

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 198**

51 Int. Cl.:

C08G 18/61	(2006.01) B01D 61/14	(2006.01)
C08G 18/73	(2006.01) B01D 69/02	(2006.01)
C08G 18/50	(2006.01) B01D 71/68	(2006.01)
C08G 18/64	(2006.01) B01D 71/70	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01) B01D 71/80	(2006.01)
C08L 39/06	(2006.01) C08G 18/40	(2006.01)
C08L 75/04	(2006.01) C08L 83/10	(2006.01)
C08L 81/06	(2006.01) C08G 77/458	(2006.01)
B01D 71/54	(2006.01)	
B01D 53/22	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2011 PCT/EP2011/052956**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2011 WO11110441**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2011 E 11705889 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2545096**

54 Título: **Copolímero de bloque de poliuretano que contiene uno o más en bloques de polisiloxano para membranas**

30 Prioridad:

18.06.2010 EP 10166455
09.03.2010 EP 10155922

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.05.2017

73 Titular/es:

POLYMERS CRC LTD. (100.0%)
8 Redwood Drive
Notting Hill, Victoria 3168, AU

72 Inventor/es:

WEISS, THOMAS y
MANSOURI, JALEH

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 612 198 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

Copolímero de bloque de poliuretano que contiene uno o más en bloques de polisiloxano para membranas

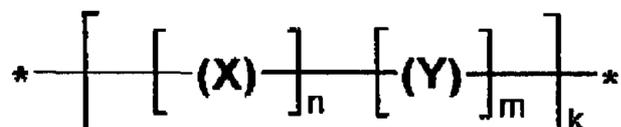
La presente invención se relaciona con copolímeros de bloque de poliuretano novedosos con base en polisiloxano (tensioactivos) con unidades de anclaje, su uso como aditivos de antibioadhesión especialmente en la preparación de membranas, y membranas de polímero, especialmente para microfiltración, ultrafiltración o separación de gases o propósitos de purificación, que contienen los copolímeros novedosos.

El problema de bioincrustación es pronunciado en membranas semipermeables usadas para propósitos de separación como microfiltración, ultrafiltración u ósmosis inversa. Las membranas pueden ser clasificadas de acuerdo a su dimensión de poro en la mayoría de los perfiles de aplicación. Por ejemplo, en aplicaciones de filtración de agua, se usan las membranas de ultrafiltración (diámetro de poro aproximado: 100-1000 nm) para tratamiento de aguas residuales que retienen material orgánico y bioorgánico. Se requieren diámetros mucho más pequeños en aplicaciones de destilación (ósmosis inversa; diámetro de poro aproximado de 1 nm) para retener iones. En estas aplicaciones, el medio ambiente es una fase acuosa, donde el bloqueo potencial ocurre por adhesión de microorganismos y formación de biopelículas. En consecuencia, se desea una membrana con propiedades de antiadhesión, que reducirá la formación de biopelículas y de esta forma requerirá menos ciclos de limpieza.

El documento US-5102547 propone diferentes métodos para la incorporación de materiales oligo-dinámicos que incluyen polvos de plata y coloides de plata en membranas. El documento US-6652751 compara diferentes membranas bacteriostáticas obtenidas después de poner en contacto soluciones de polímero que contiene una sal metálica con un baño de coagulación que contiene un agente reductor. Las membranas que contienen ciertos polímeros modificados también han sido propuestas para mejorar la resistencia a la incrustación; el documento WO 09/098161 divulga ciertas polisulfonas con grupo funcional alcoxiamino como aditivos para el propósito. El documento WO 07/053163 recomienda la incorporación de ciertos copolímeros de injerto con base en una columna vertebral de polisiloxano en materiales poliméricos tales como recubrimientos para impartir propiedades de antiincrustamiento. Las propiedades hidrófobas de los polisiloxanos ya han sido explotadas para impartir propiedades de "liberación de incrustación " para superficies recubiertas por estos polímeros o por ciertos polímeros que contienen bloques de polisiloxano (véase S. Krishnan, J. Mater. Chem. 2008, 18, 3405, y las referencias citadas en éste). Los documentos JP-A-57-156004 y JP-A-57-156005 divulgan una membrana permeable selectiva que consiste en un poliuretano que comprende restos de siloxano.

Se han encontrado ya ciertos copolímeros de bloque con unión de uretano, que muestran específicamente propiedades de antiincrustación ventajosas. Debido a su buena compatibilidad, los presentes copolímeros de bloque pueden ser incorporados completamente en otros polímeros de matriz, o rígidamente anclados en estas matrices y enriquecidos en la superficie. Así, los presentes copolímeros de bloque pueden ser usados convenientemente como un aditivo que imparte propiedades antimicrobianas y de antibioadhesión a artículos poliméricos y sus superficies, por ejemplo cuando se incorporaron en una membrana, específicamente una membrana para propósitos de filtración de agua. Los presentes copolímeros de bloque contienen uno o más bloques de polisiloxano como componente diol (B), cuyos grupos terminales alcohol se extienden opcionalmente por uno o más restos de éter. Se contiene adicionalmente bloques de polisulfona aromática (C) como segundo componente diol. Se efectúa el enlace entre los bloques diol por enlazadores de uretano (A) derivados de diisocianatos aromáticos o alifáticos.

En un primer aspecto general, la presente invención pertenece así a moléculas oligo- y poliuretano que comprenden dichos componentes (A), (B) y (C) de la fórmula



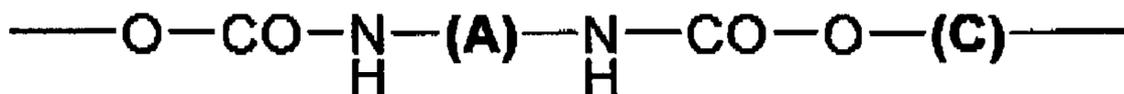
(I)

en la que k y n independientemente son números desde 1 a 100, m es del rango 1-100, donde (X) es un bloque de fórmula



(II)

y (Y) es un bloque de fórmula



(III).

(A) es un residuo de un enlazador de diisocianato alifático o aromático,

(B) es un residuo de un oligo- u polisiloxano lineal que contiene grupos terminales alcohol, y que contiene opcionalmente además uno o más radicales de éter alifático, y

5 (C) es un bloque de oligo- u polisulfona aromática.

Los bloques (X) y (Y) en la fórmula I pueden estar en orden estadístico o, nuevamente, en bloques; el procedimiento usual (véanse ejemplos presentes) produce bloques (X) y (Y) en orden estadístico. Los restos (A), (B) y (C) pueden también comprender cantidades menores de residuos tri o polivalentes, por ejemplo incluyendo una cantidad menor de un triisocianato y/o tetraisocianato en la preparación del presente oligo- o poliuretano. Las especies resultantes ramificadas comparten las propiedades ventajosas de los presentes oligo- y poliuretanos lineales, y son incluidos por la presente invención.

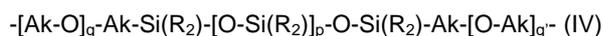
10

Las moléculas de oligo- y poliuretano preferidas de la invención contienen al menos un bloque (X) y al menos un bloque (Y); se prefiere que n y m varíen desde 2 a 50, se prefiere que k varíe desde 1 a 20. El peso molecular (Mn) está preferiblemente en el rango de 1500 a 100000, más preferiblemente en el rango de 4000 a 25000. Los compuestos más preferidos muestran una polidispersidad que varía desde 1.5 a 3.0.

15

(A) preferido es un residuo divalente seccionado de alquileo C₂-C₁₂ y Ar.

(B) preferido es un residuo divalente de un oligo- o polisiloxano de la fórmula



20 en la que Ak representa alquileo C₂-C₄, R representa alquilo C₁-C₄, y cada una de p, q y q' independientemente es un número seleccionado del rango 0-50. En restos más preferidos (B) de la fórmula (IV), p varía desde 1 a 50, especialmente desde 2 a 50.

