

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 506**

51 Int. Cl.:

C08G 65/14 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

C08G 65/22 (2006.01)

C08G 75/23 (2006.01)

B01D 71/68 (2006.01)

C08G 65/334 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2015 E 15172714 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2966109**

54 Título: **Copolímeros de bloques hidrofílicos y metodo para su preparación**

30 Prioridad:

30.06.2014 US 201414320400

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

27.04.2017

73 Titular/es:

**PALL CORPORATION (100.0%)
25 Harbor Park Drive
Port Washington, NY 11050, US**

72 Inventor/es:

**AIT-HADDOU, HASSAN y
ONYEMAUWA, FRANK OKEZIE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 610 506 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

Copolímeros de bloques hidrofílicos y método para su preparación

Antecedentes de la invención

5 Los polímeros aromáticos tales como las polisulfonas, las polietersulfonas, las poli(ftalazina-éter-sulfona-cetonas) y las poliéter-éter-cetonas son útiles para preparar membranas porosas debido a su estabilidad química, capacidad de procesamiento, resistencia mecánica, flexibilidad y estabilidad térmica. Dado que estos polímeros son generalmente hidrofóbicos, las membranas preparadas a partir de estos polímeros son hidrofóbicas y, en consecuencia, carecen de propiedades superficiales tales como la capacidad de mojado o humectación, baja adsorción de proteínas, tromboresistencia y reactividad química de la superficie controlada.

10 Se han realizado intentos de mejorar una o más de las propiedades superficiales de las membranas fabricadas a partir de polímeros aromáticos. Por ejemplo, se han tratado las membranas con radiación de alta energía o plasma para proporcionarles la capacidad de ser hidrófilas. En otros ejemplos, se han injertado monómeros hidrofílicos en superficies de membranas hidrofóbicas. También se han realizado intentos de revestir la membrana hidrofóbica con polímeros solubles en agua como polietilenglicol o polivinilpirrolidona. Sin embargo, los intentos anteriores para mejorar las propiedades, en especial la capacidad de ser hidrófilas, presentan uno o más inconvenientes, como falta de reproducibilidad, falta de estabilidad de la modificación y/o colmatación y taponamiento de los poros.

Lo precedente muestra que hay una necesidad no satisfecha de membranas porosas hidrofílicas formadas a partir de polímeros hidrofóbicos aromáticos y de un método de proporcionar hidrofilia a las membranas formadas a partir de polímeros hidrofóbicos aromáticos.

20 Sunder et al., *Macromolecules*, vol. 33, 2000, páginas 7682-7692, describen ciertos copolímeros de glicidol y éteres de glicidilo.

Karger-Kocsis et al., *Polymer*, vol. 45, 2004, páginas 1185-1195, describen la síntesis de ciertos poliéteres en forma de estrella e híper-ramificados.

25 El documento de la patente WO 2011/146669 A1 describe copolímeros PXE-PEO separados en microfases donde PXE significa poli(2,6-dimetil-1,4-fenilén-óxido) y PEO significa óxido de polietileno.

El documento de la patente EP 0 103 297 A2 describe copolímeros de bloque poli(glicidiléter) y su preparación.

El documento de la patente WO 2012/083253 A1 describe polielectrolitos basados en ciertos poli(glicidiléteres).

30 El documento de la patente WO 00/50161 A1 describe membranas microporosas cargadas positivamente compuestas de un soporte poroso y un revestimiento reticulado que proporciona una carga positiva fijada a la membrana.

Breve compendio de la invención

La invención proporciona copolímeros de bloques hidrofílicos que son útiles para impartir hidrofilia a membranas formadas a partir de polímeros hidrofóbicos aromáticos.

35 La invención proporciona un copolímero de bloques de fórmula A-B-A (I) o A-B (II), en la que el bloque A es: (i) un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, que tiene uno o más grupos alilo; o (ii) un copolímero de glicidol y alil glicidil éter en el que uno o más de los grupos alilo del copolímero se ha sustituido por un grupo 1,2-dihidroxipropilo o por un grupo de fórmula $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, donde a es 3 y b es de 1 a 3 y X se escoge entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un zwitterion, un grupo halógeno, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal suya, y el bloque B es un segmento polimérico hidrofóbico aromático.

40 La invención proporciona también un método de preparación de un copolímero de bloques de fórmula A-B-A (I) o A-B (II), en la que el bloque A es un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, que tiene uno o más grupos alilo; y el bloque B es un segmento polimérico hidrofóbico aromático, de forma que el método comprende: (i) proporcionar un segmento polimérico hidrofóbico aromático que tiene uno o más grupos funcionales terminales; y (ii) llevar a cabo la polimerización por apertura del anillo del alil glicidil éter y el glicidol sobre el segmento hidrofóbico aromático en presencia de una base.

45 La presente invención tiene una o más de las siguientes ventajas. La invención proporciona un método fácil de seleccionar el grado de hidrofilia deseado en una membrana porosa. Se producen copolímeros de bloques de diversos grados de hidrofilia a partir de polímeros hidrofóbicos aromáticos. La composición de los copolímeros de bloques se caracteriza fácilmente mediante técnicas bien conocidas. Las membranas porosas preparadas usando 50 los copolímeros de bloques tienen cantidades bajas de extraíbles. Los copolímeros de bloque tienen una adherencia fuerte a los polímeros hidrofóbicos aromáticos. Las membranas porosas son estables en condiciones de proceso tales como paso por autoclave, exposición al vapor y extracción con isopropanol (IPA, por sus siglas en inglés).

Breve descripción de varias vistas de los dibujos

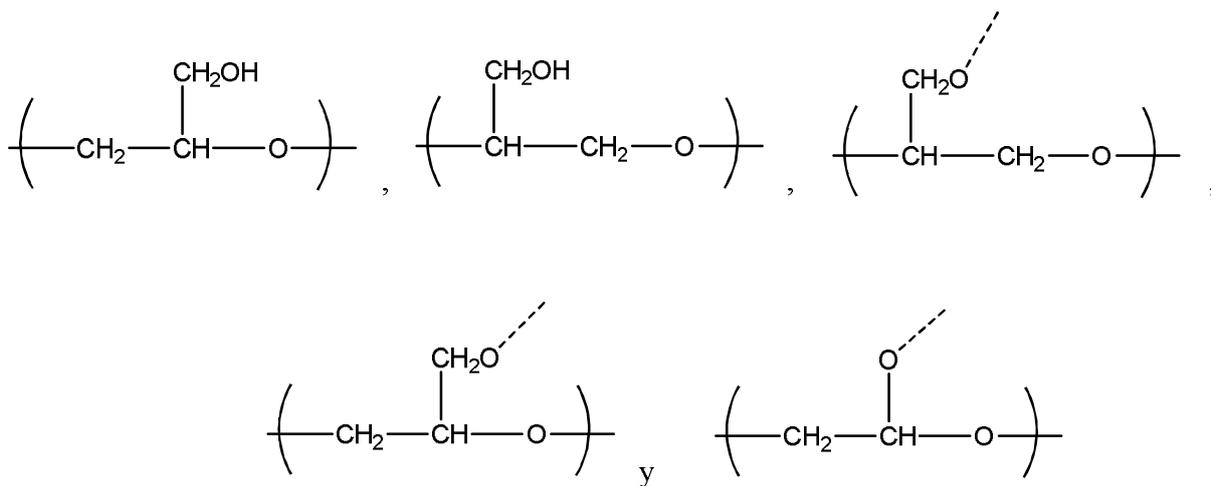
La figura 1 ilustra el papel de un copolímero de bloques según una realización de la invención como agente de humectación en la formación de una membrana porosa a partir de un polímero hidrofóbico aromático. 1 representa un polímero hidrofóbico aromático, 2 representa el segmento polimérico hidrofóbico aromático del copolímero de bloques de acuerdo con una realización de la invención y 3 representa el segmento polimérico hidrofílico del copolímero de bloques.

Descripción detallada de la invención

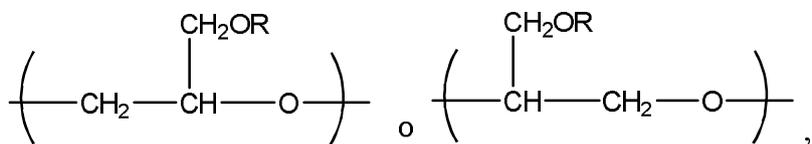
Según una realización, la invención proporciona un copolímero de bloques de fórmula A-B-A (I) o A-B (II), en la que el bloque A es:

- 10 (i) un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, que tiene uno o más grupos alilo; o
- (ii) un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, en el que uno o más de los grupos alilo del copolímero se ha sustituido por un grupo 1,2-dihidroxipropilo o por un grupo de fórmula $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, donde a es 3 y b es de 1 a 3 y X se escoge entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un zwitterion, un grupo halógeno, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal suya; y
- 15 el bloque B es un segmento polimérico hidrofóbico aromático.

De acuerdo con una realización, el bloque A es un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, que tiene uno o más grupos alilo. Según una realización, el bloque A está compuesto de segmentos de poliglicerol que tienen una o más de las siguientes unidades de repetición



- 20 y de segmentos de polialil glicidil éter que tienen una unidad de repetición de fórmula:



donde R es un grupo alilo.

- 25 Según otra realización, el bloque A es un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, tal como se ha descrito previamente, en el que uno o más de los grupos alilo del copolímero se ha sustituido por un grupo 1,2-dihidroxipropilo o por un grupo de fórmula $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, donde a es 3 y b es de 1 a 3 y X se escoge entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un zwitterion, un grupo halógeno, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal suya.

- 30 Según una realización, X puede ser cualquier grupo ácido, por ejemplo ácido sulfónico, ácido fosfórico, ácido fosfónico o ácido carboxílico; el grupo básico puede ser cualquier grupo básico, por ejemplo un grupo amino, un grupo alquilamino o un grupo dialquilamino; el catión puede ser cualquier grupo catiónico, por ejemplo un grupo amonio cuaternario y el zwitterion puede ser, por ejemplo, un grupo alquilsulfonato de amonio cuaternario de fórmula $-N^+(R^1R^2)(CH_2)_cSO_3^-$, en la que R^1 y R^2 son grupos alquilo y c es de 1 a 3.

Uno o más de los grupos alilo de los copolímeros de bloque se pueden hacer reaccionar con agentes adecuados para realizar los cambios deseados. Por ejemplo, el grupo alilo se puede convertir en grupos 1,2-dihidroxipropilo haciéndolo reaccionar con un agente oxidante tal como tetróxido de osmio, permanganato de metal alcalino o peróxido de hidrógeno.

- 5 El grupo alilo se puede convertir en un grupo de fórmula $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es de 1 a 3, y X es un grupo ácido, haciendo reaccionar el grupo alilo con un grupo ácido portador de un tiol tal como $HS-(CH_2)_b-X$, donde X es $COOH$, PO_4H , PO_3H o SO_3H , siendo b de 1 a 3.

- 10 El grupo alilo se puede convertir en un grupo de fórmula $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es de 1 a 3, y X es un grupo básico, haciendo reaccionar el grupo alilo con un grupo básico portador de un tiol tal como $HS-(CH_2)_b-X$, donde X es NH_2 , NHR o NRR , donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y b es de 1 a 3.

- 15 El grupo alilo se puede convertir en un grupo de fórmula $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es de 1 a 3, y X es un grupo catiónico, haciendo reaccionar el grupo alilo con un grupo catiónico portador de un tiol tal como $HS-(CH_2)_b-X$, donde X es NH_3^+ , $NHRR^+$ o $NRRR^+$, donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y b es de 1 a 3.

