánea de cloruro de hidrógeno.

La proporción molar de monómeros con funcionalidades hidroxiladas respecto a monómeros con funcionalidades halógeno se sitúa en 0,9 a 1,1 hasta 1,1 a 0,9, preferentemente en 0,95 a 1,05 hasta 1,05 a 0,95, de modo especialmente preferente en 1 a 1. Si se presentan diferentes monómeros con funcionalidades hidroxiladas o con funcionalidades halógeno, en cada caso se consideran las cantidades molares en suma.

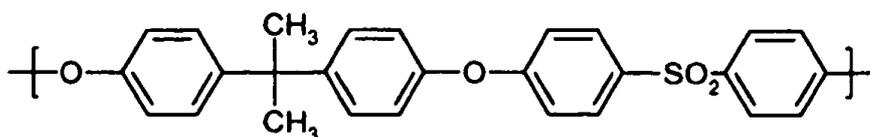
Es especialmente preferente la reacción de monómeros en disolventes apróticos polares en presencia de carbonato alcalino anhidro, en especial carbonato sódico, potásico, de calcio, o mezclas de los mismos, siendo muy especialmente preferente carbonato potásico, en especial carbonato potásico con un tamaño de partícula medio promedio en volumen de menos de 100 micrómetros, determinado con un aparato de medida de tamaño de partícula

en una suspensión en N-metilpirrolidona. Una combinación especialmente preferente es N-metilpirrolidona como disolvente y carbonato potásico como base.

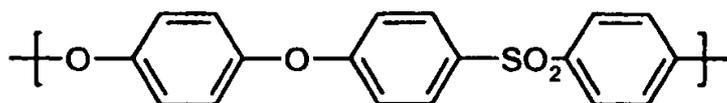
La reacción de monómeros apropiados se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 250°C, preferentemente 100 a 220°C. La reacción se lleva a cabo durante 2 a 12 h, preferentemente 3 a 8 h. Una vez concluida la reacción de policondensación se puede añadir a la mezcla de reacción un halogenuro de alquilo o arilo monofuncional, a modo de ejemplo cloruro, bromuro o yoduro de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente cloruro de metilo o cloruro, bromuro o yoduro de bencilo, o mezclas de los mismos. Estos compuestos reaccionan con los grupos hidroxilo en los extremos de macromoléculas, y por consiguiente forman los fragmentos iniciales, o bien terminales, de macromoléculas.

- 10 La reacción en la fusión es igualmente preferente. La policondensación en la fusión se lleva a cabo a una temperatura de 140 a 290°C, preferentemente 150 a 280°C.

Componentes presentes preferentemente en los poliariléteres según la invención son aquellos que contienen al menos una de las siguientes unidades estructurales recurrentes la a lo:

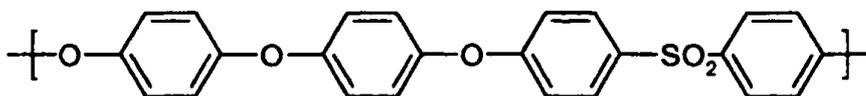


Ia

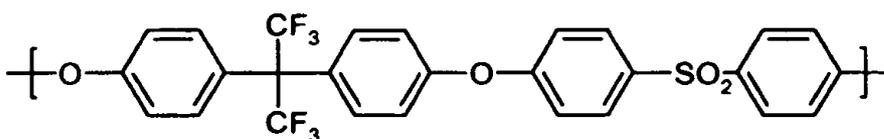


Ib

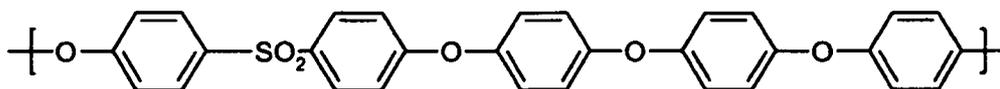
15



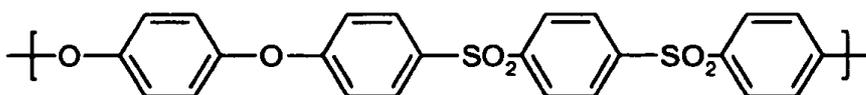
Ic



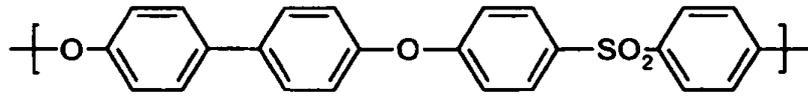
Id



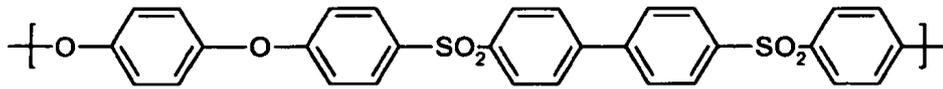
Ie



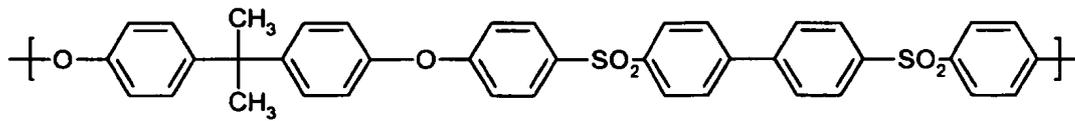
If



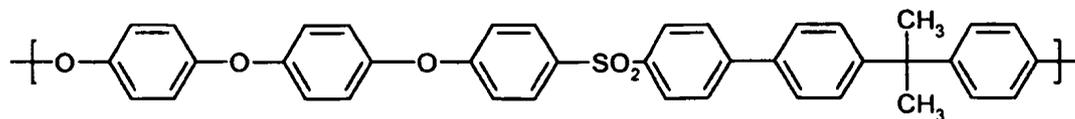
lg



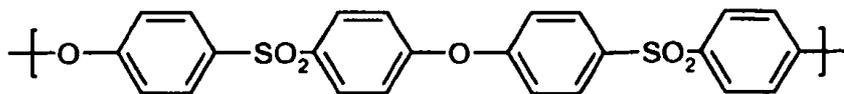
lh



li

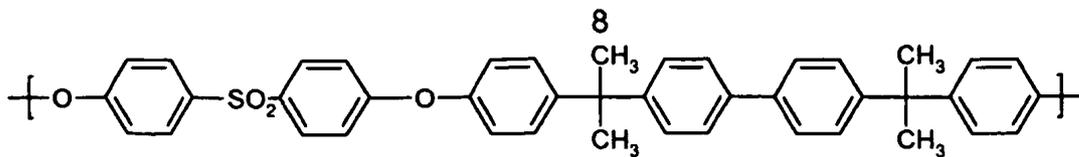


lj

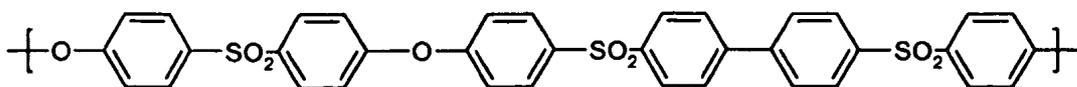


lk

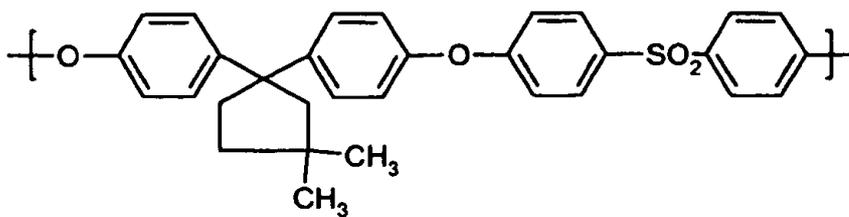
5



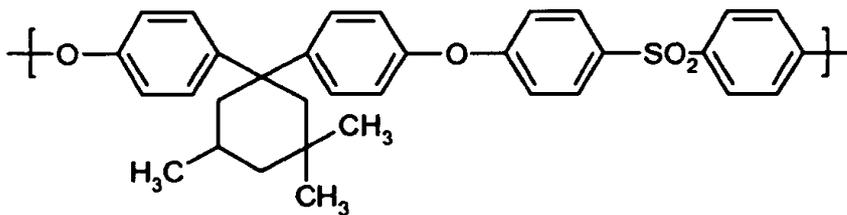
ll



lm



ln



10

Adicionalmente a los componentes la a lo presentes preferentemente son también preferentes aquellos componentes en los que una o varias unidades 1,4-dihidroxifenilo están substituidas por unidades resorcina o dihidroxinaftalina.

- 5 Según la invención, el componente (a1) puede contener, además de componentes de la fórmula general I, también un 0 a un 40 % en peso de otros componentes II, que son seleccionados a partir de segmentos de uno o varios polímeros termoplásticos.

10 En el caso del componente (a1) se puede tratar tanto de copolímeros, como también de copolímeros en bloques, en los que se presentan segmentos poliariléter y segmentos de otros polímeros termoplásticos. Los pesos moleculares (media numérica) de bloques, o bien de brazos de injerto en los copolímeros, ascienden generalmente a 1000 hasta 30000 g/mol. Como componentes II son preferentes segmentos de poliamidas, poliésteres, policarbonatos aromáticos, poliéstercarbonatos, polisiloxanos, poliimididas o polieterimididas. Los bloques de diferente estructura pueden presentar disposición alternante o estadística.

15 No obstante, en una primera forma preferente de ejecución, el componente (a) está constituido por un 90 a un 99,9 % en peso de componentes de la fórmula general (I), y de un 0,1 a un 10 % en peso de componente (a2), es decir, el componente (a1) no contiene otros componentes II.

20 En otra forma de ejecución preferente, el copolímero de poliariléter del componente (a) está constituido por componentes de la fórmula general (I) y por otros componentes II, así como por el componente (a2). En tanto el componente (a1), además de componentes de la fórmula general I, contenga otros componentes II a base de polímeros termoplásticos, el componente (a1) está constituido preferentemente por un 50 a un 89,9 % en peso, en especial un 50 a un 79,9 % en peso de componentes de la fórmula general I, y un 10 a un 40 % en peso, en especial de un 10 a un 30 % en peso de componentes II.

25 En una forma de ejecución preferente, Ar es derivado de una sustancia aromática rica en electrones, fácilmente atacable por vía electrófila, preferentemente seleccionada a partir del grupo constituido por hidroquinona, resorcina, dihidroxinaftalina, en especial 2,7-dihidroxinaftalina y 4,4'-bisfenol.

Según la invención, el componente (a), además del componente (a1), puede estar constituido por (a2) un 0,1 a un 10 % en peso de al menos un reticulante V, que presenta al menos tres funcionalidades hidroxilo, y en el polímero se presenta en forma transformada.

30 La ramificación de las cadenas principales de copolímero se consigue según la invención conteniendo el componente (a) como componente adicional (a2), adicionalmente al componente (a1) descrito anteriormente, un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 7,5 % en peso, de modo especialmente preferente un 1,0 a un 6,0 % en peso, de modo muy especialmente preferente de un 1,5 a un 2,5 % en peso, referido respectivamente al peso total de componente (a), de al menos un reticulante V en forma no transformada, presentando el reticulante V al menos 3 funcionalidades hidroxilo.

35 Por consiguiente, los reticulantes V se presentan en el componente (a) en forma polímera, es decir, se presentan como componente del copolímero de poliariléter mediante reacción de los grupos hidroxilo como componente del copolímero de poliariléter. Mediante la hidroxifuncionalidad de al menos tres, los copolímeros de poliariléter del componente (a) están ramificados.

40 Ya que el reticulante V en el polímero se presenta en forma ramificada, el reticulante V en forma transformada se deriva de compuestos con al menos tres funcionalidades hidroxilo. Por lo tanto, el reticulante V en forma transformada caracteriza puntos de reticulación en el polímero, que están unidos con cadenas de polímero a través de al menos tres átomos de oxígeno. Por consiguiente, en otra forma de ejecución se puede emplear como compuesto de partida un compuesto V' análogo, que contiene al menos tres grupos reactivos frente a grupos hidroxilo, en especial F o Cl, en lugar de al menos tres funcionalidades hidroxilo.

Estos reticulantes V se añaden en la policondensación para la obtención de copolímeros de poliariéter, y se incorporan en la cadena principal de polímero como los dihidroxicompuestos. Presentando el reticulante V al menos otra función hidroxilo, mediante condensación de un monómero apropiado con al menos ésta función hidroxilo se llega al menos a una ramificación de la cadena principal de polímero. Los reticulantes V empleables según la invención pueden presentar también cuatro funcionalidades hidroxilo en forma monómera, de modo que tras incorporación en la cadena principal de polímero se dispone aún de dos funciones hidroxilo para una ramificación de la cadena principal.