(C) preferido es un monómero de sulfona difenil o bloque de oligómero o polímero lineal que contiene 1-50 fragmentos de fenil-SO₂-fenilo, y además opcionalmente 1-50 fragmentos adicionales de Ar, cuyo restos son, en caso del oligómero o polímero, enlazados por medios seleccionados de enlaces directos y espaciadores Sp;

25 Ar es seleccionado de -Ph-Ph- y -Ph-Sp-Ph-;

Ph es fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄;

donde los espaciadores Sp independientemente son -O- o alquileo C₁-C₃.

Los grupos terminales en el oligómero o polímero (marcados por asteriscos* en la fórmula I) principalmente son constituyentes mono-reaccionados del poliuretano (por ejemplo OH libre del componente diol, o diisocianato mono-reaccionado [-CO-NH-A-NCO], unido a (B) o (C) en el lado derecho de la fórmula I; o componente diol mono-reaccionado HO-(B)- o HO-(C) unido en el lado izquierdo de la fórmula I). La terminación de cadena también puede ser afectada por la inclusión de una cierta cantidad (por ejemplo hasta 20 mol-%) de constituyentes monofuncionales, por ejemplo monoalcoholes R'-(B)-OH o R''-(C)-OH donde R' es alquilo (tal como alquilo C₁-C₄), Ar o especialmente H; R' (unido apropiadamente a (B) o (C)) que forma así uno o ambos grupos terminales. Por consiguiente, los presentes oligo- y poliuretanos son esencialmente libres de grupos terminales silano típicos como Si(R'')₃, donde R₇ es cualquiera de H, alquilo, alcoxi.

30

35

La invención pertenece adicionalmente a una membrana, específicamente membrana semipermeable, que comprende la composición de polímero anterior. La membrana de la invención generalmente muestra al menos un recubrimiento de 8 veces de silicio, específicamente un enriquecimiento de 8 a 25 veces de silicio, en la sección 2-10 nm de la superficie de membrana sobre el contenido de silicio promedio de membrana. La invención incluye el uso de esta membrana como una membrana filtro en un tratamiento de agua, procedimiento de separación de agua o separación de gases.

40

Los constituyentes adicionales de la membrana generalmente comprenden (como componente b) uno o más polímeros orgánicos adicionales seleccionados del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, acetatos de polivinilo, acetatos de celulosa, poliacrilonitrilos, poliamidas, poliolefinas, poliésteres, polisulfonas, poliétersulfonas, policarbonatos, poliétercetonas, poliétercetonas sulfonadas, sulfonas de poliamida, fluoruros de polivinilideno, cloruros de polivinilo, poliestirenos y politetrafluoretilenos, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos; preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en polisulfonas, poliétersulfonas, fluoruros de polivinilideno,

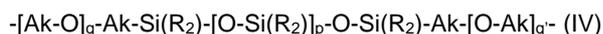
45

poliamidas, acetato de celulosa y mezclas de los mismos. Por consiguiente, los presentes oligo- y poliuretanos son esencialmente libres de grupos terminales silano típicos como $\text{Si}(\text{R}')_3$, donde R' es cualquiera de H, alquilo, alcoxi.

Los significados preferidos para (A) y (B) son como se definió para polímeros de la fórmula I anterior; específicamente, el peso molecular (Mn) del poliuretano está preferiblemente en el rango de 1500 a 100000;

5 (A) preferiblemente es un residuo divalente seccionado de alquileo $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ y Ar;

(B) preferiblemente es un residuo divalente de un oligo- o polisiloxano de la fórmula



en la que Ak representa alquileo $\text{C}_2\text{-C}_4$, R representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, y cada uno de q y q' independientemente es un número seleccionado del rango 0-50, y p varía desde 1 a 50, específicamente desde 2 a 50;

10 Ar es -Ph-Sp-Ph-;

Ph es fenilo o fenilo sustituido por alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; y

Sp independientemente es seleccionado del enlace directo, -O-, alquileo $\text{C}_1\text{-C}_3$.

15 La membrana de filtración de agua (membrana semipermeable) de manera preferible consiste esencialmente en una composición de polímero que comprende dicho oligo- o poliuretano en una cantidad de 0.1 a 25 % en peso de la composición de polímero total, específicamente en una fase homogénea o dentro de la misma fase enriquecida en la superficie. Puede comprender adicionalmente uno o más agentes antimicrobianos o bacteriostáticos, especialmente plata en forma iónica y/o metálica tal como coloide de plata, vidrio de plata, zeolita de plata, sales de plata, plata elemental en forma de polvo, micropartícula, nanopartícula o grupo, y usualmente muestra al menos un enriquecimiento de 8 veces de silicio, especialmente un enriquecimiento de 8 a 25 veces de silicio, en la sección 2-10 nm de la superficie de membrana sobre el contenido de silicio promedio de membrana.

20 El procedimiento para preparar la membrana de tratamiento de agua semipermeable de la invención generalmente comprende la incorporación del oligo- o poliuretano anterior, un polímero adicional como se notó bajo el componente (b), y opcionalmente aditivos adicionales en el material de membrana.

25 Las siguientes muestras representan ejemplos con datos analíticos promedio para una variedad de poliuretanos para uso especialmente en membranas de filtración de agua de acuerdo con la invención (véanse ejemplos abajo para abreviaciones/identificación de componentes de bloque o monómero; las proporciones dadas están por mol):

Poli(polidimetilsiloxano-bloque-co-poli(etileno)óxido)uretano un poliuretano que contiene IM22 y HDI como enlazador caracterizado por:

Cromatografía de permeación de gel por masa molecular (kDa): Mn 13 ± 5 ; Mw 31 ± 15 ; Mp 22 ± 7 ; PD 2.4 ± 0.5

30 Espectroscopia 1 H-RMN: (SiMe2O)/(C2H4O): 0.71

Análisis elemental [%]: C: 44.7; H: 8.7; Si: 15.7

Poli(polidimetilsiloxano-bloque-co-poli(éter)uretano a poliuretano containing IM15-PEG 2000 (1:1) y HDI como enlazador caracterizado por:

Cromatografía de permeación de gel por masa molecular (kDa): Mn 15 ± 7 ; Mw 30 ± 16 ; Mp 22 ± 10 ; PD 2.0 ± 0.6

35 Espectroscopia 1 H-RMN: (SiMe2O)/(C2H4O): 0,27-1,07

Análisis elemental [%]: C: 40.06 - 47.2; H: 8.1 - 8.5; Si: 10.5-22.0

Poli(polidimetilsiloxano-bloque-co-poli(étersulfonil)uretano a poliuretano que contiene PSU1-IM15 (2:1) y HDI como enlazador caracterizado por:

Cromatografía de permeación de gel por masa molecular (kDa): Mn 8 ± 2 ; Mw 18 ± 3 ; Mp 16 ± 2 ; PD 2.2 ± 0.3

40 Espectroscopia 1 H-RMN: (SiMe2O)/(CMe2): 0.58

Análisis elemental [%]: C: 56.8; H: 6.3; Si: 10.0

Poli(polidimetilsiloxano-bloque-co-poli(etileno)óxido-bloque-co-poli(étersulfonil)uretano que contiene PSU1-IM22 (2:1) y HDI como enlazador caracterizado por:

Cromatografía de permeación de gel por masa molecular (kDa): Mn 5 ± 2 ; Mw 14 ± 4 ; Mp 14 ± 5 ; PD 2.7 ± 0.2

45 Espectroscopia 1 H-RMN: (SiMe2O)/(CMe2): 1.45

Análisis elemental [%]: C: 62.6; H: 6.2; Si: 10.6

Poli(polidimetilsiloxano-bloque-co-poli(etileno)óxido-bloque-polidimetilsiloxano)- uretano que contiene IM15-IM 22 (1:1) y HDI como enlazador caracterizado por:

Cromatografía de permeación de gel por masa molecular (kDa): Mn 18 ± 3; Mw 36 ± 17; Mp 31 ± 11; PD 1.9 ± 0.6