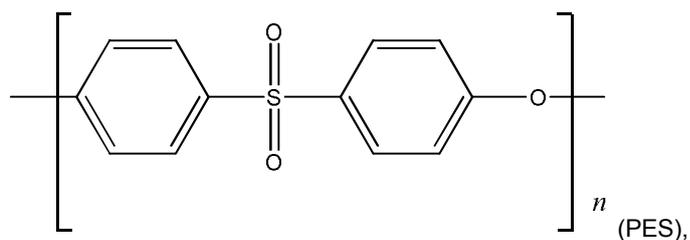
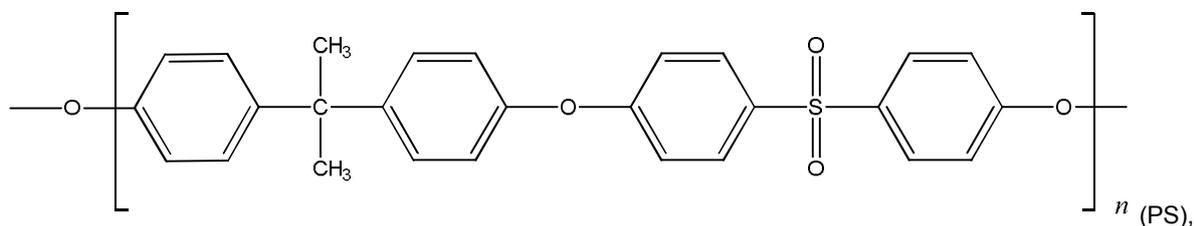
El grupo alilo se puede convertir en un grupo de fórmula $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es de 1 a 3, y X es un grupo zwitteriónico, haciendo reaccionar el grupo alilo con un grupo zwitteriónico portador de un tiol tal como $HS-(CH_2)_b-X$, donde X es un grupo portador de un zwitterion, por ejemplo $-N^+(R)_2-(CH_2)_c-SO_3^-$ donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y b y c son, de forma independiente, 1, 2 o 3.

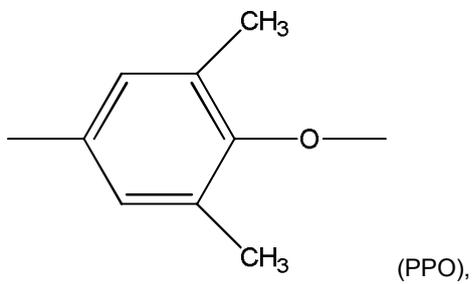
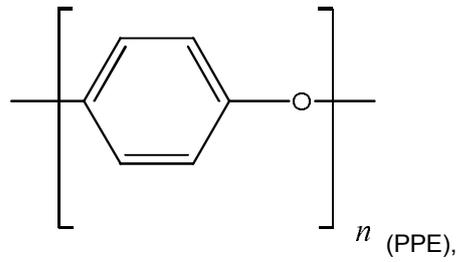
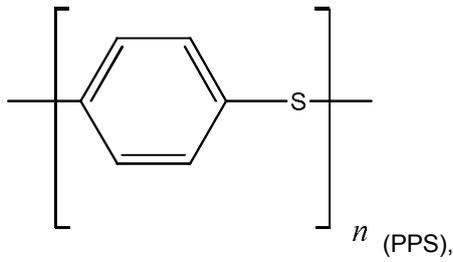
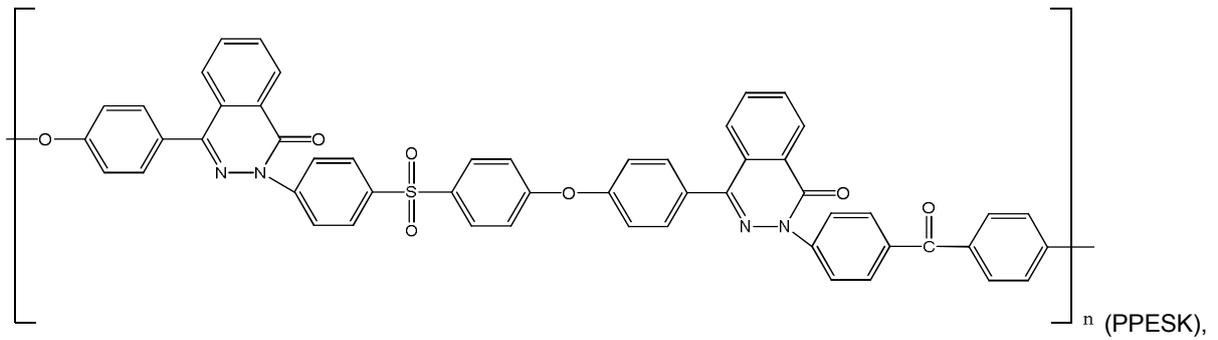
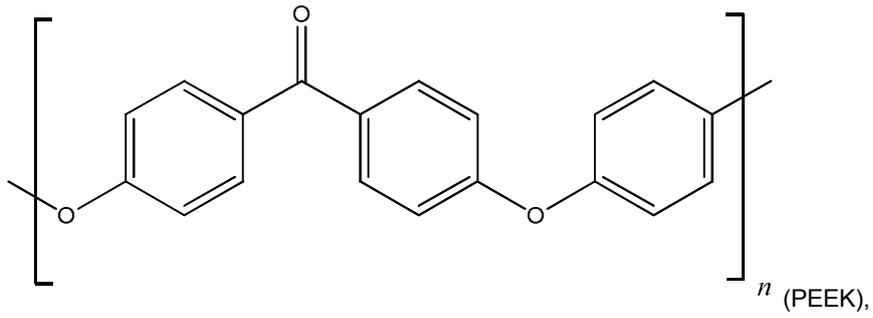
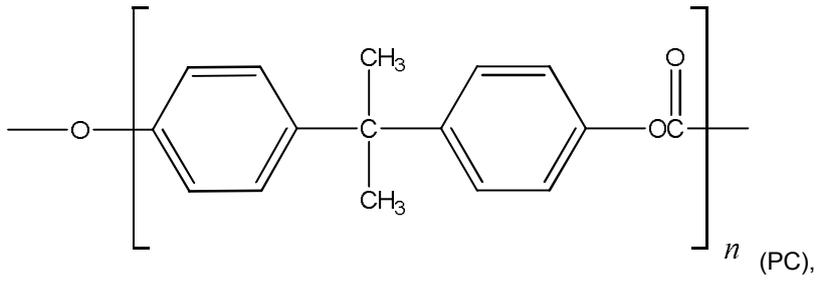
- 20 Uno o más de los grupos alilo se puede sustituir haciéndolo reaccionar con un haloalcano-tiol, por ejemplo con un fluoroalcano-tiol, un cloroalcano-tiol, un bromoalcano-tiol o un yodoalcano-tiol. El grupo acilo de un acil alcanotiol, puede ser un grupo formilo, acetilo, propionilo o butanoilo. La parte alcoxi de un alcoxi alcanotiol puede ser un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. La parte alquiltio de un alquiltio alcanotiol puede ser un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

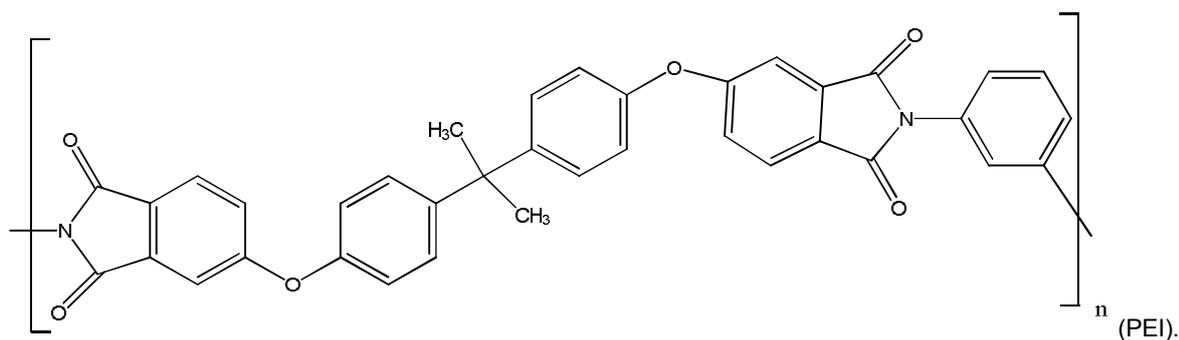
- 25 En una realización, uno o más de los grupos alilo se puede hacer reaccionar con un alcanotiol carboxílico o una sal suya, un alcanotiol fosfórico o una sal suya, un alcanotiol fosfónico o una sal suya, un alcanotiol sulfónico o una sal suya, un (dialquilamino)alcanotiol o una sal suya, un aminoalcanotiol o una sal suya, un alquilaminoalcanotiol, un dialquilaminoalcanotiol y un alquilamonioalcanotiol sulfónico, o sales de ellos.

- 30 Según una realización, el segmento polimérico hidrofóbico aromático del copolímero de bloques se escoge entre segmentos de polisulfona, polietersulfona, polifeniléneter, polifenilénóxido, policarbonato, poli(ftalazinona éter sulfona cetona), polietercetona, polieteretercetona, polietercetona cetona, poliimida, polieterimida y poliamidaimida, preferiblemente polietersulfona.

- 35 Las realizaciones de los segmentos poliméricos hidrofóbicos incluyen segmentos de polisulfona (PS), polietersulfona (PES), policarbonato (PC), polieteretercetona (PEEK, por sus siglas en inglés), poli(ftalazinona éter sulfona cetona) (PPESK, por sus siglas en inglés), polifenilensulfuro (PPS, por sus siglas en inglés), polifeniléneter (PPE, por sus siglas en inglés), polifenilénóxido (PPO por sus siglas en inglés) y poliéter-imida (PEI), que tienen las estructuras siguientes:



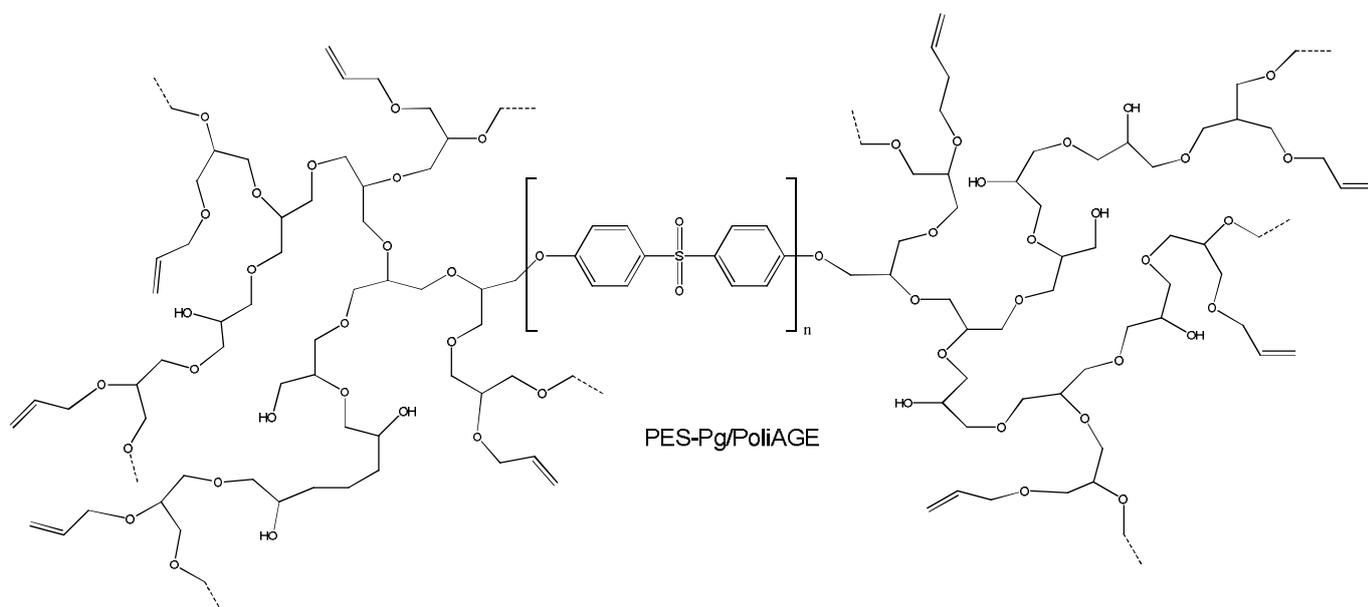




El número de unidades de repetición, n , dentro de cada uno de los segmentos hidrofóbicos aromáticos anteriores, puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 300 y, más preferiblemente, de aproximadamente 50 a aproximadamente 250.