El grado de ramificación de los copolímeros de poliariéter del componente (a) según la invención se puede ajustar mediante la cantidad de reticulante V en forma monómera que presenta al menos tres funciones hidroxilo, y mediante el número de funciones hidroxilo presentes, preferentemente de tres a cinco.

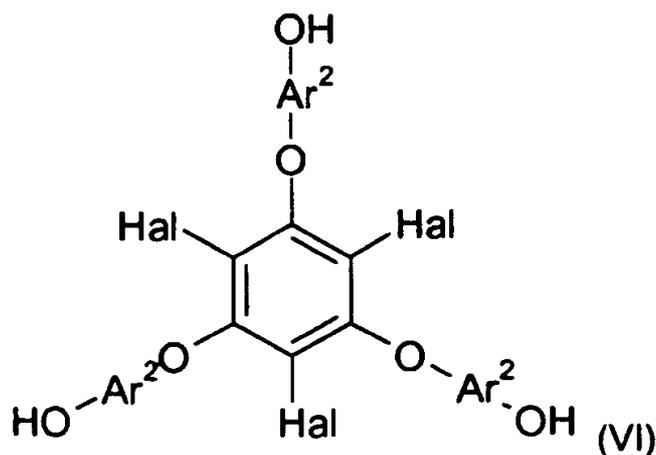
Los reticulantes V son preferentemente compuestos aromáticos o parcialmente aromáticos. Reticulantes V preferentes presentan al menos tres grupos hidroxilo enlazados a anillos aromáticos, es decir, presentan al menos tres grupos hidroxilo fenólicos.

Como reticulante V en forma monómera cítense en especial:

floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-2-hepteno (= isopropenilfenol trímero), 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano (= isopropenilfenol primario hidrogenado), 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano y -propano, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 1,4-bis-[(4',4''-dihidroxitrifetil)-metil]-benceno y 2,2-bis-[4,4'-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano.

Como reticulante V son especialmente preferentes aquellos fenoles trivalentes o de valencia superior, que son obtenibles mediante reacción de monofenoles p-alquilsustituidos en posiciones o no substituidas con formaldehído o compuestos que proporcionan formaldehído, como por ejemplo el trifenol de p-cresol y formaldehído, el 2,6-bis-(2'-hidroxil-5'-metil-bencil)-4-metil-fenol. Además entran en consideración 2,6-bis-(2'-hidroxil-5'-isopropilbencil)-4-isopropenil-fenol y bis-[2-hidroxil-3-(2'-hidroxil-5'-metilbencil-5-metil-fenil)-metano como reticulante V.

Como fenoles con al menos tres funcionalidades hidroxilo entran en consideración además aquellos que presentan átomos de halógeno adicionalmente a los grupos hidroxilo fenólicos, por ejemplo los trihidroxiariléteres halogenados de la fórmula (VI)

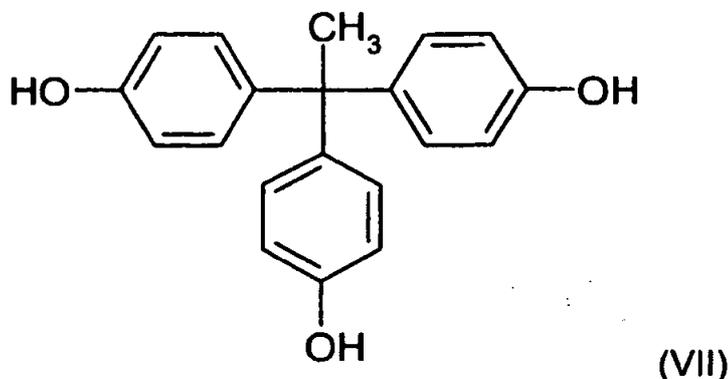


donde  $Ar^2$  significa un resto aromático divalente de uno o más núcleos, y Hal significa cloro o bromo. Son ejemplos de tales compuestos:

1,3,5-tri-(4-hidroxil-fenoxi)-2,4,6-triclorobenceno,  
 1,3,5-tris-[4-(4-hidroxil-fenil-isopropil)-fenoxi]-2,4,6-triclorobenceno,  
 1,3,5-tris-[4-(4-hidroxil)-bifenoxi]-2,4,6-triclorobenceno,  
 1,3,5-tris-[4-(4-hidroxil-fenilsulfonil)-fenoxi]-2,4,6-triclorobenceno, y  
 1,3,5-tris-[4-(4-hidroxil-fenil-isopropil)-fenoxi]-2,4,6-tribromobenceno.

La obtención de estos compuestos se describe en la solicitud de patente alemana sin examinar 1 768 620.

En una forma de ejecución especialmente preferente, el reticulante V es seleccionado a partir de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (VII)



5 y compuestos derivados de (VII). El reticulante V es seleccionado a partir de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano.

La purificación de copolímeros de poliariléter se efectúa según métodos conocidos por el especialista, a modo de ejemplo recristalización o lavado con disolventes apropiados, en los que los copolímeros de poliariléter según la invención son preferentemente insolubles en su mayor parte.

10 Los copolímeros de poliariléter de la presente invención presentan preferentemente pesos moleculares promedio en peso Mw de 10000 a 150000 g/mol, en especial de 15000 a 120000 g/mol, de modo especialmente preferente de 18000 a 100000 g/mol.

Los copolímeros de poliariléter de la presente invención presentan preferentemente índices de viscosidad, medidos en disolución al 1 % en N-metilpirrolidona a 25°C, de 30 a 200 ml/g, en especial de 35 a 190 ml/g, de modo especialmente preferente de 40 a 180 ml/g.

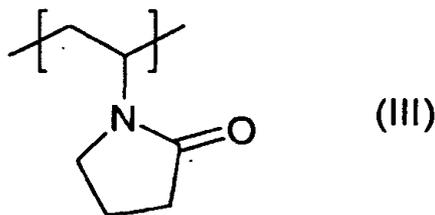
15 Componente (b)

20 Según la invención, el componente (b) contiene de un 5 a un 60 % en peso de al menos un polímero hidrófilo seleccionado a partir de polivinilpirrolidona, copolímeros de polivinilpirrolidona, polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, derivados de celulosa hidrosolubles, poliamida, acetato de polivinilo y alcohol polivinílico. Los polímeros del componente (b) son preferentemente hidrosolubles o se hinchan por medio de agua.