5 Espectroscopia 1 H-RMN: (SiMe2O)/(C2H4O): 0.91

Análisis elemental [%]: C: 40.2; H: 8.5; Si: 24.6

Poli(polidimetilsiloxano-bloque-co-poli(etileno)óxido-bloque-polidimetilsiloxano)- uretano o que contienen IM11- IM22 (2:1) y HDI como enlazador caracterizado por:

Cromatografía de permeación de gel por masa molecular (kDa): Mn 15 ± 5; Mw 34 ± 7; Mp 28 ± 17; PD 2.3 ± 0.4

10 La reacción de poliuretano para la preparación de los presentes copolímeros es análoga a la comúnmente usada para construir una amplia variedad de polímeros tales como poliuretanos blandos y duros en múltiples aplicaciones y usos. Típicamente, la reacción se lleva a cabo en la presencia de solventes apróticos no polares o menos polares y con el uso de catalizadores tales como aminas (imidazoles), compuestos orgánicos de estaño y otros. Los dioles típicos usados son polietilenglicoles con peso molecular variante, poli-esteroles u oligómeros terminados en OH o incluso polímeros. De esta forma, una gran variedad de copolímeros son accesibles con respecto al uso de diisocianatos técnicamente disponibles tales como diisocianatos alifáticos (especialmente hexametilenodiisocianato HDI), diisocianato de isoforona, metilendifenildiisocianato aromático (MDI) o 2,4-toluendiisocianato (TDI). La variedad de productos es mucho más extensible, si se toman en cuenta mezclas de los diferentes dioles, que resultan en estructuras poliméricas finamente ajustadas con secuencias de bloque de dioles unidos estadísticamente. Por lo tanto, los presentes polímeros de bloque de XnYm unidos de uretano se pueden producir en una forma racional con alta variabilidad para cada requerimiento de aplicación. Como objeto de la presente invención, los surfactantes con base en silicio terminado en OH son útiles como componentes de diol en combinación con diisocianatos.

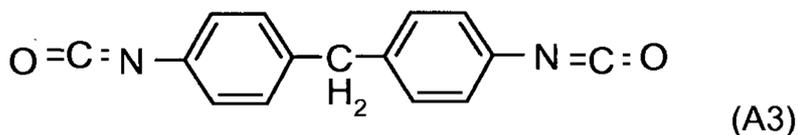
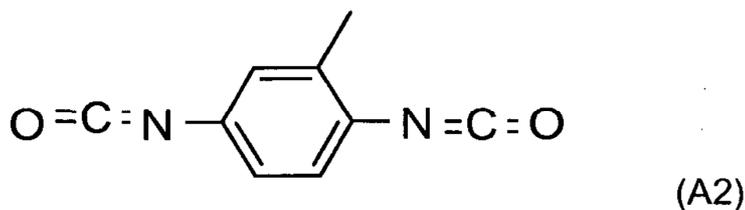
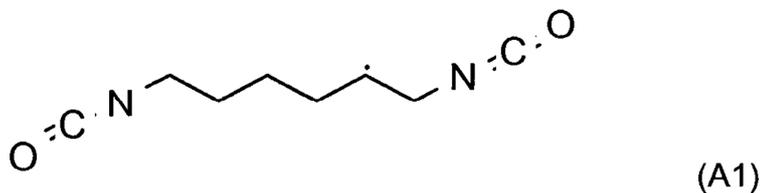
15

20

Los monómeros típicos para la preparación de los presentes poliuretanos son:

A) Diisocianatos

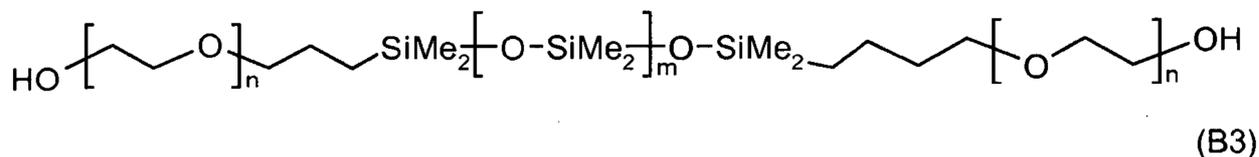
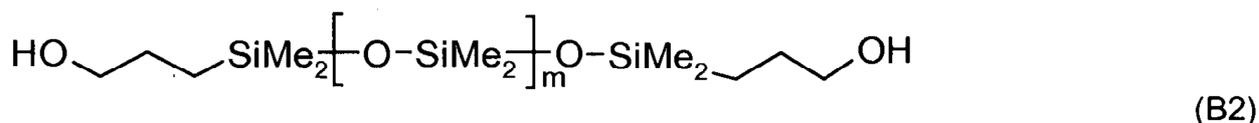
25



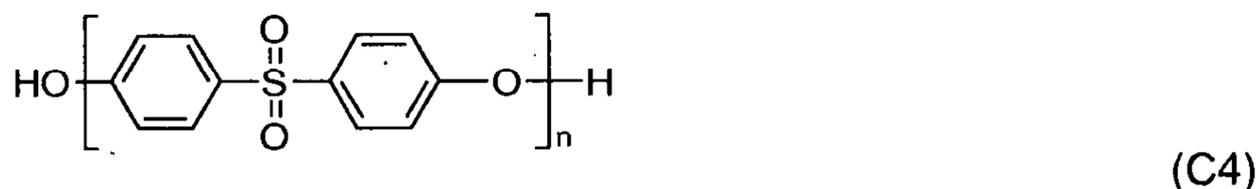
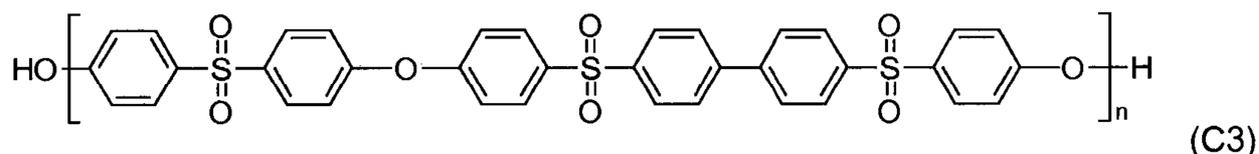
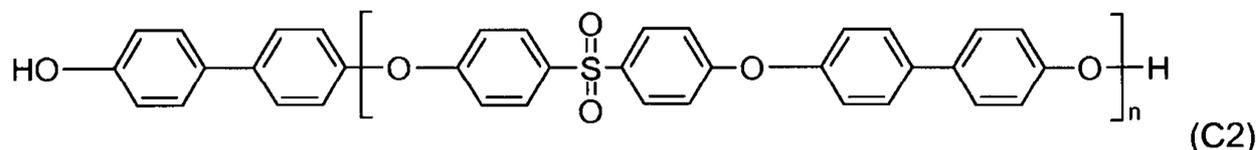
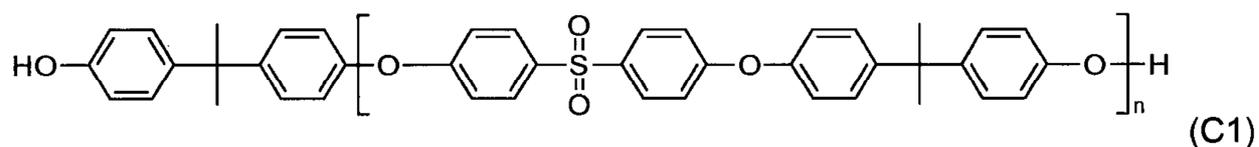
B) Dioles

30





C) Dioles



con n, m cada uno variando desde 1 a 100.

10 Composiciones de polímero, fabricación de membrana y procesamiento

Los presentes copolímeros se usan preferiblemente como aditivos de anti-adhesión en composiciones de polímeros, tales como composiciones para membranas, especialmente membranas de procesamiento de agua o separación de gases.