5 Según una realización, el bloque A es un copolímero ramificado.

Según una realización, el copolímero de bloques tiene la estructura siguiente:

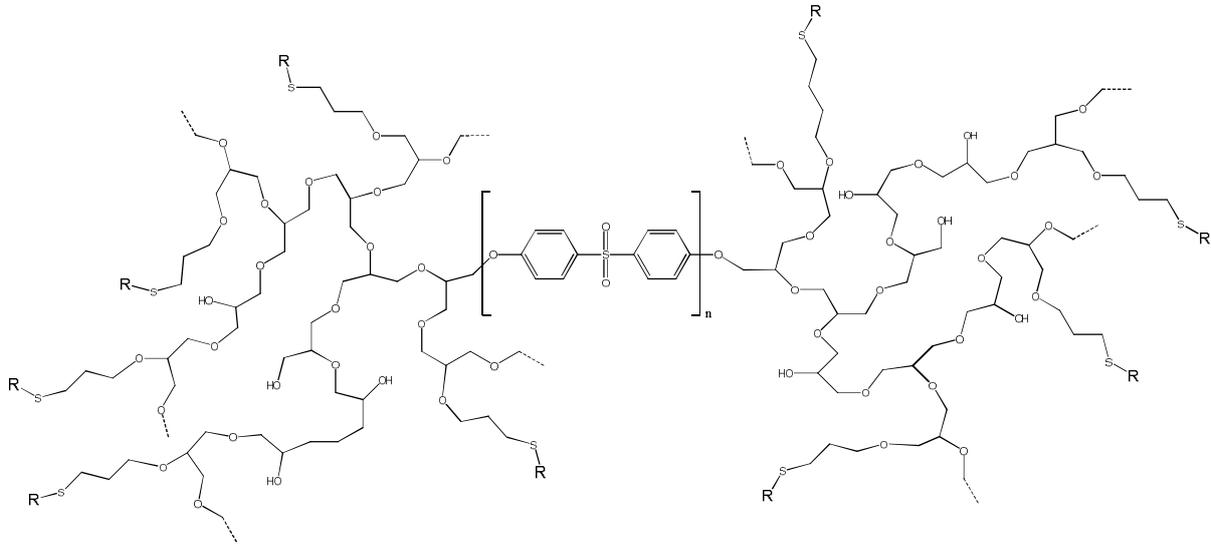


donde n es de 10 a 1000, preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 175 y más preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 100. "Pg/PoliAGE" designa un copolímero de glicidol y alil glicidil éter.

10 En una realización en la que el segmento hidrofóbico aromático es de polisulfona, n es de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 225 y más preferiblemente de aproximadamente 45 a aproximadamente 130.

15 Según una realización, el bloque A está presente en el copolímero en una cantidad de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 en % en moles y el bloque B está presente en una cantidad de aproximadamente 50 a aproximadamente 80 % en moles. Preferiblemente, el bloque A está presente en una cantidad de aproximadamente 40 a aproximadamente 55 % en moles y el bloque B está presente en una cantidad de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 % en moles.

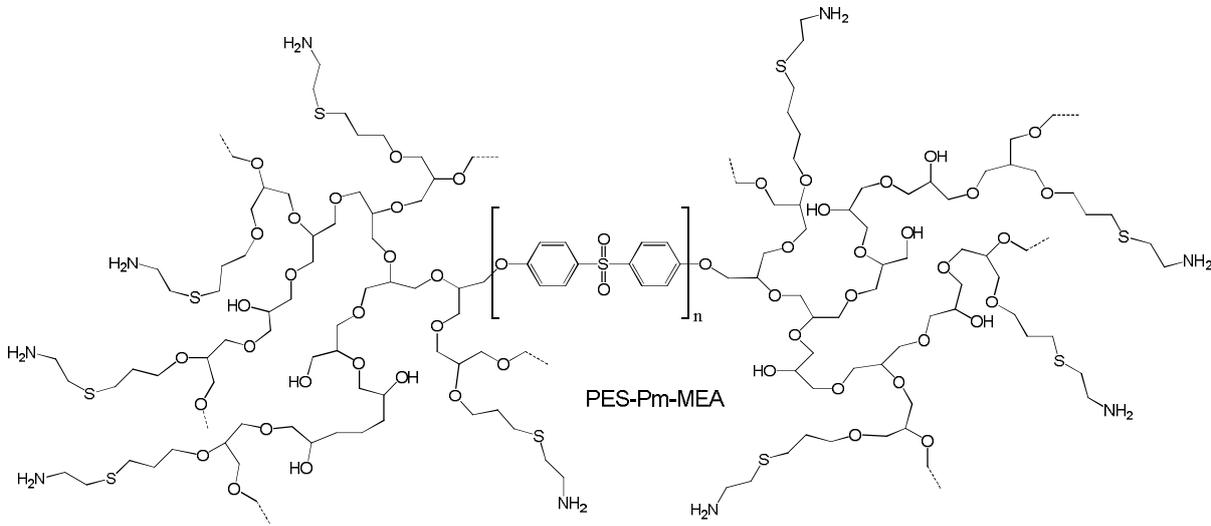
Según una realización, el copolímero de bloques tiene la siguiente estructura:



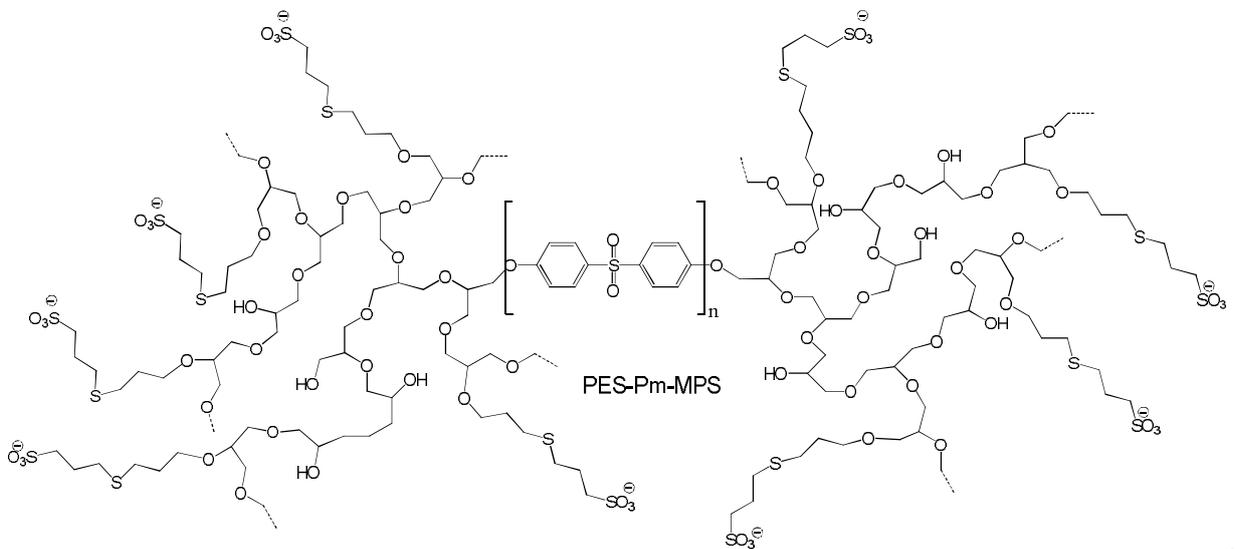
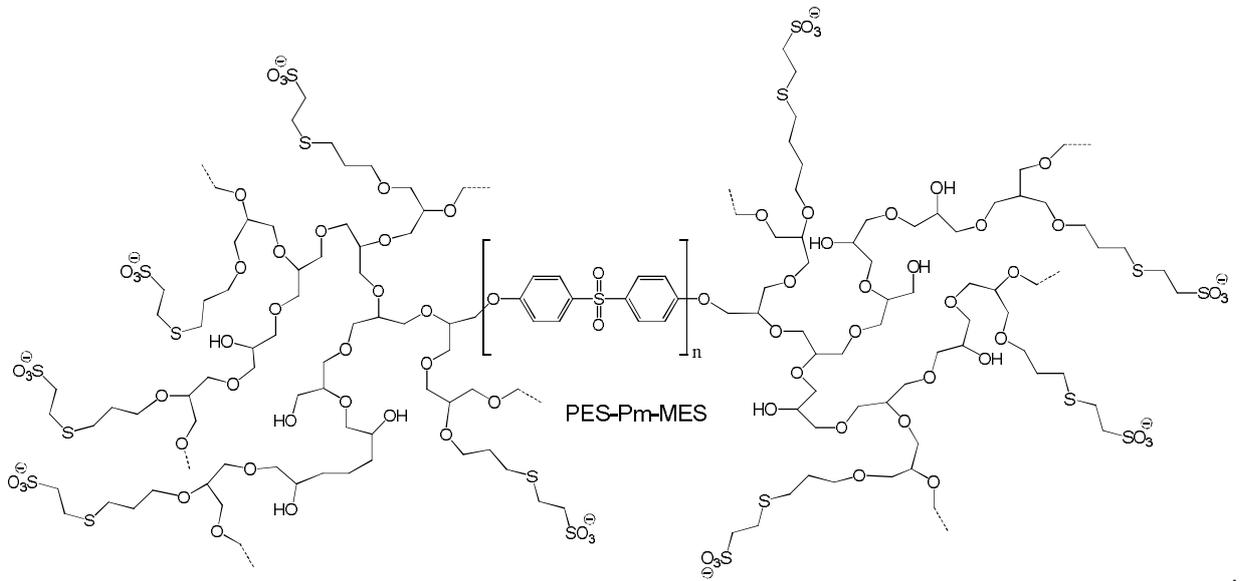
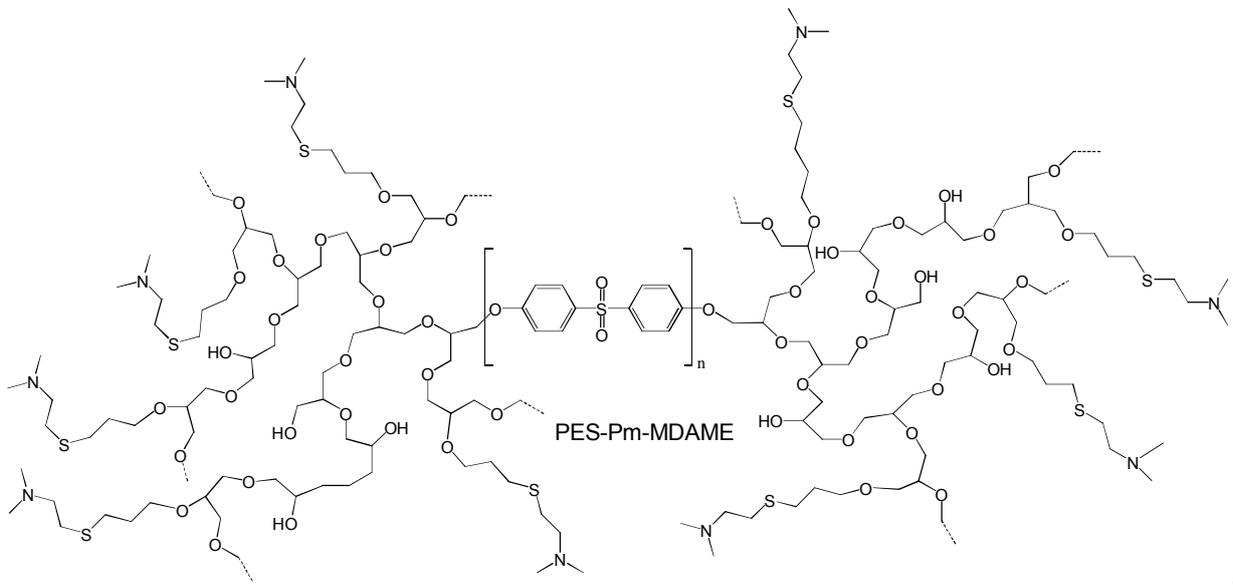
PES-Pm