Se entiende por polivinilpirrolidona el homopolímero de N-vinilpirrolidona. En el ámbito de la presente invención, copolímeros de polivinilpirrolidona comprenden copolímeros de N-vinilpirrolidona con uno o varios comonómeros. La mezcla de polímeros contiene preferentemente como componente (b) un 5 a un 60 % en peso de al menos un polímero seleccionado a partir de polivinilpirrolidona y copolímeros de polivinilpirrolidona.

25 Los copolímeros de vinilpirrolidona presentan preferentemente una fracción de vinilpirrolidona de al menos un 20 % en peso, referido al peso total del copolímero de vinilpirrolidona. Como comonómeros entran en consideración todos los monómeros copolimerizables a través de radicales con N-vinilpirrolidona.

Preferentemente, al menos el copolímero de polivinilpirrolidona está constituido por (b1) un 30 a un 100 % en peso, en especial de un 50 a un 100 % en peso de un componente monómero según la fórmula (III)



y (b2) un 0 a un 70 % en peso, en especial un 0 a un 50 % en peso de otros componentes monómeros, dando por resultado la suma de % en peso de componentes (b1) y (b2) un 100 % en peso. Un copolímero de polivinilpirrolidona con un 100 % en peso de componentes monómeros (III) corresponde a polivinilpirrolidona.

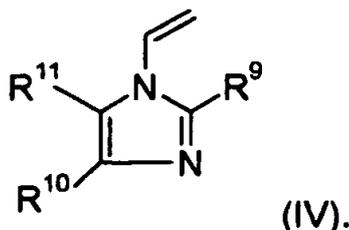
- 5 En tanto se empleen comonómeros (b2), el número de comonómeros en el copolímero de vinilpirrolidona se sitúa preferentemente en 1 a 4, en especial de 1 a 2.

Comonómeros apropiados son, a modo de ejemplo (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida y N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida.

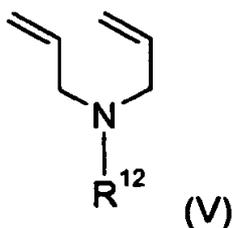
- 10 Comonómeros empleables igualmente son ácidos acrílicos sustituidos, así como sales, ésteres y amidas de los mismos, estando los substituyentes en los átomos de carbono en posición dos o tres de ácido acrílico, y siendo seleccionados independientemente entre sí a partir del grupo constituido por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, CN y COOH, en el caso citado en último lugar en especial ácido metacrílico, ácido etacrílico y ácido 3-cianoacrílico.

- 15 Otros comonómeros apropiados son ésteres alquílicos de halogenuros de vinilo o alilo lineales con 1 a 40 átomos de carbono, ramificados con metilo con 3 a 40 átomos de carbono o carbocíclicos con 3 a 40 átomos de carbono, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de alilo, éteres vinílicos, preferentemente metil-, etil-, butil- o dodeciviniléter, vinilformamida, vinilmetilacetamida, vinilamina; vinilactamas diferentes a vinilpirrolidona, en especial vinilcaprolactama, compuestos heterocíclicos vinil- o alil-substituidos, preferentemente vinilpiridina, viniloxazolina y alilpiridina.

- 20 Además entran en consideración N-vinilimidazoles como comonómeros, donde R<sup>9</sup> a R<sup>11</sup>, independientemente entre sí, representan hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo:



Comonómeros que entran también en consideración son dialilaminas de la fórmula general



- 25 R<sup>12</sup> = alquilo con 1 a 24 átomos de carbono.

Comonómeros preferentes son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de iso-

butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de decilo, etacrilato de metilo, etacrilato de etilo, etacrilato de n-butilo, etacrilato de iso-butilo, etacrilato de t-butilo, etacrilato de 2-etilhexilo, etacrilato de decilo, (met)acrilato de estearilo, acrilato de 2,3-dihidroxiopropilo, metacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, etacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-metoxietilo, etacrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, etacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, monoacrilato de glicerilo, monometacrilato de glicerilo, (met)acrilatos de polialquilenglicol, ácidos sulfónicos insaturados, como por ejemplo ácido acrilamidopropanosulfónico; acrilamida, metacrilamida, etacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-butilacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-octilacrilamida, N-t-octilacrilamida, N-octadecilacrilamida, N-fenilacrilamida, N-metilmacrilamida, N-etilmacrilamida, N-isopropilmacrilamida, N-dodecilmacrilamida, 1-vinilimidazol, 1-vinil-2-metilvinilimidazol, (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminobutilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminobutilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminohexilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminooctilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminododecilo, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)butil]metacrilamida, N-[8-(dimetilamino)octil]metacrilamida, N-[12-(dimetilamino)dodecil]metacrilamida, N-[3-(dietilamino)propil]metacrilamida, N-[3-(dietilamino)propil]acrilamida, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico y sus semiésteres, ácido crotonico, ácido itacónico, cloruro de dialildimetilamonio, viniléter (por ejemplo: metil-, etil-, butil- o dodecilviniléter), vinilformamida, N-vinil-N-metilacetamida, vinilamina, metilvinilcetona, maleinimida, vinilpiridina, vinilimidazol, vinilfurano, estireno, sulfonato de estireno, alcohol alílico, y mezclas de los comonomeros citados anteriormente.