15 La fabricación de membranas de ultrafiltración usualmente incluye separación de fases inducidas por solventes (SIPS). Los presentes copolímeros son empleados preferiblemente como aditivos en este procedimiento.

El procedimiento de SIPS, los polímeros de educt (por ejemplo seleccionados de polivinilpirrolidona, acetatos de vinilo, acetatos de celulosa, poliacrilonitrilos, poliamidas, poliolefinas, poliésteres, polisulfonas, poliétersulfonas, policarbonatos, poliétercetona sulfonadas, poliamida sulfonas, fluoruros de polivinilideno, cloruros de polivinilo, poliestirenos y politetrafluoretilenos, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos; preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en polisulfonas, poliétersulfonas, fluoruros de polivinilideno, poliamidas, acetato de celulosa y mezclas de los mismos, específicamente que incluyen poliéter sulfona) se disuelve en un solvente adecuado (por ejemplo N-metilpirrolidona, dimetilacetamida o dimetilsulfóxido) junto con los aditivos. En el siguiente paso, se formó una membrana polimérica bajo condiciones controladas en un baño de coagulación. En la mayoría de los casos, el baño de coagulación contiene agua como coagulante, un baño de coagulación es un medio acuoso. El punto de nube del polímero se define en el diagrama de fase ternario ideal. En una separación de fase bimodal, se obtiene entonces una arquitectura porosa microscópica, y se encuentran finalmente componentes solubles de agua (que incluyen aditivos poliméricos) en la fase acuosa.

5 En el caso que el aditivo polimérico sea simultáneamente compatible con el coagulante y los polímeros de matriz, resulta la segregación en la superficie. Con la segregación de la superficie, se observa un enriquecimiento del aditivo. La superficie de membrana ofrece de esta forma nuevas propiedades (hidrofílicas) compradas con el polímero formado de matriz principalmente, el enriquecimiento inducido por separación de fases del aditivo de la invención que conduce a estructuras de superficie antiadhesivas.

Una propiedad importante del aditivo novedoso que modifica la superficie es la formación de una cobertura densa combinada con un efecto de anclaje fuerte a la matriz polimérica. En muchos casos, se obtiene una estructura superficial por monocapas de autoensamblaje microestructuradas (SAM), que dificulta la adhesión de los microbios.

10 Los presentes copolímeros combinan elementos estructurales, que fomentan el desprendimiento de incrustaciones. Estos copolímeros son especialmente útiles como un aditivo de mezcla, ya que éstos contienen un segmento de antiincrustación y un ancla, la combinación de los cuales es especialmente útil para aplicaciones de membrana; el fragmento de silicona adicionalmente es un buen "polímero adherente" a la polisulfona, que proporciona así estabilidad estructural y que contribuye a las propiedades de baja lixiviación.

15 Los presentes copolímeros combinan bajos segmentos de energía y segmentos hidrofílicos. Fenomenológicamente, estos segmentos se vuelven a ensamblar para formar estructuras nano-escaladas en la topografía de la superficie de membrana. En el caso de autoensamblaje simultáneo de los copolímeros durante el procedimiento de SIPS, las superficies de membrana están cubiertas por subestructuras que conducen a propiedades de incrustación reducidas de la membrana ya sea por topografía añadida (relieve y/o dimensión de área) o fragmentos de estructuración de energía superficial (por interacción electrostática con el medioambiente).

20 Las propiedades de antiincrustación de las presentes composiciones de polímero, especialmente de las membranas, pueden ser mejoradas por incorporación adicional de uno o más agentes antimicrobianos o bacteriostáticos en la composición. Un agente preferido es un metal oligo-dinámico, especialmente plata en forma iónica y/o metálica. Opcionalmente, el componente de plata puede estar acompañado por óxido de zinc como co-componente. Los componentes de plata útiles incluyen coloides de plata, vidrio de plata, zeolitas de plata, sales de plata, plata elemental en forma de polvo o micropartículas o nanopartículas o grupo. Un método ventajoso de preparación de una membrana antimicrobiana incluye formación in situ de partículas de plata elementales en la solución de fundición que contiene uno o más (co)polímeros de la presente composición polimérica en forma disuelta. Las partículas de plata elementales, especialmente aquellas incorporadas en membranas semipermeables y/o matrices poliméricas cercanas a la superficie del artículo final, se pueden transformar en partículas halogenadas de plata tales como AgCl, AgBr, AgI, por ejemplo por tratamiento con una solución de hipohalogenuro (por ejemplo de NaOCl).

Un procedimiento típico para la preparación de una solución para preparar membranas está caracterizado por los siguientes pasos:

35 1. Resolución de polímero de matriz para un barniz de membrana en un solvente adecuado, típicamente NMP, DMA, DMSO o mezclas de ellos.

2. Adición de aditivos de formación de poros tales como PVP, PEG, PES sulfonado o mezclas de ellos.

3. Calentamiento de mezclas hasta que se obtiene una solución viscosa; típicamente temperaturas en 5-250 °C, preferible 25-150 °C, preferible 60-90 °C.

40 4. Adición del aditivo de silicio-poliuretano de antiadhesión al barniz a 5-250 °C, preferible 25-150 °C, y en su mayoría preferible 60-90 °C. Se pueden añadir opcionalmente otros aditivos por ejemplo plata que contienen compuestos en el mismo paso.

5. Agitación de la solución/suspensión hasta que se forma una mezcla dentro de 1-15 h, típicamente la homogenización se finaliza dentro de 2 h.

45 6. Fundición del narcótico de membrana en un baño de coagulación para obtener una estructura de membrana. Opcionalmente la fundición puede ser perfilada usando un soporte polimérico (no tejido) para estabilizar la estructura de membrana mecánicamente. Para probar la bioactividad para la aplicación, se usa un procedimiento estándar en la fabricación de membrana plana.

7. Análisis de la membrana para el contenido de aditivos.

50 Los siguientes ejemplos ilustran la invención. A menos que se establezca lo contrario, temperatura ambiente denota una temperatura ambiente de 20-25°C; datos de peso molecular (tales como Mw, Mn) son como se determinaron por la cromatografía de permeación de gel; y se realizan mediciones de ángulo de contacto de agua (WCA) de acuerdo con el método de caída sésil estático.

Abreviaturas usadas en los ejemplos y en otros lugares:

Litro

NMP N - metilpirrolidona

PD Polidispersidad

PEG Polietilenglicol

PES Poliétersulfona

5 PVP Polivinilpirrolidona

Thf Tetrahidrofurano

% en peso, % en peso

Componentes usados en los ejemplos:

A) Diisocianatos

10 HDI: 1,6-Hexametileno diisocianato (Desmodur H®, producto comercial de Bayer, Alemania)

TDI: 2,4-Toluenediisocianato (producto comercial de Aldrich, Alemania)

MDI: Difenilmetano-4,4'-diisocianato (Desmodur 44 MC®, producto comercial de Bayer, Alemania)

B) Diol 1



PEG 2000 (Fluka; m = 45)

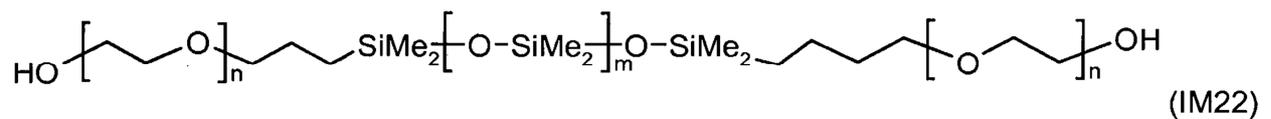
15



Poli dimetilsiloxano; m = 10 disponible como IM 11® (IM11)