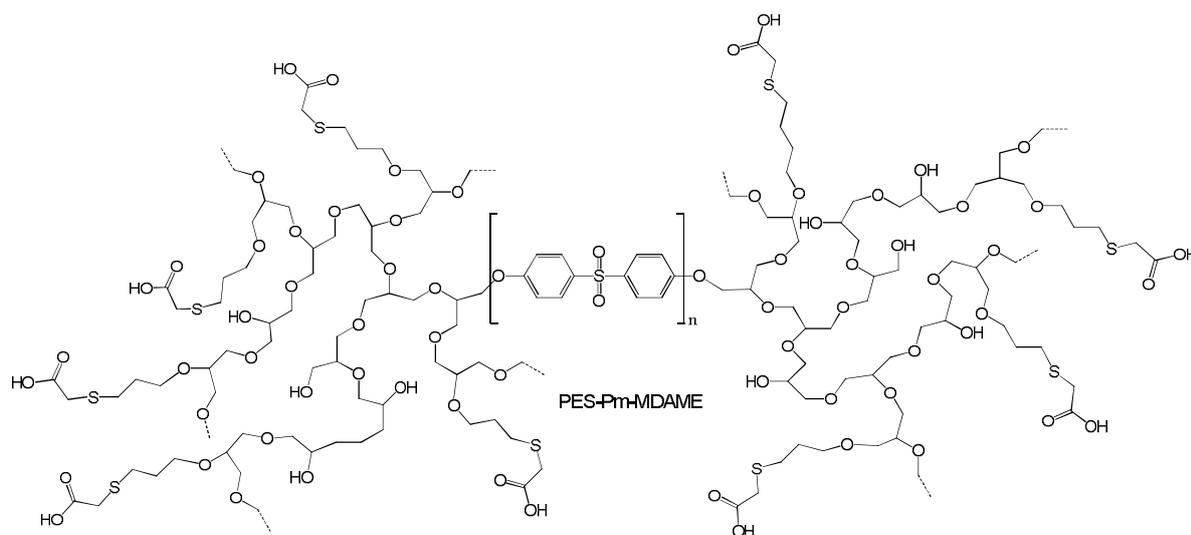
5 donde R es un grupo alilo o $-(CH_2)_b-X$, de forma que X se escoge entre grupos amino, dimetilamino, $-CH_2CH_2SO_3H$, $-CH_2CH_2CH_2SO_3H$, $-CH_2CO_2H$ y $CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ y sus combinaciones, y n es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 300 y más preferiblemente, de aproximadamente 50 a aproximadamente 250. "Pm" designa un copolímero de glicidol y alil glicidil éter.

El copolímero de bloques según una realización de la invención tiene una de las siguientes estructuras:



PES-Pm-MEA





donde n es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 300 y más preferiblemente, de aproximadamente 50 a aproximadamente 250.

5 La invención proporciona también un método de preparación de un copolímero de bloques de fórmula: A-B-A (I) o A-B (II), en el que el bloque A es un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, el copolímero tiene uno o más grupos alilo y el bloque B es un segmento polimérico hidrofóbico aromático, que comprende:

(i) proporcionar un segmento polimérico hidrofóbico aromático que tiene uno o más grupos funcionales terminales escogidos entre grupos hidroxilo, mercapto y amino; y

10 (ii) llevar a cabo la polimerización por apertura del anillo del alil glicidil éter y el glicidol sobre el segmento polimérico hidrofóbico aromático.

La invención proporciona también un método de preparación de un copolímero de bloques de fórmula A-B-A (I) o A-B (II),

15 en el que el bloque A es un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, en el que uno o más de los grupos alilo del copolímero se ha sustituido por un grupo 1,2-dihidroxiopropilo o por un grupo de fórmula $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, donde a es 3 y b es de 1 a 3 y X se escoge entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un zwitterion, un grupo halógeno, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal suya; y

B es un segmento polimérico hidrofóbico aromático;

que comprende:

20 (i) proporcionar un copolímero de bloques de fórmula: A-B-A (Ia) o A-B (IIa), en el que el bloque A es un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, el copolímero comprende uno o más grupos alilo y el bloque B comprende un segmento polimérico hidrofóbico aromático, y

25 (ii) hacer reaccionar el copolímero de bloques de fórmula (Ia) o (IIa) con un agente escogido entre: un agente oxidante, un carboxil alcanotiol o una sal suya, un alcanotiol sulfónico o una sal suya, un (dialquilamino)alcanotiol o una sal suya, un haloalcanotiol, un hidroxialcanotiol, un acilalcanotiol, un alcoxialcanotiol, un alquiltioalcanotiol, un aldehídoalcanotiol, un amidoalcanotiol, un carbamoilalcanotiol, un ureidoalcanotiol, un cianoalcanotiol, un nitroalcanotiol, un epoxialcanotiol, cisteína, una acilcisteína, un aminoalcanotiol o una sal suya, un alquilaminoalcanotiol, un dialquilaminoalcanotiol y un alquilamonio alcanotiol sulfónico o una sal suya.

30 Según una realización, el segmento polimérico hidrofóbico aromático se escoge entre segmentos de polisulfona, polietersulfona, polifeniléneter, polifenilénóxido, policarbonato, poli(ftalazinona éter sulfona cetona), polietercetona, polietercetona, poliimida, polieterimida y poliamida-imida, preferiblemente polietersulfona. El segmento polimérico hidrofóbico aromático comprende uno o más, preferiblemente uno o dos, grupos funcionales terminales, escogidos entre grupos hidroxilo, mercapto o amino.

35 Los grupos funcionales se pueden proporcionar sobre los segmentos hidrofóbicos aromáticos mediante métodos conocidos por las personas expertas en la técnica. Por ejemplo, se describe la síntesis de polieterimida con grupos terminales hidroxilo en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 4.611.048 y 7.230.066. Así, por ejemplo, se pueden preparar polieterimididas con grupos terminales hidroxilo mediante la reacción de un bis-éter anhídrido y una diamina, seguida de la reacción con un amino alcohol. De manera ilustrativa, se puede preparar una

polieterimida con grupos terminales hidroxilo mediante la reacción del dianhidrido de bis(4-(3,4-dicarboxi-fenoxi)fenil)propano con m-fenilendiamina, seguida de la reacción con p-aminofenol.

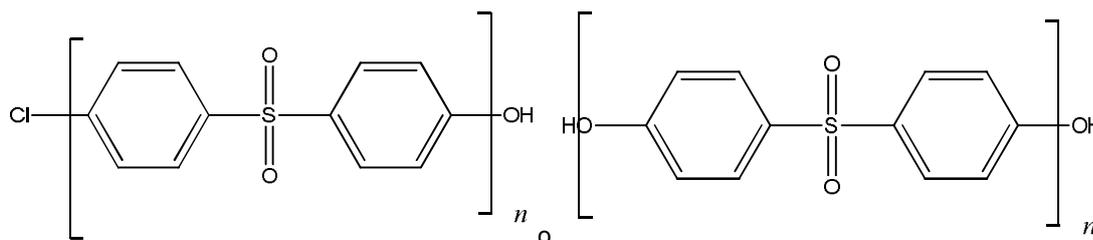
5 Se pueden preparar polieterimidas con grupos terminales amino mediante la reacción de un bis-éter anhídrido y una diamina. Así, por ejemplo, se pueden hacer reaccionar dianhidrido de bis(4-(3,4-dicarboxi-fenoxi)fenil)propano con m-fenilendiamina para producir una polieterimida con grupo terminal amino.. Véase, al respecto, por ejemplo, el documento de la patente de Estados Unidos número 3.847.867.

10 Se describe una polieteretercetona con grupos terminales hidroxilo en *Journal of Polymer Science*, parte B, 2006, 44, 541 y en *Journal of Applied Science* 2007, 106, 2936. Así, por ejemplo, se puede preparar PEEK con grupos terminales hidroxilo, con grupos colgantes ter-butilo mediante la reacción de sustitución nucleofílica de 4,4'-difluorobenzofenona con ter-butil-hidroquinona con carbonato de potasio como catalizador.

15 Se describe un policarbonato con grupos hidroxilo terminales en *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry edition*, 1982, 20, 2289. Así, por ejemplo, el policarbonato con grupos hidroxilo terminales se puede preparar mediante la reacción de bisfenol A y fosgeno, con bloqueo in situ de algunos grupos fenólicos, ya sea antes o ya sea durante la fosgenación. Para el bloqueo se pueden usar trimetilclorosilano, anhídrido trifluoroacético o ácido trifluoroacético. El grupo bloqueante se puede eliminar al final de la polimerización.

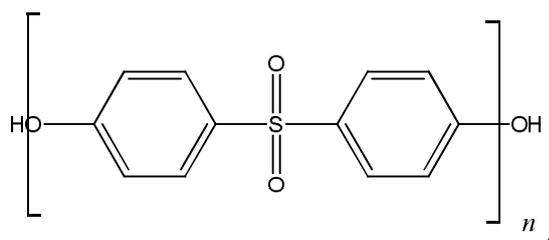
PPO con grupos terminales hidroxilo se puede preparar tal como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 3.318.959. Así, por ejemplo, se puede hacer reaccionar poli-2,6-dimetilfenilenéter con hidróxido de sodio para obtener un PPO que tiene un contenido hidroxílico de 2,3 a 3 grupos hidroxilo por molécula.

20 En una realización, el segmento polimérico hidrofóbico aromático es una polietersulfona que tiene uno o más grupos hidroxilo y tiene la fórmula:

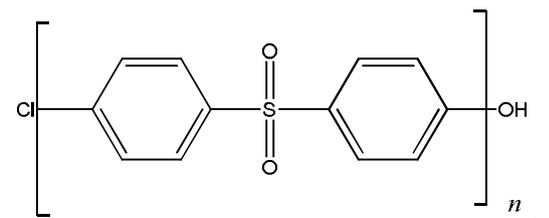


donde n es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000, preferiblemente de aproximadamente 50 a 175 y, más preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 100.

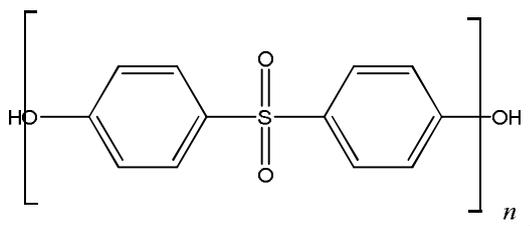
25 La polietersulfona está disponible de forma comercial, por ejemplo como VIRANTAGE™ VW-10700 de Solvay, con la fórmula



que tiene un peso molecular medido mediante GPC de 21000 g/mol y una cantidad de grupos terminales OH de 210 µeq/g; como VIRANTAGE™ VW-10200 de Solvay, con la fórmula



30 que tiene un peso molecular medido mediante GPC de 44200 g/mol y una cantidad de grupos terminales OH de 80 µeq/g; y como SUMIKAEXCEL™ 5003PS de Sumitomo con la fórmula



que tiene una viscosidad reducida de 0,50 (1 % de PES disuelto en DMF) y una cantidad de grupos terminales OH en el intervalo de 0,6 – 1,4 por molécula.

5 El glicidol o 2,3-epoxi-1-propanol tiene un anillo epóxido y un grupo hidroxilo como grupos terminales funcionales. Ambos extremos son capaces de reaccionar entre sí para formar macromoléculas que son derivados de glicerol. Las macromoléculas resultantes continúan reaccionando para formar poliglicerol. El alil gliceril éter tiene un anillo de epóxido, que es capaz de experimentar polimerización por apertura del anillo.