Como comonomeros son especialmente preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, anhídrido de ácido maleico, así como sus semiésteres, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, N-t-butilacrilamida, N-octilacrilamida, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilatos de hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilatos de hidroxipropilo, (met)acrilatos de alquilenglicol, estireno, ácidos sulfónicos insaturados, como por ejemplo ácido acrilamidopropanosulfónico, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, éteres vinílicos (por ejemplo: metil-, etil-, butil- o dodecilviniléter), vinilformamida, N-vinil-N-metilacetamida, vinilamina, 1-vinilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol, metacrilato de N,N-dimetilaminometilo y N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida; cloruro de 3-metil-1-vinilimidazol, metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazol, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N-isopropilmacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida cuaternizada con cloruro de metilo, vinilcaprolactama (VCAp), VI, cloruro de 1-vinil-3-metilimidazol (OVI), acetato de vinilo (VAc), (met)acrilamida, (met)acrilato de dimetilaminoetilo y dimetilaminoetil(met)acrilamida y sus análogos cuaternizados, cloruro de dialildimetilamonio, alcohol vinílico (mediante hidrólisis a partir de acetato de vinilo tras polimerización), vinilformamida (VFA), vinilamina (en especial mediante hidrólisis a partir de VFA tras polimerización), (met)acrilato de dimetilaminopropilo, dimetilaminopropil(met)acrilamida, ácido (met)acrílico, vinilpiperidona, N,N-dimetil(met)acrilamida, terc-butil(met)acrilamida, N-terc-octil(met)acrilamida, estearil(met)acrilamida, (met)acrilato de metilo, etilo, butilo, terc-butilo, (met)acrilato de 2,3-dihidroxiopropilo, N-isopropilacrilamida, propionato de vinilo, 1-vinil-2-metilimidazol, estireno, vinilpiridina, ésteres de ácido (met)acrílico, o bien éteres de alcohol alílico y de óxido de polietileno, o bien óxido de propileno, o bien poli(óxido de etileno-óxido de copropileno) con un total de 2 a 200 unidades EO, o bien PE, o bien unidades EO/PO con grupo metoxi o grupo hidroxilo en el extremo de la cadena, ácido maleico, ácido fumárico, metilviniléter, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, vinilactamas, viniloxazolininas, como viniloxazolina, vinilmetiloxazolina, viniltiloxazolina, ácido acrilamidopropanosulfónico y alcohol alílico, así como mezclas de los comonomeros citados anteriormente.

Como comonomeros son muy especialmente preferentes N-vinilactamas, como N-vinilcaprolactama (VCAp), N-vinilformamida, además de N-vinilimidazol (VI), cloruro de 1-vinil-3-metilimidazol (QVI), ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, además de (met)acrilamida, (met)acrilato de dimetilaminoetilo y dimetilaminoetil(met)acrilamida, y sus análogos cuaternizados, y cloruro de dialildimetilamonio, así como mezclas de los comonomeros citados anteriormente.

Copolímeros de vinilpirrolidona muy especialmente preferentes son finalmente copolímeros seleccionados a partir de

- copolímeros de N-vinilpirrolidona (VP) con acetato de vinilo con una proporción ponderal VP : VAc de 20 : 80 a 80 : 20, en especial de 30 : 70 a 70 : 30, preferentemente de 40 : 60 a 60 : 40, así como con valores de K de 10 a 100, preferentemente de 20 a 50;
- copolímeros de VP y VI, en especial con una proporción ponderal VP : VII de 40 : 60 a 60 : 40, copolímeros de VP y VCAp, en especial con una proporción ponderal de 40 : 60 a 60 : 40, y con valores de K de 10 a 100, preferentemente de 20 a 60;
- copolímeros de VP y cloruro de 1-vinil-3-metilimidazol (preferentemente obtenidos mediante cuaternización de 1-vinilimidazol con cloruro de metilo) con una proporción ponderal de VP/QVI de 20 : 80 a 99 : 1 preferentemente,

pudiendo presentar los copolímeros de VP y cloruro de 1-vinil-3-metilimidazolio pesos moleculares de 40000 a más de 1000000 Dalton.

Como componente (b) es extraordinariamente preferente polivinilpirrolidona.

5 El peso molecular promedio en peso del componente (b) asciende preferentemente a 100000 g/mol hasta 1000000 g/mol.

Según la invención también se estabilizan en especial disoluciones acuosas de homopolímeros de NVP con valores de K de 1 a 150, preferentemente K10 a K90, a modo de ejemplo K12, K15, K17, K25, K30, K60, K85, K90. Los valores de K indicados en la presente invención se determinan según Fikentscher, Cellulosechemie 13, (1932) 58.

10 La obtención de tales copolímeros de polivinilpirrolidona mediante polimerización a través de radicales se puede efectuar según procedimientos conocidos en sí.

La polimerización se puede efectuar, a modo de ejemplo, como polimerización en disolución en un disolvente apropiado, como agua, mezclas de agua y disolventes orgánicos, a modo de ejemplo etanol-agua, o mezclas de isopropanol-agua, o en disolventes puramente orgánicos, como etanol o isopropanol.

Procedimiento para la obtención de la mezcla de polímeros

15 La presente invención se refiere también a la obtención de mezclas de polímeros según la invención mediante mezclado de copolímeros de poliariléter en disolución con el o los polímeros adicionales, igualmente en disolución. A tal efecto se mezclan los copolímeros de poliariléter y los correspondientes polímeros mediante disolución en un medio común, siendo apropiados sobre todo disolventes dipolares apróticos, como DMF, DMAC, NMP, DMSO, sulfolano, N-metilcaprolactama, ureas o sus mezclas. Mediante eliminación del disolvente se obtiene la mezcla de polímeros mezclada íntimamente.

20

Por lo demás, también es posible aislar las correspondientes mezclas de polímeros mediante precipitación a partir de la disolución común. La elaboración adicional y la purificación de estas mezclas de polímeros se lleva a cabo según métodos conocidos por el especialista, a modo de ejemplo decantación, filtración o centrifugado, y en caso dado lavado y/o secado.

25 Procedimiento para la obtención de membranas

La obtención de membranas bajo empleo de las mezclas de polímeros según la invención se puede efectuar mediante aplicación de pasos o procedimientos conocidos en sí por el especialista.

Preferentemente se obtienen membranas que contienen las mezclas de polímeros según la invención mediante un procedimiento que comprende los siguientes pasos:

30 (i) obtención de una disolución de mezcla de polímeros según la invención que contiene los componentes (a) y (b) en un disolvente (C), y

(ii) separación de la mezcla de polímeros del disolvente (C) bajo formación de la membrana de polímero.

35 Por consiguiente, en el paso (i) se efectúa la obtención de una disolución de componentes (a) y (b) en un disolventes (C). Como disolventes entran en consideración aquellos en los que ambos componentes (a) y (b) son solubles, entendiéndose por soluble que se disuelve a temperatura ambiente al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 20 % en peso, en especial al menos un 50 % en peso, referido al peso total de la disolución en el disolvente (C). Disolventes apropiados son especialmente disolventes dipolares apróticos.

La disolución obtenida en el paso (i) se desgasifica preferentemente antes de la puesta en práctica del paso (ii). El especialista selecciona procedimientos habituales, conocidos generalmente, para la desgasificación de líquidos.

40 Disolventes preferentes son N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, acetona, acetaldehído. Son especialmente preferentes N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y dimetilformamida.