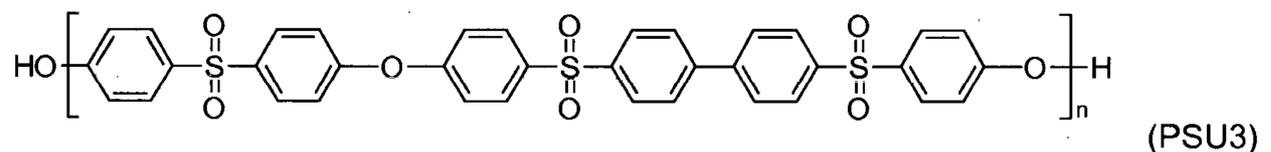
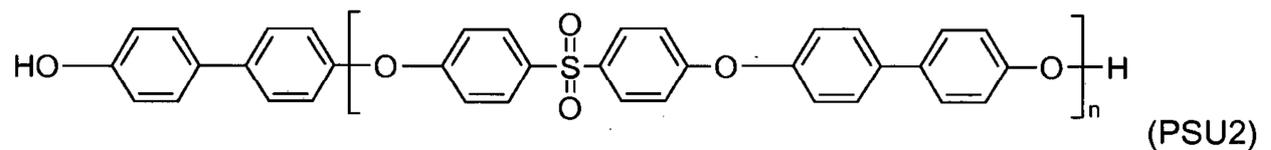
m = 50 disponible como IM 15® (IM15)

cada uno de Wacker, Alemania.

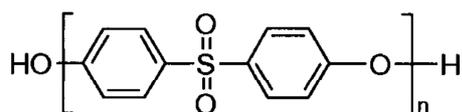


20 Poli dimetilsiloxano-b-polietilenoóxido: IM 22®, disponible de Wacker, Alemania.

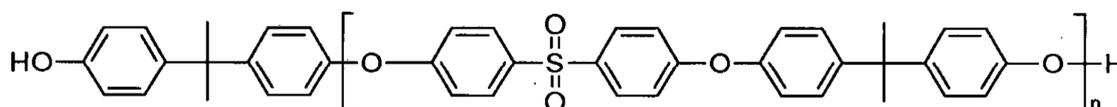
C) Diol 2



25



(PSU4)



Mn = 4 kDa, Mw = 6-7 kDa

(PSU1)

Ultrason® 2020 PSR (producto comercial de BASF, Alemania) (PSU5)

D) Otros polímeros y disolventes:

5 Tetrahidrofurano: producto comercial de Aldrich, Alemania.

N-metilpirrolidona (NMP): producto comercial de Aldrich, Alemania.

Polivinilpirrolidona (PVP): Luvitec® PVP 40 K producto comercial de BASF, Alemania.

Ejemplo 1: Preparación del siloxano-bloque-poliuretano:

10 Instrumentos: tubo de vidrio Erlenmeyer de 250 ml, agitador magnético, placa de calor, condensador, termostato interno

Se mezclan los componentes de diol en 120 ml de tetrahidrofurano (thf) a 25 °C. De acuerdo con la suma de los números OH de los componentes de diol, se añade el componente de diisocianato en una dosificación. Los componentes de diisocianato sólidos se añaden como una solución en 30 ml de thf. Después de agitar la mezcla por 5 minutos, se añaden los catalizadores (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU): 0.1 g; y dilaurato de dibutylestano: 0.1 g). Las bien observables vibraciones de absorción de NCO a 2325 cm⁻¹ se usan para monitorear el progreso de la reacción. Se agita la mezcla de reacción por 15 h a 25 °C; posteriormente, todos los componentes volátiles se evaporan usando un evaporador giratorio y bomba de alto vacío. Los compuestos poliméricos crudos están caracterizados por el análisis elemental, 1 H-RMN y cromatografía de permeación de gel. La siguiente tabla 1 muestra las cantidades de reactivos usados y la caracterización de los polímeros obtenidos.

20 Tabla. 1: Composición de copolímeros (cantidades [g] se refiere a componente en columna izquierda)

Muestra	Diol 1	[g]	Diol 2	[g]	Diisoc.	[g]	NCO/OH
A2.0	PSU1	10	IM22	5	HDI	0.98	1.0
A2.1	PSU1	10	IM22	5	HDI	0.98	1.0
A3.0	PSU1	10	IM15	5	HDI	0.61	1.0
A4.0	PSU1	10	IM22	5	MDI	0.61	1.0
A5.0	PSU1	10	IM22	5	TDI	0.61	1.0
A6.0	PSU5	10	IM22	5	MDI	0.80	1.0

Caracterizaciones de los copolímeros de bloque de poliuretano:

La cromatografía de permeación de gel (GPC) en tetrahidrofurano y poliestireno como referencia; análisis elemental (EA) y espectroscopia 1H-RMN en d₆-dimetilsulfóxido como solvente. Se muestran los resultados en la tabla 2.

25

Tabla 2: Características del copolímero

Muestra No.	GPC(Da)				Análisis elemental			1 H-RMN (d ₆ -D MSO)		
	Mn	Mw	Mp	PD	%C	%H	% Si	<u>CH₃Si</u> <u>CH₃C</u>	<u>C₂H₄O</u> <u>{CH₃}₂C</u>	<u>(CH₃)₂Si</u> <u>C₂H₄O</u>

A2.0	9843	23039	23796	2.34						
A2.1	6493	16933	16116	2.61	62.6	6.2	10.6	1.45	1.94	0.75
A3.0	5714	14920	15144	2.61	56.7	6.4	10.0	0.58		
A4.0	6034	10404	9701	1.72						0.71
A5.0	4321	6676	6145	1.55						0.71
A6.0	43609	66279	64782	1.52						

Los poliuretanos de silicio(tenso) muestran distribuciones de masa molecular típica con Mn: 5-18 kDa; Mw 14-36 y una poli dispersión de 1.9-2.9.

Ejemplo 2: Membranas

5 El siguiente procedimiento se lleva a cabo en la preparación de membranas:

Ubicar N-metilpirrolidona (NMP) (70 ml) en un matraz de tres cuellos con agitador. Añadir polivinilpirrolidona Luvitec® PVP 40 K (6 g) al NMP y aumentar la temperatura a 60°C y agitar hasta que se obtiene una solución limpia homogénea. Mezclar la cantidad requerida del poliuretano de la invención (aditivo del ejemplo 1; 5 porcentajes en peso con respecto a poliétersulfona, 0.9 g) a 6 g de NMP y sonicated por 20 minutos y añadir la solución a la solución PVP y agitar hasta que la solución sea homogénea. Añadir poliétersulfona Ultra-son® 2020 PSR (PES, 18 g) a la solución y agitar hasta que se obtiene una solución viscosa. Desgasificar la solución durante la noche a temperatura ambiente (30-40°C). Recalentar la solución de membrana a 70°C. Fundir la membrana en el vidrio con un cuchillo de fundición (200 µm) a temperatura ambiente y permitir el tiempo de secado de 30 segundos antes de la inmersión. Fundir la membrana en baño de agua de 25°C. Después de 10 minutos de inmersión, enjuagar la membrana con agua caliente (65-75°C, 30 minutos). La preparación de membrana debe formar una película continua que tiene características microestructurales de membranas UF; se obtienen una película continua (al menos tamaño de 10 X 15 cm) con una capa superior de piel fina (1-2 micrones) y una capa porosa debajo (espesor: 100-150 micrones) caracterizada por: ancho de vacío en la parte superior: 2.0 µm; capa de piel: 1.2 µm; espesor: 120 µm; tamaño de poro debajo de la capa de piel: 1-3 µm .

20 Desempeño fisicoquímico de la membrana:

El análisis de los aditivos de silicio-poliuretano en la superficie de la membrana se lleva a cabo usando una variedad de las técnicas de caracterización de superficie. El microscopio electrónico de escaneo /espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (SEM/EDX) para visualizar la morfología y obtener una información cualitativa de la distribución de silicio y por lo tanto la distribución aditiva en la superficie, la espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (XPS) para obtener información cuantitativa del contenido de silicio en la superficie (1-4 monocapas = 2-10 nm). Esta información permite la determinación de un factor de enriquecimiento del aditivo polimérico en la superficie de la membrana) e ionización de desorción por láser asistida por matriz como una técnica de formación de imágenes por espectrometría de masa (MALDI-MS) en la que la muestra, usualmente una sección de tejido delgada, se mueve en dos dimensiones mientras se registra el espectro de masa. Aquí se dispone de información cualitativa sobre la naturaleza del aditivo (fragmentos de dimetilsiloxano y polietilenglicol) y su distribución en la superficie. Podrían observarse por lo tanto micro-dominios topográficos de separación de fase bilateral aditiva en la cobertura en una resolución de 420x420 nm².