10 La apertura del anillo de epóxido del glicidol o del alil glicidil éter se inicia por el nucleófilo, es decir, al anión óxido, el grupo amino o el anión sulfuro, del segmento polimérico hidrofóbico aromático, que está presente como grupo funcional terminal (grupo amino) o se produce mediante la reacción del grupo terminal (OH o SH) sobre el segmento polimérico hidrofóbico aromático con la base empleada en la reacción. El epóxido con el anillo abierto continúa para abrir el epóxido del siguiente glicidol y/o alil glicidil éter en presencia de una base y la polimerización de glicidol y alil glicidil éter prosigue de esta manera. Cuando actúa un grupo SH como nucleófilo, el uso de una base es opcional. Cuando el nucleófilo es un grupo amino, entonces no se necesita una base.

15 La polimerización mediante apertura del anillo se puede llevar a cabo con cualquier base adecuada, por ejemplo, una base escogida entre: carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio, butóxido terciario de sodio, butóxido terciario de potasio, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de amonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, carbonato de bario, hidróxido de bario, hidróxido de cesio, carbonato de litio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, amida de sodio, amida de litio y combinaciones
20 suyas.

Según una realización, la polimerización por apertura del anillo se puede llevar a cabo en un disolvente adecuado, en particular un disolvente aprótico polar. Ejemplos de disolventes adecuados son: N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido y N-metilpirrolidona, y sus mezclas.

25 El polímero hidrofóbico aromático, el glicidol y el alil glicidil éter pueden estar presentes en el medio de polimerización en cualquier concentración adecuada, por ejemplo, cada uno de ellos puede estar presente en una concentración de aproximadamente 5 % a aproximadamente 60 % o más, preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 50 % y, más preferiblemente de aproximadamente 20 % a aproximadamente 40 % en peso. En una realización, la concentración de cada uno es de aproximadamente 30 % en peso.

30 La polimerización por apertura de anillo se lleva a cabo de tal forma que la proporción de segmento polimérico hidrofóbico a glicidol y alil glicidil éter en la mezcla de reacción es preferiblemente de aproximadamente 1:0,1:0,1 a aproximadamente 1:2:2, más preferiblemente de aproximadamente 1:0,7:0,7 a aproximadamente 1:1,2:1,2 e incluso más preferiblemente aproximadamente 1:0,8:0,9.

35 La polimerización por apertura de anillo se lleva a cabo a una temperatura adecuada, por ejemplo, de 25 °C a aproximadamente 130 °C, preferiblemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C y más preferiblemente de aproximadamente 90 °C a 110 °C.

40 La polimerización se puede llevar a cabo durante cualquier período adecuado de tiempo, por ejemplo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 100 horas, preferiblemente de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 40 horas, más preferiblemente de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 20 horas. El tiempo de polimerización puede variar dependiendo de, entre otros factores, el grado de polimerización deseado y la temperatura de la mezcla de reacción.

El copolímero de bloques se puede aislar a partir de la mezcla de reacción mediante precipitación con un no disolvente, por ejemplo, metanol. El polímero resultante se seca para eliminar cualquier disolvente o no disolvente residual.

45 El copolímero de bloques se puede combinar con un polímero hidrofóbico aromático y moldearlo en forma de películas delgadas y realizar inversión de fases para obtener membranas porosas.

La presente invención proporciona además una membrana porosa que comprende un polímero hidrofóbico aromático y un copolímero de bloques tal como se ha descrito previamente. La presente invención proporciona además un método de preparación de una membrana porosa que comprende un polímero hidrofóbico aromático y un copolímero de bloques; el método comprende:

(i) proporcionar una disolución de polímero que comprende un disolvente, dicho polímero hidrofóbico aromático y dicho copolímero de bloques;

(ii) moldear la disolución de polímero en forma de película delgada;

(iii) someter la película delgada a inversión de fase para obtener una membrana porosa; y opcionalmente

5 (iv) lavar la membrana porosa.

La disolución de polímero para preparar una membrana contiene un polímero y un copolímero de bloques como agente humectante. Las disoluciones de polímero típicas comprenden al menos un disolvente y pueden comprender también al menos un no disolvente. Disolventes adecuados son, por ejemplo, N,N-dimetilformamida (DMF); N,N-dimetilacetamida (DMAc); N-metil-pirrolidona (NMP); dimetilsulfóxido (DMSO); metilsulfóxido; tetrametilurea; dioxano; succinato de dietilo; cloroformo y tetracloroetano; y sus mezclas. Sustancias no disolventes adecuadas son, por ejemplo: agua; diversos polietilenglicoles (PEGs; por ejemplo, PEG-200, PEG-300, PEG-400, PEG-1000); diversos propilenglicoles; diversos alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, alcohol isopropílico (IPA, por sus siglas en inglés), alcoholes amílicos, hexanoles, heptanoles y octanoles; alcanos, tales como hexano, propano, nitropropano, heptanos y octano; y cetonas, ésteres y éteres, como acetona, butiléter, acetato de etilo y acetato de amilo; ácidos, tales como ácido acético, ácido cítrico y ácido láctico; y diversas sales, como cloruro de calcio, cloruro de magnesio y cloruro de litio; y sus mezclas.

Las disoluciones de moldeo típicas contienen el polímero en una cantidad comprendida en el intervalo de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de resina; el copolímero de bloques hidrofílico en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 2 % y más preferiblemente de aproximadamente 0,3 % a aproximadamente 1 %; NMP en un intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 90 % en peso; DMF en un intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 90 % en peso y DMAc en un intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 90 % en peso.

Los componentes adecuados de las disoluciones de moldeo son conocidos en la técnica y pueden ser usados según se desee. Entre los ejemplos de disoluciones que contienen polímeros y disolventes y no disolventes de ejemplo se incluyen los descritos en, por ejemplo, los documentos de las patentes de Estados Unidos números: 4.629.563, 4.900.449, 4.964.990, 5.444.097, 5.846.422, 5.906.742, 5.928.774, 6.045.899 y 7.208.200.

La disolución de moldeo se moldea en forma de lámina delgada sobre una placa de vidrio o sobre un sustrato que se mueve, tal como una cinta transportadora. De forma alternativa, la disolución de moldeo se moldea en forma de fibra hueca.

La inversión de fase se puede efectuar mediante cualquier método conocido. La inversión de fase puede incluir la evaporación del disolvente y del no disolvente (proceso en seco); la exposición al vapor de un no disolvente, como vapor de agua, que se absorbe sobre la superficie expuesta (proceso de precipitación inducido en fase de vapor); la precipitación en un no disolvente líquido, generalmente agua (proceso húmedo); o la precipitación térmica (enfriamiento brusco) de una película caliente de tal forma que la solubilidad del polímero se disminuye mucho de forma repentina (proceso térmico).

En una realización, la inversión de fase se realiza exponiendo la disolución moldeada al vapor de un no disolvente, por ejemplo, una atmósfera de humedad controlada; luego la disolución moldeada se sumerge en una bañera de un no disolvente, como un bañero de agua.

De manera alternativa, la membrana hidrofóbica se puede revestir con un polímero de bloques hidrofílico. Así, por ejemplo, se puede recubrir con una disolución de un copolímero de bloques una membrana porosa formada a partir de un polímero hidrofóbico aromático, o se puede sumergir una membrana porosa en una disolución del copolímero de bloques y, opcionalmente, se puede calentar para obtener una membrana porosa modificada hidrofílicamente.

Como se ilustra en la figura 1, la microestructura de la membrana porosa según una realización de la invención incluye los segmentos hidrofílicos 3 sobre la superficie de los poros de la membrana, mejorando de esta forma la hidrofilia de la membrana. El segmento polimérico hidrofóbico aromático 2 del copolímero de bloques se auto-orienta con el polímero hidrofóbico aromático 1.

Las membranas porosas según las realizaciones de la invención tienen una tensión superficial de mojado crítica (CWST por sus siglas en inglés) se aproximadamente 70 a aproximadamente 90 dinas/cm o más, por ejemplo, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84 o 86 dinas/cm.

Las membranas porosas según las realizaciones de la invención encuentran utilidad como membranas de microfiltración o ultrafiltración o en la preparación de membranas de nanofiltración, membranas para ósmosis inversa, membranas para separación de gases, membranas de permeación de vapor o pervaporación, membranas para diálisis, destilación con membranas, membranas para cromatografía, y/o como membranas para ósmosis directa y membranas de ósmosis por presión retardada.

Las membranas porosas según las realizaciones de la invención tienen un tamaño de poro de aproximadamente 0,05 μm a aproximadamente 10 μm o más y encuentran usos como membranas de microfiltración. Las membranas porosas según ciertas realizaciones de la invención tienen un tamaño de poro de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 0,5 μm y encuentran uso como membranas de nanofiltración.

5 Las membranas porosas según las realizaciones de la invención se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo, por ejemplo, aplicaciones diagnósticas (incluyendo, por ejemplo, preparación de muestras y dispositivos de diagnóstico de flujo lateral); aplicaciones para chorros de tinta; para filtrar fluidos en la industria farmacéutica; para filtrar fluidos en aplicaciones médicas (incluyendo su uso en casa y/o por el paciente, por ejemplo, aplicaciones intravenosas, incluyendo también, por ejemplo, filtrar fluidos biológicos como sangre (por ejemplo para eliminar leucocitos)); para filtrar fluidos en la industria electrónica (por ejemplo filtrar fluidos fotoprotectores en la industria de microelectrónica); para filtrar fluidos en la industria de alimentos y bebidas; para clarificación; para filtrar fluidos que contienen anticuerpos y/o proteínas; para filtrar fluidos que contienen ácidos nucleicos; en la detección de células (incluyendo aplicaciones *in situ*); en la recogida de células y/o para filtrar fluidos de cultivo de células. De forma alternativa, o adicional, las membranas según las realizaciones de la invención se pueden usar para filtrar aire y/o gases y/o se pueden usar para aplicaciones de ventilación (por ejemplo, permitiendo que pase a través de ellas el aire y/o gases, pero no el líquido). Las membranas según las realizaciones de la invención se pueden usar en una amplia variedad de dispositivos, incluyendo dispositivos y productos quirúrgicos, como, por ejemplo, dispositivos quirúrgicos oftálmicos.

Según las realizaciones de la invención, la membrana porosa puede tener diversas configuraciones, entre las que se incluyen: plana, en forma de lámina delgada, plegada, tubular, espiral y en forma de fibra hueca.

Las membranas porosas según las realizaciones de la invención se disponen, típicamente, en un alojamiento o armazón que comprende al menos una válvula de entrada y una de salida y que define al menos un recorrido de fluido entre la válvula de entrada y la de salida, de manera que al menos una membrana según la invención o un filtro que incluye una membrana según la invención están situados a lo largo del recorrido del flujo de fluidos, para proporcionar un dispositivo de filtrado o un módulo de filtrado. A modo de ilustración, en una realización el dispositivo de filtrado comprende un módulo de filtrado de flujo cruzado, comprendiendo el bastidor una válvula de entrada, una primera válvula de salida que comprende una válvula de salida de concentrado y una segunda válvula de salida que comprende una válvula de salida de permeado y definiendo un primer recorrido de flujo de fluido entre la válvula de entrada y la primera válvula de salida y un segundo recorrido de flujo de fluido entre la válvula de entrada y la segunda válvula de salida, de manera que al menos una membrana según la invención o un filtro que incluye una membrana según la invención están situados a lo largo del primer recorrido de flujo de fluido.

El módulo o dispositivo de filtrado puede ser esterilizable. Se puede emplear cualquier alojamiento de forma adecuada y que proporcione una válvula de entrada y una o más válvulas de salida.

El alojamiento, armazón o bastidor se puede fabricar con cualquier material impermeable rígido adecuado, incluyendo cualquier material termoplástico impermeable que sea compatible con el fluido que se procese. Por ejemplo, el bastidor se puede fabricar con un metal, como acero inoxidable, o con un polímero, por ejemplo un polímero transparente o traslúcido, tal como una resina acrílica, de polipropileno, de poliestireno o de policarbonato.

Los siguientes ejemplos ilustran de forma adicional la invención pero, por supuesto, no debería interpretarse que limitan su alcance de ninguna manera.

40 **Ejemplo 1**

Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero de bloques según una realización de la invención.