45 La disolución se puede efectuar en depósitos habituales, en especial en aquellos que prevén un dispositivo agitador, y preferentemente un dispositivo para el control de temperatura. La obtención de una disolución según el paso (i) del procedimiento según la invención se efectúa preferentemente bajo agitación. La disolución de componentes (a) y (b) se puede efectuar sucesiva o simultáneamente.

La duración del paso (i) puede variar en un intervalo amplio. La duración del paso (i) asciende preferentemente de 10 minutos a 48 horas, en especial de 10 minutos a 12 horas, de modo especialmente preferente de 15 minutos a 2 horas. El especialista selecciona la duración del paso (i) de modo que se obtenga una disolución homogénea de componentes (a) y (b) en el disolvente (C).

- 5 La puesta en práctica del paso (i) se efectúa preferentemente a temperatura elevada, en especial a 20°C hasta 120°C, preferentemente de 40°C a 100°C. El especialista selecciona la temperatura en especial en dependencia del disolvente (C).

La concentración preferente de componentes (a) y (b) en el disolvente (C) depende en especial de la naturaleza del paso (ii), y se explica a continuación.

- 10 A continuación, según el paso (ii) se efectúa la separación de la mezcla de polímeros del disolvente (C) bajo formación de la membrana de polímero.

- 15 En principio, la forma de la membrana de polímero puede variar, presentándose la membrana de polímero en especial en forma de una lámina, en forma de una capa sobre un soporte, o en forma de una fibra. En el ámbito de una forma de ejecución preferente, las membranas según la presente invención son membranas de fibras huecas, en especial membranas de fibras huecas para aplicaciones de diálisis.

En tanto por medio del procedimiento según la invención se obtengan membranas de fibras huecas, el paso (ii) se lleva a cabo preferentemente por medio de hilatura en húmedo, es decir, la disolución obtenida en el paso (i) se hila en húmedo en el paso (ii) para dar una fibra. En tanto en el paso (ii) se aplique un procedimiento de hilatura en húmedo, es especialmente preferente un procedimiento de hilatura en húmedo con tobera de secado.

- 20 En el ámbito de la presente invención se entiende por procedimiento de hilatura en húmedo con tobera de secado que el paso (ii) comprende los siguientes pasos:

(ii-a) extrusión de la disolución del paso (i) a partir de una tobera en una atmósfera gaseosa, en especial aire, opcionalmente en presencia de un líquido KERN; y

- 25 (ii-b) introducción de las fibras extruídas en el paso (ii-a) en al menos un baño de coagulación que comprende respectivamente un depósito y un líquido de coagulación.

- 30 En este caso se emplea habitualmente una tobera especial con núcleo, a través de la cual se barre preferentemente el líquido KERN durante la hilatura. En el ámbito de la presente invención se entiende por líquido KERN un líquido que entra en contacto con la disolución de polímero en el núcleo de la tobera de hilatura. El líquido KERN posee propiedades coagulantes, y sirve para la estabilización del núcleo de la fibra hueca durante el procedimiento de hilatura en húmedo.

La distancia entre tobera y disolución de coagulación se denomina zona de secado, y asciende preferentemente de 0,1 a 100 cm, en especial de 0,5 a 50 cm, preferentemente de 1 a 30 cm.

- 35 Se influye sobre la estructura de poros en la fibra hueca mediante al menos un líquido de coagulación, en el que el componente (a) y/o el componente (b) preferentemente no es soluble, o no es soluble por completo. Al menos el líquido de coagulación ocasiona una precipitación al menos parcial del polímero a hilar en el baño de coagulación en forma de una fibra.

Como líquidos de coagulación y como líquidos KERN entran en consideración preferentemente líquidos que son completamente miscibles con el disolvente (C) bajo la condición de que el componente (a) no sea soluble, o sea parcialmente soluble en el líquido de coagulación.

- 40 El especialista selecciona líquidos KERN y de coagulación en relación al disolvente (C), de modo que los líquidos son miscibles por una parte, y por otra parte son separables a continuación de la hilatura, es decir, son recuperables en forma pura, siendo preferente una separación por destilación.

- 45 Como líquido KERN se emplea preferentemente una mezcla de disolvente (C) y agua desionizada, en especial N-metilpirrolidona y agua. La proporción de mezcla (proporción ponderal) asciende preferentemente a 3 : 1 hasta 1 : 3, de modo especialmente preferente de 2 : 1 a 1 : 2, en especial 1,3 : 1 a 1 : 1.

Como líquidos de coagulación en los baños de coagulación se emplean preferentemente al menos un alcohol alifático o agua, o una mezcla de ambos compuestos citados anteriormente. En el ámbito del paso (ii-b) del procedimiento según la invención, en un primer baño de coagulación se emplea de modo especialmente preferente

un alcohol alifático, en especial etanol o isopropanol, en caso dado en mezcla con agua, y en un segundo baño de coagulación se emplea agua.

5 Los componentes (a) y (b) se emplean preferentemente en forma anhidra en el procedimiento según la invención. Se entenderá por anhidro que el contenido en agua en la disolución obtenida en el paso (a) asciende a menos de un 5 % en peso, preferentemente menos de un 2 % en peso, en especial menos de un 1 % en peso. Para el secado entran en consideración procedimientos conocidos por el especialista, en especial la aplicación de temperatura elevada y/o vacío.

10 La disolución empleada en el paso (ii) contiene preferentemente un 5 a un 40 % en peso, en especial un 10 a un 30 % en peso de mezcla de polímeros de los componentes (a) y (b), referido al peso total de la disolución, incluyendo el disolvente (C).

En el ámbito del procedimiento según la invención, el componente (b) presenta un peso molecular promedio en peso de 100000 g/mol a 1000000 g/mol, en especial de 200000 g/mol a 600000 g/mol.

15 Tras la puesta en práctica de los pasos (i) y (ii) del procedimiento según la invención se efectúa opcionalmente (iii) la elaboración de la membrana, llevándose a cabo bajo la elaboración uno o varios pasos seleccionados a partir de limpieza, lavado y reticulado subsiguiente.

Las membranas según la invención, en especial las membranas de fibras huecas según la invención, presentan una aptitud para carga elevada en el empleo permanente. Estas poseen un límite de disgregación reducido en la ultrafiltración, en especial en la diálisis.

Los siguientes ejemplos explican la invención más detalladamente sin limitarla.

## 20 Ejemplos

El índice de viscosidad de poliariléteres se determinó en disolución al 1 % de N-metilpirrolidona a 25°C según ISO 1628.