Caracterización de las membranas por SEM/EDX y XPS:

35 Las membranas están caracterizadas por XPS (espectroscopia de fotoelectrones de rayos X). La concentración obtenida de átomos de silicio en la profundidad de 2-10 nm de la superficie indica un enriquecimiento alto con base en el silicio teórico en el material a granel en 5 % en peso de carga de aditivo inicial a polietersulfona.

(factor de enriquecimiento EF = % en peso de Si en superficie/% en peso de Si calculado).

Se compilan los resultados en la siguiente tabla 3; se dan las concentraciones de Si [Si] en % en peso, como muestra sobre 3 puntos de 0.5 mm² cada uno, en granel (calculado) o en la superficie (2-10 nm).

40 Tabla 3: Características de la membrana

Membrana	Aditivo [% en peso]	[Si] calculado	[Si] superficie	EF
M3	A2.1 [5]	0.5	7.1	13.5

M4	A3.0 [5]	0.5	8.9	17.8
M8	A2.0 [5]			
M9	A2.0 [10]			
M10	A4.0 [5]			
M11	A5.0 [5]			
M12	ninguno	0		

Las mediciones de XPS indican los enriquecimientos de aditivos poliméricos en las superficies de membranas (2-10 nm de profundidad) que dependen del tipo de aditivo con un factor de 10-18 (calculado de un promedio de 5 % en peso de aditivos con respecto a PES).

5 Caracterización de las membranas por ángulo de contacto de agua y flujo de agua:

Se lleva a cabo el flujo de agua en una celda de filtración sin salida (110 ml de capacidad, área de membrana de $1.59 \times 10^{-3} \text{ m}^2$) conectada al reservorio de alimentación con un cilindro de nitrógeno como una fuente de presión. La celda de filtración consiste en un recipiente cilíndrico, equipado con un soporte poroso en el cual se ubica la membrana. Se instala un agitador en la celda y se mantiene una velocidad de 400 rpm durante la prueba. Se operan los experimentos a presión constante (100 kPa) y se recoge el permeado en un vaso de precipitado ubicado en un balance electrónico. Se conecta un transductor de presión al lado corriente arriba de la membrana para medir la presión en la celda. Ambos transductores de balance y presión están conectados a un ordenador para recolectar datos. Se humedecen las membranas con etanol antes de la medición de flujo. Los resultados para las membranas M8 a M11 y M12 (comparación) son valores promedio obtenidos de 5 mediciones [WCA] o 3 mediciones [flujo de agua].

Las membranas de la invención muestran un ángulo de contacto de agua alto de más de 68° y un buen flujo de agua.

Ejemplo 3: Desempeño de antiadhesión

Se aplican dos pruebas para evaluar las propiedades de antiadherencia de las superficies de las membranas.

20 a) Adhesión de proteína; la recuperación del flujo de las membranas de la invención se determina en relación a una membrana sin aditivo: se pone en contacto las superficies con BSA (albúmina de suero bovino) como una proteína modelo. La adhesión de BSA reduce el flujo de agua; se puede recuperar el flujo mediante enjuague con agua (Jw) o por tratamiento químico adicional (Jc) con hidróxido de sodio. La recuperación del flujo (normalizada al flujo inicial de agua) indica la habilidad de la membrana para autolimpiarse y reducción de incrustación.

25 Instrumentos: celda de membrana de flujo X, espectrómetro UV-vis

Procedimiento:

30 Se realiza el flujo de agua y filtración de BSA usando un módulo de flujo cruzado Perspex prototipo experimental no comercial de dimensiones de canales de 3 mm de altura, 25 mm de ancho y 110 mm de longitud. Se obtiene una presión de alimentación de 100 kPa usando una bomba de alimentación peristáltica (modelo de flujo Maestro 7529-00 por Cole Parmer) y ajustada por una válvula de bola situada en la salida del módulo. Con la dimensión dada del canal, se mantiene una velocidad de flujo cruzado de 0.2 m/s para todos los experimentos. Se usa un transductor de presión (Labom Diff. Transmisor de presión CP1310) conectado a ambos lados de alimentación y permeado de la membrana para medir la TMP (presión de membrana trans); se usa un balance para monitorear el flujo de permeado.

35 El experimento consiste en cuatro etapas principales: flujo de agua inicial, incrustación, enjuague de agua y limpieza química. Esta secuencia se repite 3 por cada membrana.

40 En un recorrido típico, se corta una tira de membrana de dimensión apropiada de la lámina plana y se monta en la celda de flujo cruzado; se usa respaldo de polipropileno como soporte. Se precompacta la membrana a 125 kPa hasta que se obtiene un flujo constante. Entonces se reduce la presión a 100 kPa y se mide el flujo de agua inicial (Ji) (por aproximadamente 1 hora). Después se realizan los experimentos de ultrafiltración con 0.5 % en peso de solución de BSA (se ajusta el pH a 4.9-5.1 por adición gota a gota de 0.1 M de HCl) a presión constante de 50 kPa y flujo constante de aproximadamente $41 \pm 3 \text{ L/m}^2\text{h}$ por 90 minutos. Se logra el flujo constante mediante el uso de una bomba Gilson en la línea de permeado. Después se enjuaga la membrana con agua por 15 minutos (1 Umin) y se mide el flujo de agua pura (Jw1). Se realiza la limpieza química mediante membrana de enjuague con un 0.2 % en peso de solución de NaOH por 15 minutos y después de tamponar la celda, se mide el flujo de agua nuevamente (Jc1). El ciclo se repite 3 veces. Se estima la recuperación de flujo y eliminación de resistencia para diferentes

membranas. Se retiran las muestras de permeado para análisis por espectrómetro UV para estimar el rechazo. Se toman las muestras de membranas de la invención de permeado/retenido para examinar la liberación del componente activo.

5 La siguiente tabla 4 muestra el flujo de las membranas de la invención en relación con el flujo observado con una membrana (M12) que no contiene copolímero de la invención (recuperación después de 3 ciclos).

Tabla 4: Recuperación de flujo después de 3 ciclos usando enjuague de agua y adición de limpiador químico (Jc)

Membrana	Aditivo (% a PSU)	Jc
M8	A2.0 (5)	1.34
M9	A2.0 (10)	1.49
M10	A4.0 (5)	1.07
M11	A5.0 (5)	1.32

Las presentes membranas muestran buena recuperación de flujo.

10 b) Antiadhesión de bacterias: se cuantifican los efectos de adhesión relativa usando reacciones de anticuerpo-antígeno para monitorear las bacterias adheridas a la superficie. Se conducen pruebas de Escherichia coli y Staphylococcus aureus de acuerdo con DIN EN ISO/EC 17025.

15 Se incuban las muestras con sistemas de células de prueba. Se elimina el material celular suelto en pasos de lavado definidos. Se detectan las células adheridas en la superficie de la muestra en un ensayo inmune usando reacciones de antígeno-anticuerpo. La adhesión se monitorea por una unidad celular semicuantitativa relativa que cuenta. Por lo tanto una primera reacción de anticuerpo ocurre en el sistema de célula de prueba adherida; acoplada en este anticuerpo de primer nivel, se fija una enzima específica por un anticuerpo secundario. Después de adición de un sustrato de coloración, se produce una reacción de coloración catalizada por enzimas; la coloración es proporcional a la cantidad de células adheridas. En comparación con el blanco (membrana sin aditivo poliuretano) se evalúa la adhesión relativa. Cada ejemplo se mide independientemente nueve veces. Se normalizan los resultados de la prueba para la muestra al promedio de la muestra en blanco (comparativo).