Se añadieron 500 g de polietersulfona BASF ULTRASON™ E6020 lentamente a 1,5 litros de DMAc en un reactor de 3 litros provisto de un agitador de hélice a 110 °C. Después de que el polímero se disolviera completamente, se añadieron 12,5 g de K_2CO_3 . Tras otras 2,5 h de agitación adicional, se añadió una mezcla de alil glicidil éter (400 ml) y glicidol (100 ml) y la mezcla de reacción se removió a 110 °C durante 12 horas. La mezcla de reacción caliente se añadió lentamente a 15 litros de agua destilada, agitada enérgicamente. El producto obtenido se filtró y después se agitó en etanol (5 litros) durante toda la noche. El precipitado se filtró, se lavó con 2 l de etanol y se secó en un horno de vacío a 50 °C durante toda una noche para proporcionar 760 g del producto copolímero de bloques (PES-Pg-PoliAGE) con 61 % en moles de bloques PES y 39 % en moles de bloques A que contenían glicidol y alil glicidil éter polimerizados, según se determinó mediante espectroscopía RMN de protón.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de otro copolímero de bloques según una realización de la invención.

Se añadieron 200 g de polietersulfona Sumitomo 5003PS lentamente a 0,5 litros de DMAc a 110 °C. Después de que el polímero se disolviera completamente, se añadieron 12,5 g de K_2CO_3 . Tras otras 2,5 h de agitación adicional, se añadió una mezcla de alil glicidil éter (160 ml) y glicidol (40 ml) y la mezcla de reacción se agitó a 110 °C durante 12 horas. La mezcla de reacción caliente se añadió lentamente a 7 litros de agua destilada, agitada enérgicamente.

El producto obtenido se filtró y después se agitó en etanol (1,5 litros) durante toda la noche. El precipitado se filtró, se lavó con 0,75 l de etanol y se secó en un horno de vacío a 50 °C durante toda una noche para proporcionar 260 g del producto copolímero de bloques, PES-Pg/PoliAGE, con 57 % en moles de bloques PES y 43 % en moles de bloques A que contenían glicidol y alil glicidil éter polimerizados, según se determinó mediante espectroscopía RMN de protón.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de otro copolímero de bloques según una realización de la invención, PES-Pm-MEA.

Se disolvieron 30 g de PES-Pg/PoliAGE del ejemplo 1 en DMAc (100 ml) a 80 °C. Después de que el polímero se disolviera completamente, la disolución se purgó con nitrógeno durante 5 minutos. Se añadieron 3 g de clorhidrato de aminoetanotiol y 50 mg de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y la mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 21 h. La mezcla de reacción caliente se precipitó mediante la adición gota a gota sobre etanol (750 ml). El precipitado resultante se reconstituyó en etanol (250 ml) y se agitó adicionalmente durante 2 horas. El precipitado resultante se filtró y se secó en un horno de vacío a 50 °C durante toda la noche para dar 32 g del producto deseado, PES-Pm-MEA, con 61 % en moles de PES, 28 % en moles de grupos aminoetanotiol y 11 % en moles de grupos alilo, según se determinó mediante espectroscopía RMN de protón.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de otro copolímero de bloques según una realización de la invención, PES-Pm-MDMAE.

Se disolvieron 20 g de PES-Pg/PoliAGE del ejemplo 1 en DMAc (160 ml) a 80 °C. Después de que el polímero se disolviera completamente, la disolución se purgó con nitrógeno durante 5 minutos. Se añadieron 15 g de clorhidrato de 2-(dimetilamino)etanotiol y 80 mg de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y se agitó la mezcla de reacción a 80 °C durante toda la noche. La mezcla de reacción caliente se precipitó mediante la adición gota a gota sobre IPA (550 ml). El precipitado resultante se agitó adicionalmente en IPA (100 ml) durante 2 horas. El precipitado se filtró y se lavó con agua desionizada (1000 ml) y luego con IPA (500 ml). El producto resultante se secó en un horno de vacío a 50 °C durante toda la noche para dar 23 g del producto deseado, PES-Pm-MDMAE, con 61 % en moles de PES, 34 % en moles de grupos dimetilamino-etanotiol y 5 % en moles de grupos alilglicidilo restantes, según se determinó mediante espectroscopía RMN de protón.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de otro copolímero de bloques según una realización de la invención, PES-Pm-MES.

Se disolvieron 30 g de PES-Pg/PoliAGE del ejemplo 1 en DMAc (150 ml) a 80 °C. Después de que el polímero se disolviera completamente, la disolución se purgó con nitrógeno durante 5 minutos. Se añadieron 25 g de 2-mercaptoetanosulfonato de sodio y 500 mg de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y se agitó la mezcla de reacción a 80 °C durante toda la noche. La mezcla de reacción caliente se precipitó mediante la adición gota a gota sobre IPA (250 ml). El precipitado se agitó adicionalmente en IPA durante 2 horas, se filtró y se secó en un horno de vacío a 50 °C durante toda la noche. Se obtuvieron 34 g del producto deseado, PES-Pm-MES, con 61 % en moles de PES, 35 % en moles de ácido mercaptoetanosulfónico y 4 % en moles de grupos alilo, según se determinó mediante espectroscopía RMN de protón.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de otro copolímero de bloques según una realización de la invención, PES-Pm-MPS.

Se disolvieron 40 g de PES-Pg/PoliAGE del ejemplo 1 en DMAc (250 ml) a 80 °C. Después de que el polímero se disolviera completamente, la disolución se purgó con nitrógeno durante 5 minutos. Se añadieron 25 g de sal sódica del ácido mercaptopropano-sulfónico y 500 mg de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y se agitó la mezcla de reacción a 80 °C durante toda la noche. La mezcla de reacción caliente se precipitó mediante la adición gota a gota sobre IPA (750 ml). El precipitado se agitó adicionalmente en IPA durante 2 horas, se filtró y se secó en un horno de vacío a 50 °C durante toda la noche. Se obtuvieron 48 g del producto deseado, PES-Pm-MPS, con 61 % en moles de PES, 36 % en moles de ácido mercaptopropanosulfónico y 3 % en moles de grupos alilo, según se determinó mediante espectroscopía RMN de protón.

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la preparación de otro copolímero de bloques según una realización de la invención, PES-Pm-MAA.

5 Se disolvieron 20 g de PES-Pg/PoliAGE del ejemplo 1 en DMAc (100 ml) a 80 °C. Después de que el polímero se disolviera completamente, la disolución se purgó con nitrógeno durante 5 minutos. Se añadieron 15 g de sal sódica de ácido mercaptoacético y 200 mg de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y se agitó la mezcla de reacción a 80 °C durante toda la noche. La mezcla de reacción caliente se precipitó mediante la adición gota a gota de etanol (550 ml). Luego, se agitó el precipitado durante 2 horas más, se filtró y se secó en un horno de vacío a 50 °C durante la noche. Se obtuvieron 22 g del producto deseado, PES-Pm-MAA, con 61 % en moles de PES y 38 % en moles de ácido mercaptoacético, según se determinó mediante espectroscopía RMN de protón. No se observaron grupos alilo libres.

10 Todas las referencias, incluyendo publicaciones, solicitudes de patentes y patentes, citadas en este documento se incorporan al mismo como referencia en el mismo grado en que lo serían si se indicara que cada referencia se incorporara de manera individual y específica como referencia y como si fuera descrita completamente en este documento.

15 Debe interpretarse que el uso de las expresiones “uno o una” y “el” y “al menos uno o una” y similares referencias en el contexto de la descripción de la invención (especialmente en el contexto de las reivindicaciones siguientes) cubre tanto el singular como el plural, a menos que se indique aquí otra cosa o que se contradiga claramente con el contexto. Debe interpretarse que el uso de la expresión “al menos uno” seguido de una lista de uno o más objetos o artículos (por ejemplo “al menos uno de A y B”) significa uno de los objetos o artículos de la lista (A o B) o cualquier combinación de dos o más de los elementos listados (A y B) a menos que se indique aquí otra cosa o que se contradiga claramente con el contexto. Debe interpretarse que las expresiones “que comprende”, “que tiene”, “que incluye” y “que contiene” son expresiones indefinidas (es decir, que significan “que incluye, pero sin estar limitadas a”), a menos que se indique otra cosa. La indicación de intervalos de valores en este documento simplemente pretende servir como un método taquigráfico de referirse de manera individual a cada valor por separado que está dentro del intervalo, a menos que se indique otra cosa, y cada valor por separado se incorpora a esta especificación de la misma forma que si fuera indicado específicamente de forma individual. Todos los métodos descritos en este documento se pueden llevar a cabo en cualquier orden adecuado, a menos que se indique otra cosa o que se contradigan claramente con el contexto. El uso de cualquiera de los ejemplos o del léxico para los ejemplos (como en “tal como”) que se proporcionan en esta especificación simplemente pretenden ilustrar mejor la invención y no plantean una limitación al alcance de la invención a menos que se reivindique otra cosa. Ningún léxico de la especificación debería interpretarse como indicador de que cualquier elemento no reivindicado es esencial para la práctica de la invención.

20
25
30
35 Las realizaciones preferidas de esta invención se describen en este documento, incluyendo el mejor modo de llevar a cabo la invención que conocen los inventores. La lectura de la descripción precedente hará que resulten evidentes variaciones de estas realizaciones preferidas a las personas con un conocimiento normal de la técnica. Los inventores esperan que los conocedores de la técnica utilicen tales variaciones según resulte adecuado y los inventores pretenden que la invención se practique de otra forma diferente a la descrita específicamente en este documento. De acuerdo con ello, esta invención incluye todas las modificaciones y equivalentes de la materia objeto de la misma indicadas en las reivindicaciones anexas a continuación, tal como está permitido por la ley aplicable. Además, la invención incluye cualquier combinación de los elementos previamente descritos en todas las posibles variaciones de los mismos, a menos que se indique aquí otra cosa o que se contradiga claramente con el contexto.

40

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de bloques de fórmula A-B-A (I) o A-B (II), en la que el bloque A es:

(i) un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, que tiene uno o más grupos alilo; o

5 (ii) un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, en el que uno o más de los grupos alilo del copolímero se ha sustituido por un grupo 1,2-dihidroxi-propilo o por un grupo de fórmula $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, donde a es 3 y b es de 1 a 3 y X se escoge entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un zwitterion, un grupo halógeno, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal suya; y

el bloque B es un segmento polimérico hidrofóbico aromático.

10 2. El copolímero de bloques de la reivindicación 1, en el que el bloque A es (i) un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, que tiene uno o más grupos alilo.

15 3. El copolímero de bloques de la reivindicación 1, en el que el bloque A es (ii) un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, en el que uno o más de los grupos alilo del copolímero se ha sustituido por un grupo 1,2-dihidroxi-propilo o por un grupo de fórmula $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, donde a es 3 y b es de 1 a 3 y X se escoge entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un zwitterion, un grupo halógeno, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal suya.