25 Para la determinación de la temperatura de transición vítrea de las mezclas de polímeros se calentaron mezclas de polímeros desecadas con una velocidad de calefacción de 20 K/min de temperatura ambiente a 280°C. La temperatura de transición vítrea indicada en la tabla 1 se determinó en la segunda calefacción. Se empleó un instrumento de DSC de la firma Perkin-Elmer de tipo Pyris-1.

Para los experimentos de ultrafiltración se reunieron respectivamente 10 fibras liofilizadas de longitud 25 cm para dar un haz BÜNDEL. Ambos extremos se sellaron con una resina epoxi comercial. Tras endurecimiento de la resina epoxi se incorporó el BÜNDEL de fibras en el aparato de ensayo.

30 Para la valoración de la acción de separación se emplearon patrones de polietilenglicol con pesos moleculares de 600 a 900000 g/mol en los experimentos de ultrafiltración. La disolución de polímeros fluye a través de las fibras huecas en este experimento, mientras que fuera de las fibras huecas fluye disolución de electrólito en contracorriente, es decir, la capa interna de la membrana de fibras huecas es la capa activa. La concentración de polietilenglicol en la disolución de partida ascendía a 200 ppm. Los experimentos de separación se llevaron a cabo a  
35 una presión de  $8 \cdot 10^{-4}$  Pa. Para todas las membranas se determinó el flujo en agua pura (PWP). Las propiedades de separación se determinaron calculándose la fracción de polietilenglicol en la disolución de partida y en el permeato. La determinación se efectuó mediante la determinación de la fracción de carbono con un Total Organic Carbon Analyser de la firma Shimadzu, tipo ASI-5000A.

40 A partir de esto se calculó el factor de separación R según la siguiente fórmula:  $R = (1 - C_p/C_f) \cdot 100$ , representando  $C_f$ , o bien  $C_p$ , concentración de polietilenglicol en la disolución de partida (feed), o bien en el permeato.

En el ámbito de la presente invención se entiende por límite de disgregación el peso molecular (MWCO) con el que se alcanzó una separación del 90 % en peso. Los resultados de los ensayos se indican en las tablas 1 y 2.

Obtención de las mezclas de polímeros

45 Como componente (a-1) se empleó un poliariléter ramificado, obtenido mediante policondensación nucleófila aromática de 576,16 g de diclorodifenilsulfona, 485,33 g de dihidroxidifenilsulfona y 12,25 g de 1,1,1-tris-(4-hidroxifenil)etano bajo acción de 290,24 g de carbonato potásico en 1000 ml de N-metilpirrolidona (NMP). Esta mezcla se mantuvo 3,5 horas a 195°C. Tras enfriamiento a 120°C se introdujo cloruro de metilo en la disolución durante 1 hora. Después se diluyó la carga mediante adición de 1000 ml de NMP, se separaron los componentes

sólidos mediante filtración, y se aisló el polímero mediante precipitación en NMP/agua en proporción ponderal 1 a 9. Tras lavado minucioso con agua se secó el producto en vacío a 120°C durante 12 h. El índice de viscosidad del producto se situaba en 81,9 ml/g, la temperatura de transición vítrea ascendía a 226°C.

5 El componente comparativo (a-V2) era Ultrason E6020 P de la firma BASF, una polietersulfona lineal altamente viscosa (PESU según nomenclatura de ISO 1043) con una temperatura de transición vítrea de 224°C.

Como componentes (b-1) se empleó polivinilpirrolidona de la firma Merck con un peso molecular (Mw) de 360000 g/mol y una temperatura de transición vítrea de 176°C.

10 Las mezclas de polímeros se obtuvieron mediante disolución de componentes (a) y polivinilpirrolidona (PVP) como componente (b) en dimetilformamida como disolvente (C). A tal efecto se obtuvieron cantidades correspondientes de ambos componentes de mezcla como disolución al 5 % respectivamente. A continuación se mezclaron las disoluciones y se vertieron en placas de Petri. Mediante aplicación de vacío se extrajo lentamente el disolvente. A continuación se aumentó la temperatura gradualmente de 20°C a 160°C. Las muestras se mantuvieron en cada paso 4 h a la temperatura en cuestión.

Tabla 1: composición y temperatura de transición vítrea de las mezclas de polímero

Componente	V1	V2	V3	V4	V5	6	7	8	9	10
a-V2 [% en peso]	80	70	60	50	30	-	-	-	-	-
a-1 [% en peso]	-	-	-	-	-	80	70	60	50	30
PVP	20	30	40	50	70	20	30	40	50	70
Tg [°C]	190	186	182	181	178	203	200	199	195	187

15

#### Obtención de las membranas de fibras huecas

20 Las disoluciones para la obtención de membranas de fibras huecas se obtuvieron como sigue: en primer lugar se disolvió el poliariléter a-1, o bien a-V2, como componente (a) en NMP. A continuación se añadió PVP como componente (b) a esa disolución, hasta que se alcanzó la composición 16/10/74 % en peso (a-1/b-1/NMP). Esta disolución se agitó a continuación 48 h a temperatura ambiente. Antes de la hilatura se desgasificaron las disoluciones 1 día.

La obtención de membranas de fibras huecas se efectuó en el procedimiento de hilatura en húmedo con tobera de secado según la publicación Q. Yang, T. S. Chung, Y. E. Santoso., Journal of Membrane Science, 2007, 290, páginas 153-163.

25 La composición del líquido KERN era en este caso 55 : 45 partes en peso de NMP : agua desionizada. La distancia entre la tobera de hilatura y el baño de precipitación ascendía a 20 cm. Para la precipitación se empleó un proceso de precipitación de 2 etapas con isopropanol como primer líquido de coagulación en el primer baño de precipitación, y agua como segundo líquido de coagulación en el segundo baño de precipitación. La velocidad de extracción de las fibras era igual a la velocidad de hilatura (8,6 cm/s). A continuación se almacenaron las fibras 3 días en agua. Para separar completamente el disolvente, las fibras se almacenaron a continuación 3 veces 30 minutos en metanol, y a continuación en hexano fresco. Las fibras se liofilizaron a continuación.