20 La adhesión relativa resulta como cociente del promedio de los datos de las muestras y la muestra en blanco comparativa. La multiplicación por 100 da como resultado una adhesión relativa en unidades porcentuales. Las muestras con adhesión relativa > 100% demuestran mayor adhesión de la bacteria de prueba. Los materiales con una adhesión relativa de <100 % demuestran disminución de adhesión (reducción de adhesión). Se compilan los resultados en la tabla 5 abajo.

Tabla 5: Adhesión de E. coli (Ec) o S. aureus (Sa) en relación con la membrana comparativa

Membrana	Aditivo	% de adhesión de Ec	% de adhesión de Sa
M3	A2.1	-44	-3
M4	A3.0	-45	-22

Las membranas de la invención efectivamente inhiben adhesión bacteriana.

Ejemplo 4: Copolímeros usados en membranas de lámina planas

30 Se preparan copolímeros de siloxano bloque-uretano a de acuerdo con el ejemplo 1. La proporción entre los diferentes dioles y el tipo de isocianatos usados se reportan en la tabla abajo:

Tabla 6: Composición del copolímero

Copolímero	IM22 (g)	IM15 (g)	PSU (g)	MDI 4,4' (g)	HDI (g)
B	20	/	40	/	4.0
C	10	/	40	/	3.1
D	10	/	40	5.95	/

E	15	/	30	5.38	/
---	----	---	----	------	---

Estos copolímeros han sido caracterizados por GPC y análisis elemental:

Tabla 7: GPC (calibración PS) y análisis elemental de copolímeros

Copolímero	Mw (Da)	Mn (Da)	Mp (Da)	PD	Análisis elemental
B	9033	3811	7286	2.37	C: 63%; H: 6.58%; N: 1.37%; O: 16.8%; S: 3.54%; Si: 5.3%
C	10161	3454	9112	2.94	C: 66.3%; H: 5.64%; N: 1.38%; O: 15.6%; S: 4.15%; Si: 3.3%
D	9527	3129	7470	3.04	C: 68.6%; H: 6.50%; N: 1.41%; O: 15.5%; S: 4.1%; Si: 2.8%
E	18633	4467	13372	4.17	C: 64.9%; H: 6.8; N: 1.48; O: 15.4%; S: 3.7%; Si: 4.3%

- 5 Estos aditivos han sido usados a 5 % b.w. para preparar membranas de lámina plana de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 2.

Las membranas están caracterizadas por XPS (espectroscopia de fotoelectrones de rayos X). Un alto enriquecimiento con base en el silicio teórico en material a granel a 5 % en peso de carga aditivo inicial a polietersulfona (factor de enriquecimiento EF = % en peso de Si en la superficie/% en peso de Si calculado).

- 10 Se reportan los resultados en la siguiente tabla; se dan las concentraciones de Si [Si] en % en peso, Como muestra sobre 3 puntos de 0.5 mm² cada uno, en granel (calculado) o en superficie (2-10 nm).

Tabla 8: concentración de Si en granel de membranas de lámina plana y en la superficie. Factor de enriquecimiento como proporción entre Si en la superficie y en el granel.

Membrana	Copolímero	Si% en el granel	Si% en la superficie	EF	XPS Análisis elemental
MA2	B	0.25%	3.8%	15.2	C: 72.1%; S: 3.4% N: 2.0%; O: 18.7%; Si 3.8%
MA3	C	0.15%	3.7%	24.7	C: 72.9%; S: 3.1% N: 2.2%; O: 18.0%; Si 3.7%
MA4	D	0.10%	3.9%	39.0	C: 71.4%; S: 3.0% N: 2.6%; O: 19.4%; Si 3.9%
MA5	E	0.19%	4.4%	23.2	C: 70.1%; S: 2.9% N: 2.4%; O: 20.1%; Si 4.4%

- 15 Las mediciones de XPS muestran que los enriquecimientos de los aditivos poliméricos en la superficie de la membrana está cambiando la base de la composición química del aditivo y estructura. En general, el aditivo con contenido de Si más bajo exhibe un enriquecimiento de superficie más alto (EF).

Las membranas están entonces caracterizadas por el ángulo de contacto, recuperación de flujo después de limpieza de agua o sustancia química y flujo de agua. El procedimiento para prueba de flujo de agua y sustancia química se describe en pag 13-14 (Case PF70441).

- 20

Tabla 9: Recuperación de flujo después de 3 ciclos de agua (JW) o limpieza química (JC). Ángulo de contacto (°) y flujo de agua.

	JW	JC	Flujo de agua (L/m ² h)	Ángulo de contacto (°)
MA2	0.72	0.94	190640	92 ± 5
MA3	0.62	0.85	220660	83 ± 4
MA4	0.84	1.01	200640	84 ± 2
MA5	0.63	0.85	180640	86 ± 2
Control (PES)	0.42	0.74	280630	61 ± 7

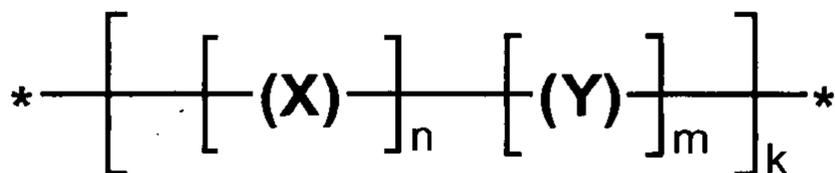
Las membranas con grupos funcionales con copolímeros de siloxano bloque-uretano de la invención muestran mejor recuperación de flujo después de tanto limpieza con agua como sustancia química (comparado con la membrana PES de lámina plana no estándar).

- 5 El flujo de agua está en el mismo rango de la membrana PES estándar que indica que estos aditivos no impactan significativamente la estructura de poro de la membrana. El ángulo de contacto para membranas con grupos funcionales es superior si se compara con PES (la superficie de la membrana es más hidrofóbica) estándar, esto refleja el comportamiento de estos aditivos para auto-enriquecer en la superficie de la membrana como puede ser detectado por y mayor cantidad de Si en la superficie si se compara con el granel.

REIVINDICACIONES

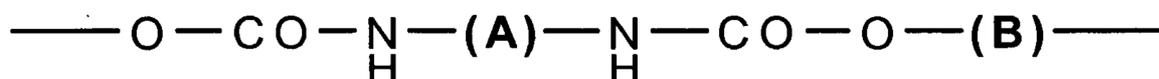
1. Composición polimérica que comprende

a) un oligo-- o poliuretano de la fórmula I



(I)

5 en la que k y n independientemente son números desde 1 a 100, m es del rango 1-100, (X) es un bloque de fórmula



(II)

y (Y) es un bloque de la fórmula



(III),

10 (A) es un residuo de un enlazador de diisocianato alifático o aromático,

(B) es un residuo de un oligo-- o polisiloxano lineal que contiene grupos terminales alcohol, y que contiene opcionalmente además uno o más radicales de éter alifático, y

(C) es un bloque de oligo-- o polisulfona aromática.

o una mezcla de tales oligo-- o poliuretanos; y

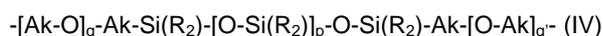
15 b) uno o más polímeros adicionales orgánicos adicionales seleccionados del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, acetatos de polivinilo, acetatos de celulosa, poliacrilonitrilos, poliamidas, poliolefinas, poliésteres, polisulfonas, poliétersulfonas, policarbonatos, poliéter cetonas, cetonas poliéter sulfonadas, sulfonas de poliamida, fluoruros de polivinilideno, cloruros de polivinilo, poliestirenos y politetrafluoretilenos, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos; preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en polisulfonas, poliétersulfonas, fluoruros de polivinilideno, poliamidas, acetato de celulosa y mezclas de los mismos.