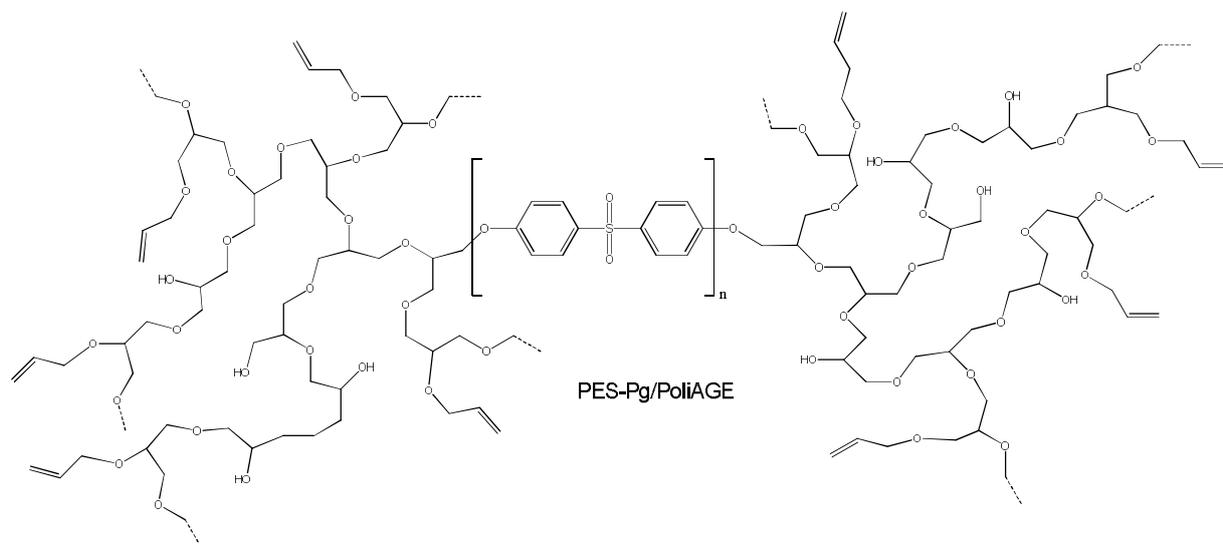
20 4. El copolímero de bloques de las reivindicaciones 1 o 3, donde, como X, el grupo ácido es un ácido sulfónico o un ácido carboxílico, el grupo básico es un grupo amino, un grupo alquilamino o un grupo dialquilamino, el catión es un grupo amonio cuaternario y el zwitterion es un grupo alquilsulfonato de amonio cuaternario de fórmula $-N^+(R^1R^2)-(CH_2)_c-SO_3^-$, en el que R^1 y R^2 son grupos alquilo y c es de 1 a 3.

25 5. El copolímero de bloques de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el segmento polimérico hidrofóbico aromático se escoge entre segmentos de polisulfona, polietersulfona, polifenilenéter, polifenilenoóxido, policarbonato, poli(ftalozinona éter sulfona cetona), polietercetona, polietertercetona, polietercetonacetona, poliimida, polieterimida y poliamidaimida, preferiblemente

en el que el segmento polimérico hidrofóbico aromático es polietersulfona.

6. El copolímero de bloques de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el bloque A es un copolímero ramificado.

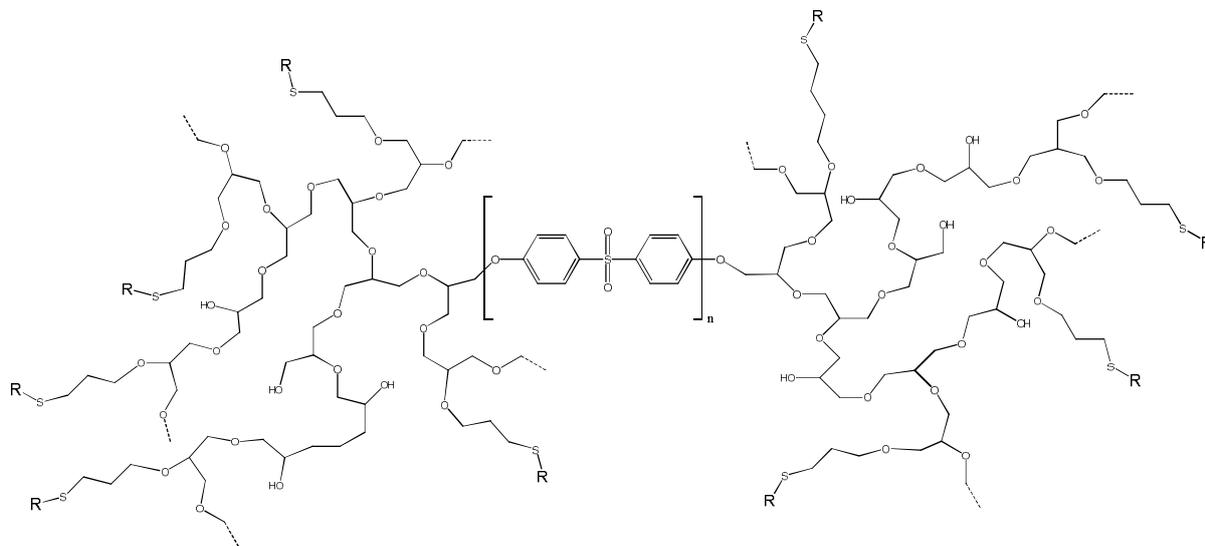
7. El copolímero de bloques de cualquiera de las reivindicaciones 1-2 y 4-6, que tiene la siguiente estructura:



30

en la que n es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000.

8. El copolímero de bloques de cualquiera de las reivindicaciones 1, 3-5 y 7, que tiene la estructura siguiente:



PES-Pm

en la que R es un grupo alilo o $-(CH_2)_b-X$, donde b tiene un valor de 1 a 3 y n es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000, preferiblemente

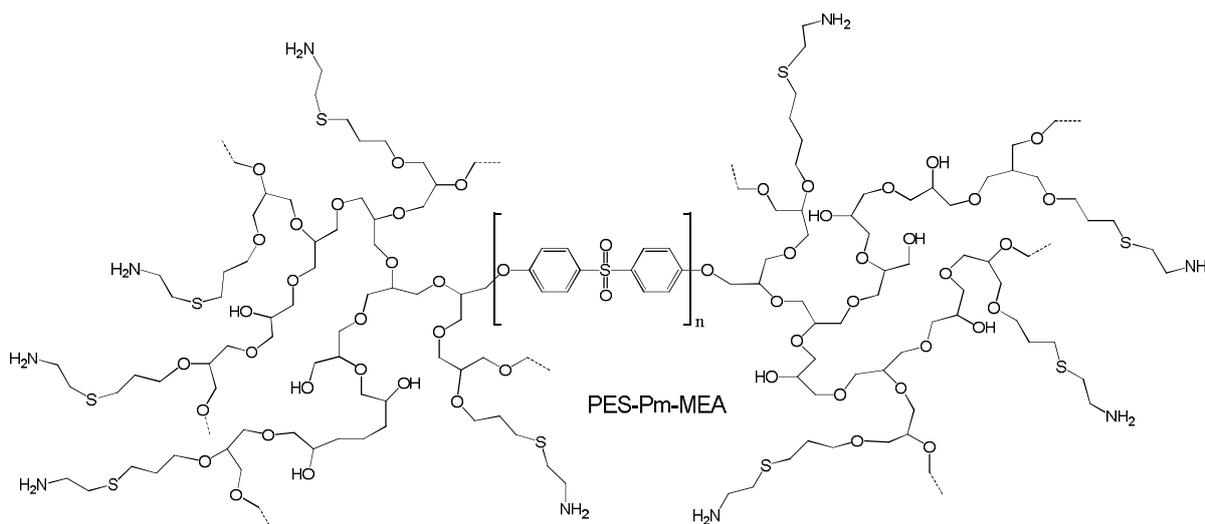
5 en el que R es $-(CH_2)_b-X$, opcionalmente

en el que X se escoge entre grupos amino, dimetilamino, $-CH_2CH_2SO_3H$, $-CH_2CH_2CH_2SO_3H$, $-CH_2CO_2H$ y $CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ y sus combinaciones.

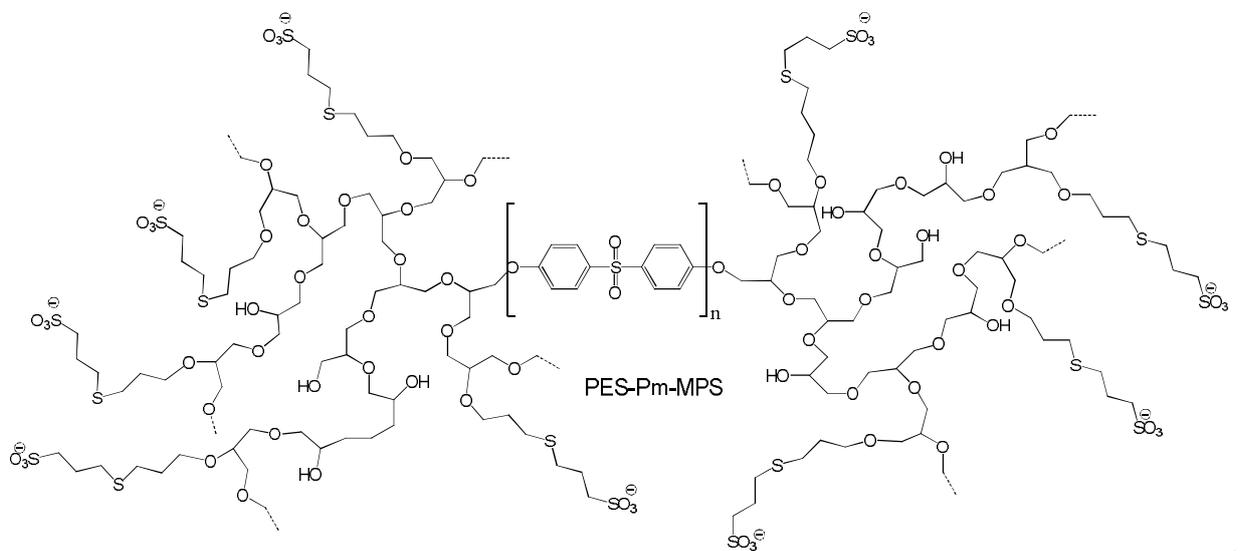
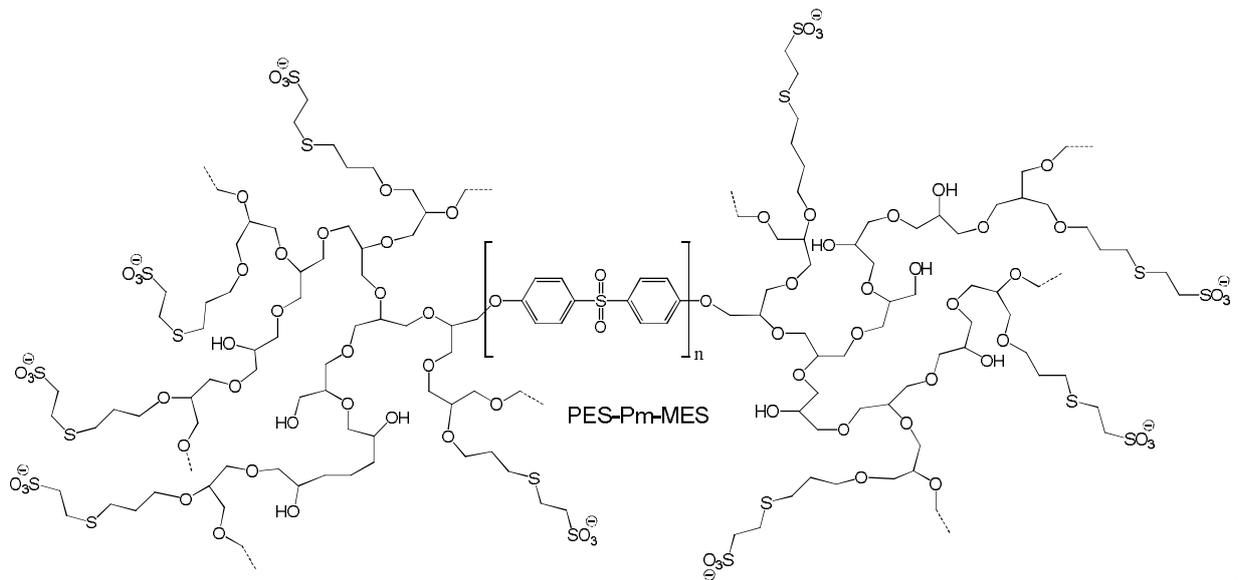
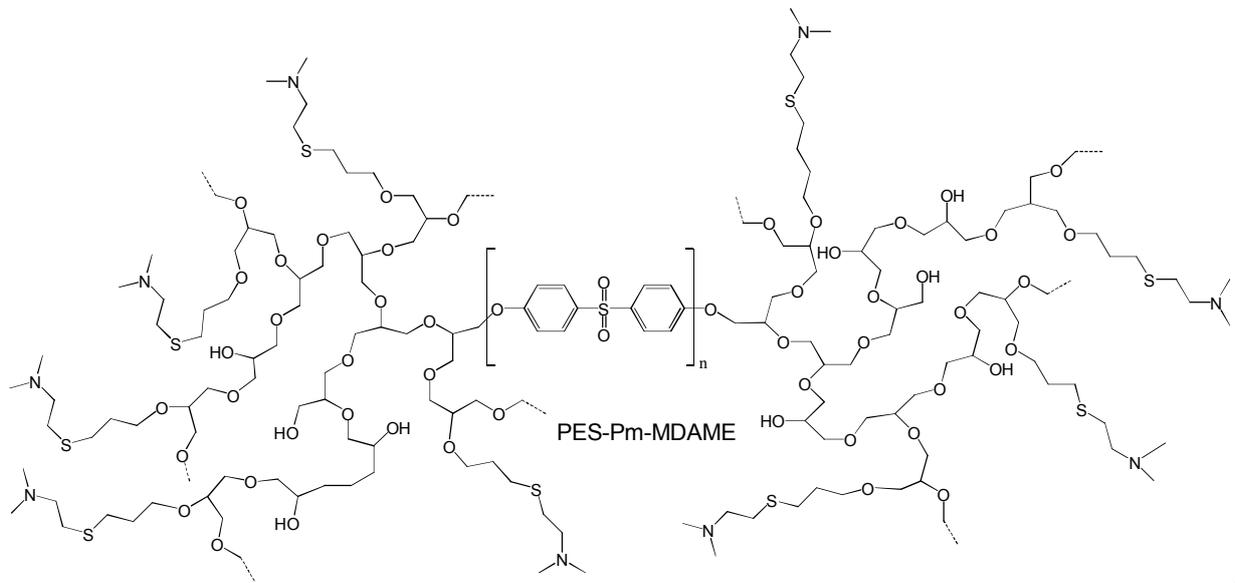
9. El copolímero de bloques de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el bloque A está presente en una cantidad de aproximadamente 20 % a aproximadamente 50 % en moles y el bloque B está presente en una cantidad de aproximadamente 50 % a aproximadamente 80 % en moles.