30

Tabla 2: propiedades de la membrana de fibras huecas, refiriéndose la composición indicada a la mezcla de polímeros empleada antes de la hilatura

Ensayo	V11	12
a-1 [% en peso]	-	61,5
a-V2 [% en peso]	61,5	-
b-1 [% en peso]	38,5	38,5
PWP [ $l/m^2 \cdot bar \cdot h$ ]	5,43	6,65
MWCO [g/mol]	8420	5610

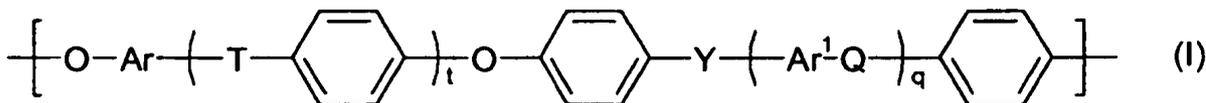
- 5 La membrana a base de PES ramificado mostraba una permeabilidad al agua más elevada (PWP) con límite de disgregación MWCO simultáneamente mejorado.

## REIVINDICACIONES

1.- Mezcla de polímeros, que contiene los componentes

(a) de un 40 a un 95 % en peso de al menos un copolímero de poliariléter constituido por

(a1) de un 50 a un 99,9 % en peso de componentes de la fórmula general I



5

con los siguientes significados

t, q: independientemente entre sí 0, 1, 2 o 3,

10

Q, T, Y: independientemente entre sí, en cada caso un enlace químico o grupo seleccionado a partir de -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, S=O, C=O, -N=N-, -R<sup>a</sup>C=CR<sup>b</sup>, -CR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>, representando R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup>, independientemente entre sí, en cada caso, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, y representando R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup>, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono o arilo con 6 a 18 átomos de carbono, siendo al menos uno de Q, T e Y diferente a -O-, y representando al menos uno de Q, T e Y -SO<sub>2</sub>-, y

Ar, Ar<sup>1</sup>: independientemente entre sí grupo arileno con 6 a 18 átomos de carbono, y

15

de un 0 a un 40 % en peso de otros componentes II seleccionados a partir de segmentos de uno o varios polímeros termoplásticos, y

(a2) de un 0,1 a un 10 % en peso de al menos un reticulante V, que presenta al menos tres funcionalidades hidroxilo,

20

presentándose al menos el reticulante V en el componente (a) en forma transformada, y resultando la suma de % en peso de (a1) y (a2) un 100 % en peso, y

(b) de un 5 a un 60 % en peso de al menos un polímero hidrófilo seleccionado a partir de polivinilpirrolidona, copolímeros de polivinilpirrolidona, polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, derivados de celulosa hidrosolubles, poliamida, acetato de polivinilo y alcohol polivinílico,

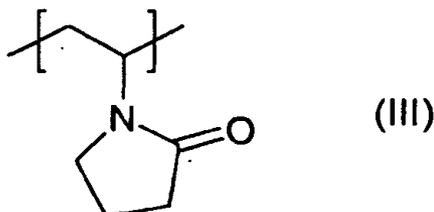
dando por resultado la suma de % en peso de componentes (a) y (b) un 100 % en peso.

25

2.- Mezcla de polímeros según la reivindicación 1, conteniendo la mezcla de polímeros como componente (b) un 10 a un 60 % en peso de al menos un copolímero de polivinilpirrolidona.

3.- Mezcla de polímeros según la reivindicación 1 o 2, estando constituido al menos un copolímero de polivinilpirrolidona por

(b1) un 30 a un 100 % en peso de un componente monómero según la fórmula (III)



30

y

(b2) un 0 a un 70 % en peso de otros componentes monómeros,

dando por resultado la suma de % en peso de componentes (b1) y (b2) un 100 % en peso.

4.- Mezcla de polímeros según las reivindicaciones 1 a 3, ascendiendo el peso molecular promedio en peso de componente (b) de 100000 g/mol a 1000000 g/mol.

5 5.- Mezcla de polímeros según las reivindicaciones 1 a 4, estando contenido como reticulante V al menos un compuesto orgánico con al menos tres grupos hidroxilo fenólicos en forma transformada.

6.- Mezcla de polímeros según las reivindicaciones 1 a 5, estando contenido como reticulante V 1,1,1-tris-(4-hidroxifenil)etano en forma transformada.

10 7.- Mezcla de polímeros según las reivindicaciones 1 a 6, significando Q, T e Y en el componente (a), independientemente entre sí, -O- o -SO<sub>2</sub>-.

8.- Mezcla de polímeros según las reivindicaciones 1 a 7, siendo seleccionado Ar en el componente (a) a partir del grupo constituido por 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, naftaleno y 4,4'-bisfenileno.

9.- Mezcla de polímeros según las reivindicaciones 1 a 8, significando Ar<sup>1</sup> en el componente (a) fenileno o naftileno.

15 10.- Combinación que comprende como partes presentes por separado componente (a) y componente (b) según las reivindicaciones 1 a 9 para la aplicación común.

11.- Membrana de polímero que contiene una mezcla de polímeros según las reivindicaciones 1 a 9.

12.- Membrana de polímero según la reivindicación 11, siendo la membrana de polímero una membrana de fibras huecas.

13.- Procedimiento para la obtención de membranas de polímero, que comprende

20 (i) obtención de una disolución de mezcla de polímeros según la invención que contiene los componentes (a) y (b) en un disolvente (C), y

(ii) separación de la mezcla de polímeros del disolvente (C) bajo formación de la membrana de polímero.

14.- Procedimiento para la obtención de membranas de polímero según la reivindicación 13, siendo las membranas de polímero membranas de fibras huecas.

25 15.- Procedimiento para la obtención de membranas de polímero según las reivindicaciones 13 o 14, efectuándose la separación de la mezcla de polímeros y del disolvente (C) en el paso (ii) mediante hilatura de la disolución obtenida en el paso (i).

30 16.- Procedimiento para la obtención de membranas de polímero según la reivindicación 15, efectuándose en el paso (ii) la hilatura de la disolución obtenida en (i) mediante procedimiento de hilatura en húmedo con tobera de secado.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, conteniendo la disolución empleada en el paso (ii) un 5 a un 40 % en peso de la mezcla de polímeros, referido al peso total de la disolución, incluyendo el disolvente (C).

18.- Membrana de fibras huecas, obtenible conforme a un procedimiento según las reivindicaciones 13 a 17.

35 19.- Empleo de una mezcla de polímeros según las reivindicaciones 1 a 9 para la obtención de membranas de polímero.

20.- Empleo de una mezcla de polímeros según las reivindicaciones 1 a 9 para la obtención de filtros de diálisis.

21.- Filtros de diálisis, que contienen membranas de fibras huecas según la reivindicación 18.