20 2. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el peso molecular (Mn) del compuesto de la fórmula I está en el rango de 1500 a 100000, en la que n y m cada uno son del rango de 1 a 50, y k es del rango de 1 a 20.

25 3. Composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el oligo-- o poliuretano de la fórmula I

(A) es un residuo divalente seccionado de alquileo C₂-C₁₂ y Ar;

(B) es un residuo divalente de un oligo-- o polisiloxano de la fórmula



30 en la que Ak representa alquileo C₂-C₄, R representa alquilo C₁-C₄, y cada uno de p, q y q' independientemente es un número seleccionado del rango 0-50;

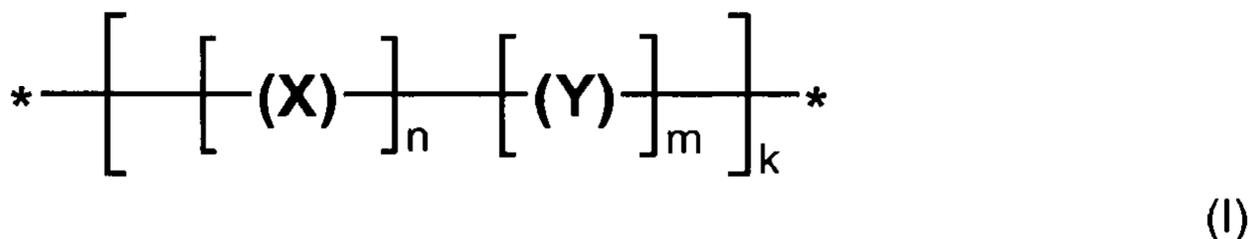
(C) es un monómero de sulfona difenilo u oligómero lineal o bloque de polímero que contiene 1-50 fragmentos de fenil-SO₂-fenil, y opcionalmente además 1-50 fragmentos adicionales de Ar, cuyos fragmentos son, en caso del oligómero o polímero, enlazados juntos por espaciadores Sp;

Ar es -Ph-Sp-Ph-;

Ph es fenilo o fenilo sustituido por alquilo C₁-C₄; y

Sp independientemente es seleccionado de enlace directo, -O-, alquileno C₁-C₃.

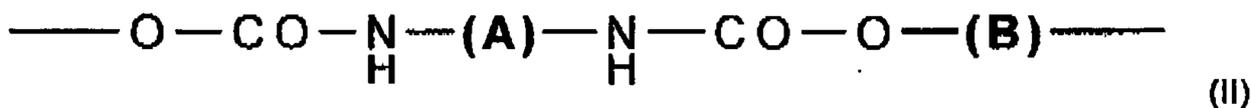
- 5 4. Composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende el oligo-- o poliuretano de la fórmula I en una cantidad 0.1 a 25 % en peso de la composición del polímero total, especialmente en una fase homogénea o dentro de la misma fase enriquecida en la superficie.
- 5 5. Composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente uno o más agentes antimicrobianos o bacteriostáticos, especialmente plata en forma iónica y/o metálica tal como coloide de plata, vidrio de plata, zeolita de plata, sales de plata, plata elemental en forma de polvo, micropartícula, nanopartícula o grupo.
- 10 6. La membrana, especialmente la membrana semipermeable, que comprende una composición de polímero de una cualquiera las reivindicaciones 1 a 5.
7. la membrana de la reivindicación 6, muestra al menos un enriquecimiento de 8 veces de silicio, especialmente un enriquecimiento de 8 a 25 veces de silicio, en la sección 2-10 nm de la superficie de la membrana sobre el contenido de silicio promedio de la membrana.
- 15 8. El procedimiento para la preparación de una membrana, especialmente una membrana semipermeable para propósitos de tratamiento con agua o separación de gases, cuyo procedimiento comprende la incorporación de una composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el material de membrana.
9. Uso de la composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para la preparación de una membrana antimicrobiana, especialmente para propósitos de separación de agua o separación de gases.
- 20 10. Compuesto oligo-- o poliuretano de la fórmula I



en la que k y n independientemente son números de 1 a 100,

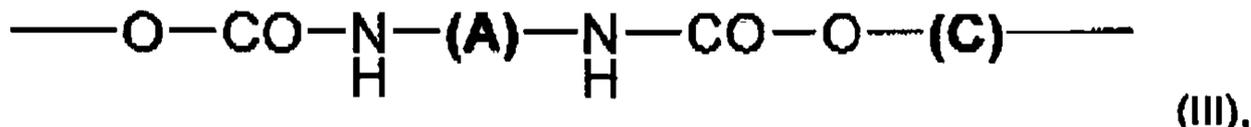
m es del rango 1-100,

(X) es un bloque de fórmula



25

y (Y) es un bloque de la formula



(A) es un residuo de un enlazador de diisocianato alifático o aromático,

30 (B) es un residuo de un oligo-- o polisiloxano lineal que contiene grupos terminales alcohol, y opcionalmente además contiene uno o más radicales de éter alifático, y

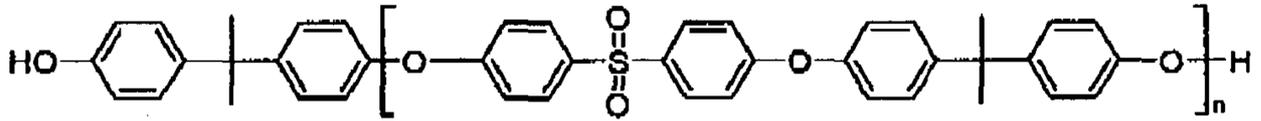
(C) es un bloque de oligo-- o polisulfona aromático.

11. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 10, el peso molecular (Mn) del compuesto de la fórmula I que está en el rango de 1500 a 100000, especialmente en el rango de 4000 a 25000, en el que n y m son del rango de 1 a 50, y k es del rango 1 a 20.

12. Uso de un oligo- o poliuretano de acuerdo con la fórmula I como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o 10 a 11 como un aditivo que imparte propiedades antiadhesivas o bacteriostáticas para una composición de polímero, especialmente para una membrana de polímero.

13. El compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 o 11, que es seleccionado de

5 c) poli(polidimetilsiloxano-bloque-co-poliétersulfonil)uretano derivado de una poliétersulfona de la fórmula

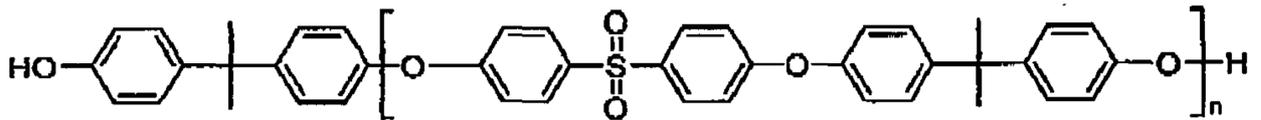


y polidimetilsiloxano de la fórmula

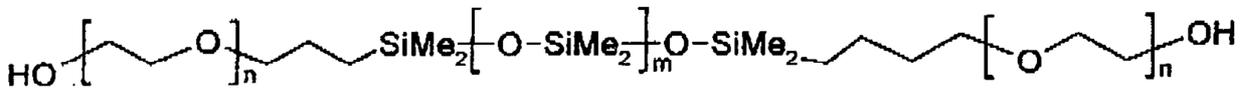


10 en una proporción molar que varía de 3:1 a 1:1, donde m en ambas fórmulas es del rango de 5 a 80, y 1,6-hexametileno diisocianato como enlazador;

d) poli(polidimetilsiloxano-bloque-co-poli(etileno)óxido-bloque-co-poliétersulfonil)uretano derivado de una poliétersulfona de la fórmula



y polidimetilsiloxano de la fórmula



15 en la proporción molar que varía de 3:1 a 1:1, en la que n y m son del rango de 5 a 80, y hexametileno diisocianato como enlazador.