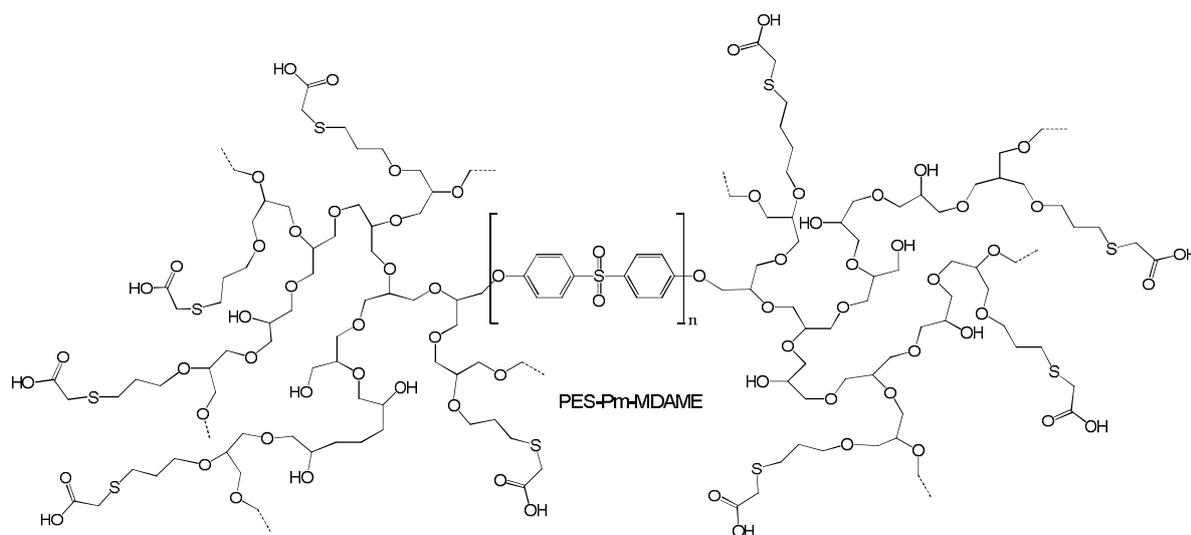
10

10. El copolímero de bloques de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-9, que tiene una de las estructuras siguientes:



PES-Pm-MEA





donde n es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000.

11. Un método de preparación de un copolímero de bloques de fórmula: A-B-A (I) o A-B (II), en el que el bloque A es un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, el copolímero tiene uno o más grupos alilo y el bloque B es un segmento polimérico hidrofóbico aromático; el método comprende:

(i) proporcionar un segmento polimérico hidrofóbico aromático que tiene uno o más grupos funcionales terminales escogidos entre grupos hidroxilo, mercapto y amino; y

(ii) llevar a cabo la polimerización por apertura del anillo del alil glicidil éter y el glicidol sobre el segmento polimérico hidrofóbico aromático.

12. Un método de preparación de un copolímero de bloques de fórmula: A-B-A (I) o A-B (II),

en el que el bloque A es un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, tal como se ha descrito previamente, en el que uno o más de los grupos alilo del copolímero se ha sustituido por un grupo 1,2-dihidroxipropilo o por un grupo de fórmula $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, donde a es 3 y b es de 1 a 3 y X se escoge entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un zwitterion, un grupo halógeno, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal suya; y

B es un segmento polimérico hidrofóbico aromático;

que comprende:

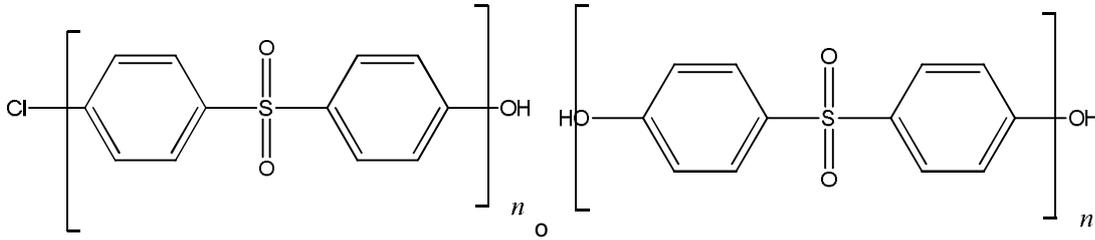
(i) proporcionar un copolímero de bloques de fórmula: A-B-A (Ia) o A-B (IIa), en el que el bloque A es un copolímero de glicidol y alil glicidil éter, el copolímero comprende uno o más grupos alilo y el bloque B comprende un segmento polimérico hidrofóbico aromático, y

(ii) hacer reaccionar el copolímero de bloques de fórmula (Ia) o (IIa) con un agente escogido entre: un agente oxidante, un carboxil alcanotiol o una sal suya, un alcanotiol sulfónico o una sal suya, un (dialquilamino)alcanotiol o una sal suya, un haloalcanotiol, un hidroxialcanotiol, un acilalcanotiol, un alcoxialcanotiol, un alquiltioalcanotiol, un aldehídoalcanotiol, un amidoalcanotiol, un carbamoilalcanotiol, un ureidoalcanotiol, un cianoalcanotiol, un nitroalcanotiol, un epoxialcanotiol, cisteína, una acilcisteína, un aminoalcanotiol o una sal suya, un alquilaminoalcanotiol, un dialquilaminoalcanotiol y un alquilamonio alcanotiol sulfónico o una sal suya.

13. El método de las reivindicaciones 11 o 12, en el que el segmento polimérico hidrofóbico aromático se escoge entre segmentos de polisulfona, polietersulfona, polifenilenéter, polifenilenoóxido, policarbonato, poli(ftalozinona éter sulfona cetona), polietercetona, polieteretercetona, polietercetonaacetona, poliimida, polieterimida y poliamidaimida, preferiblemente

en el que el segmento polimérico hidrofóbico aromático es polietersulfona.

14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en el que el segmento polimérico hidrofóbico aromático B tiene la fórmula:



en la que n es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000.

5 15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 11-14, en el que la polimerización por apertura de anillo se lleva a cabo en presencia de una base, preferiblemente

en el que la base se escoge entre: carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio, butóxido terciario de sodio, butóxido terciario de potasio, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de amonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, carbonato de bario, hidróxido de bario, 10 hidróxido de cesio, carbonato de litio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, amida de sodio, amida de litio y combinaciones suyas.

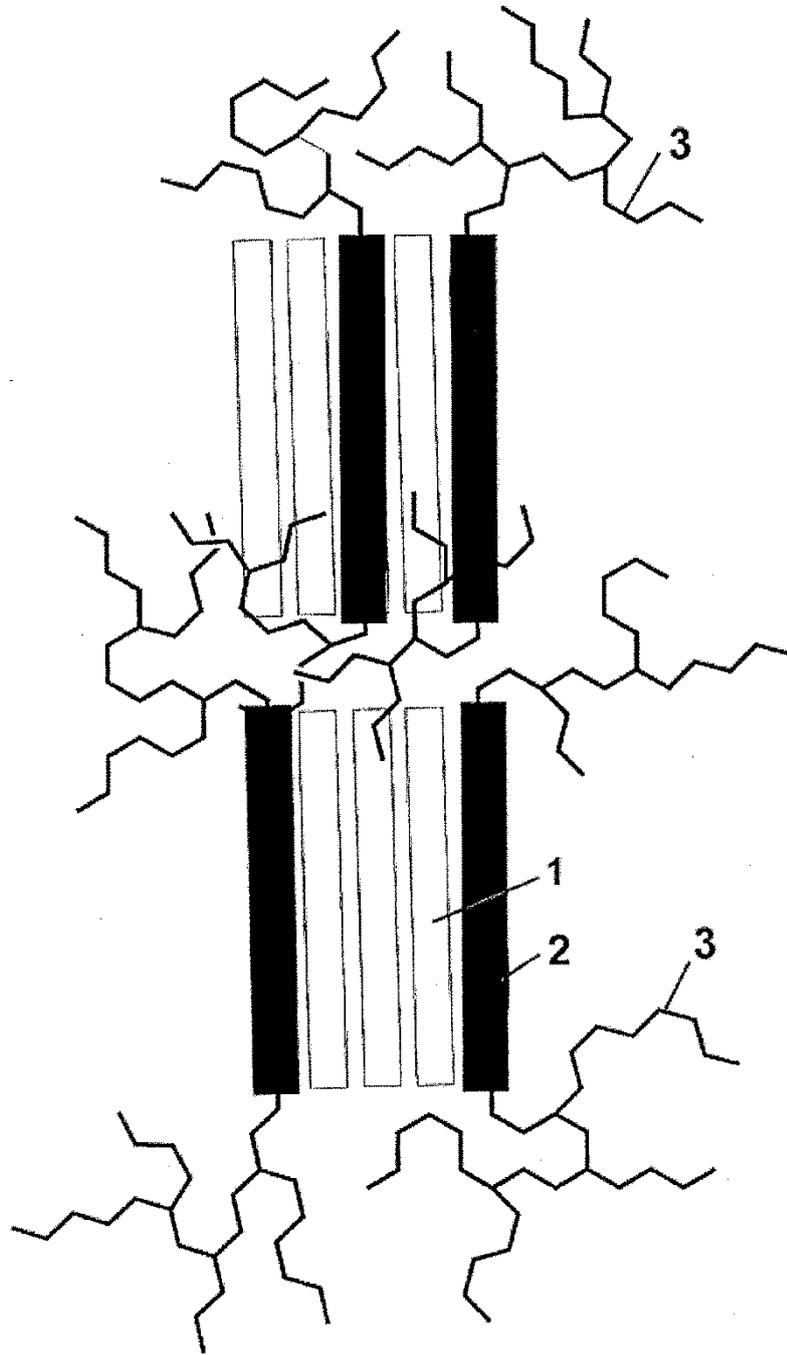


FIG. 1