

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 636**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 65/22</b>	(2006.01)	<b>B01D 71/80</b>	(2006.01)
<b>B01D 71/52</b>	(2006.01)		
<b>B01D 71/68</b>	(2006.01)		
<b>B01D 71/82</b>	(2006.01)		
<b>C08G 64/18</b>	(2006.01)		
<b>C08G 65/26</b>	(2006.01)		
<b>C08L 81/06</b>	(2006.01)		
<b>B01D 67/00</b>	(2006.01)		
<b>B01D 71/56</b>	(2006.01)		
<b>B01D 71/64</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2015** **E 15173202 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 2963077**

54 Título: **Copolímeros de bloque hidrófilos y membranas preparadas a partir de los mismos**

30 Prioridad:

**30.06.2014 US 201414320343**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.11.2017**

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:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 640 636 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 bloque hidrófilos y membranas preparadas a partir de los mismos

**Antecedentes de la invención**

5 Los polímeros hidrófobos aromáticos tales como polisulfona, poliétersulfona, poli(ftalazina éter sulfona cetona), poli(sulfuro de p-fenileno), poliéter imida, poliimida, óxido de polifenileno , éter de polifenileno , y poliéter éter cetona son útiles para preparar membranas porosas debido a su estabilidad química, procesabilidad, resistencia mecánica, flexibilidad, y estabilidad térmica. Puesto que estos polímeros son generalmente hidrófobos, las membranas preparadas a partir de estos polímeros son hidrófobas, y por lo tanto carecen de propiedades superficiales deseables tales como humectabilidad, baja adsorción de proteínas, tromborresistencia, y reactividad química superficial controlada.

10 Se han llevado a cabo intentos para mejorar una o más propiedades superficiales de membranas realizadas a partir de polímeros hidrófobos aromáticos. Por ejemplo, las membranas han sido tratadas con radiación de alta energía o plasma para impartir hidrofiliidad. En otros ejemplos, se han injertado monómeros hidrófilos en superficies de membrana hidrófobas. También se han llevado a cabo intentos de revestir la membrana hidrófoba con polímeros solubles en agua tales como polietilenglicol o polivinilpirrolidona. La solicitud de patente internacional WO 97/22406 describe membranas hidrófilas de copolímeros tribloque A-B-A que comprenden un bloque de PEG hidrófilo acoplado a un oligómero de polisulfona terminado en hidroxilo o amina.

15 Sin embargo, los anteriores intentos de mejorar las propiedades, particularmente la hidrofiliidad, presentan uno o más inconvenientes tales como la falta de reproducibilidad, falta de estabilidad de la modificación, y/u obstrucción de poros.

20 Lo anterior demuestra que existe una necesidad no satisfecha de membranas hidrófilas formadas a partir de polímeros hidrófobos aromáticos y de un método de impartir hidrofiliidad a las membranas formadas a partir de polímeros hidrófobos aromáticos.

**Breve compendio de la invención**

25 La invención proporciona un copolímero de bloque que comprende segmentos hidrófilos según se establece en la reivindicación 1. Estos copolímeros de bloque son útiles en la preparación de membranas hidrófilas a partir de polímeros hidrófobos aromáticos. Por lo tanto, la presente invención proporciona un copolímero de bloque de la fórmula: A-B-A (I) o A-B (II), que comprende el Bloque A y el Bloque B, en donde el Bloque A es un segmento polimérico hidrófilo que comprende poliglicerol y el polímero de bloque B es un segmento polimérico hidrófobo aromático.

30 La presente invención también proporciona un método de preparar un copolímero de bloque que comprende: (i) proporcionar un segmento polimérico hidrófobo aromático que tiene uno o más grupos funcionales terminales; y (ii) llevar a cabo una polimerización de apertura de anillo de glicidol en el segmento polimérico hidrófobo aromático en presencia de una base según se describe en la reivindicación 7.

35 La presente invención también proporciona membranas porosas hidrófilas que comprenden un polímero hidrófobo aromático y un copolímero de bloque como se describió anteriormente, y un método de preparar dichas membranas porosas, según se define en las reivindicaciones 14 y 15, respectivamente.

40 La presente invención tiene una o más de las siguientes ventajas. Esta prevé un método fácil para alcanzar el grado de hidrofiliidad deseado en una membrana porosa. Los copolímeros de bloque de diversos grados de hidrofiliidad se producen a partir de polímeros hidrófobos aromáticos. La composición de los copolímeros de bloque se caracteriza fácilmente mediante técnicas bien conocidas. Las membranas porosas preparadas usando los copolímeros de bloque tienen un bajo contenido en extractables. Los copolímeros de bloque presentan una fuerte adherencia a los polímeros hidrófobos aromáticos. Las membranas porosas son estables en condiciones de procesamiento tales como reacción en autoclave, evaporación, y extracción de isopropanol (IPA).

**Breve descripción de las diversas vistas del dibujo o dibujos**

La Fig. 1A representa la imagen SEM de una sección transversal de una membrana porosa preparada a partir de un copolímero de bloque según una realización de la invención.

La Fig. 1B representa una imagen SEM de mayor aumento de la Fig. 1A.

45 La Fig. 2 representa un diagrama que ilustra la microestructura de una membrana porosa hidrófila. 1 representa un polímero hidrófobo aromático, 2 representa el segmento polimérico hidrófobo aromático del copolímero de bloque según una realización de la invención, y 3 representa el segmento hidrófilo del copolímero de bloque.

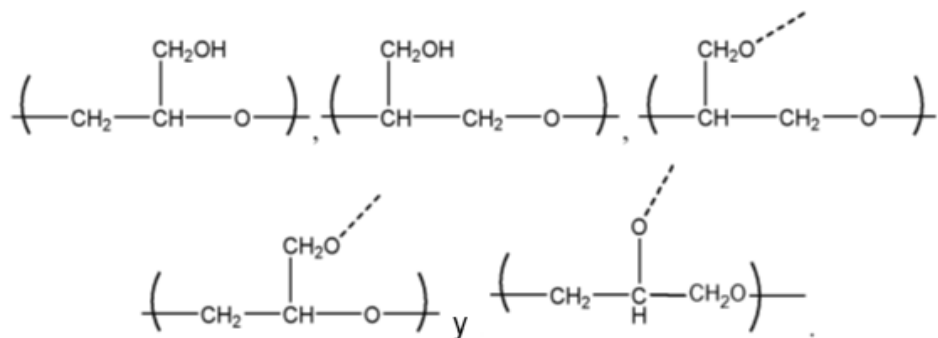
La Fig. 3A representa la imagen SEM de la sección transversal de una membrana según una realización de la invención. La Fig. 3B ilustra una imagen SEM con mayor aumento de la imagen representada en la Fig. 3A.

**Descripción detallada de la invención**

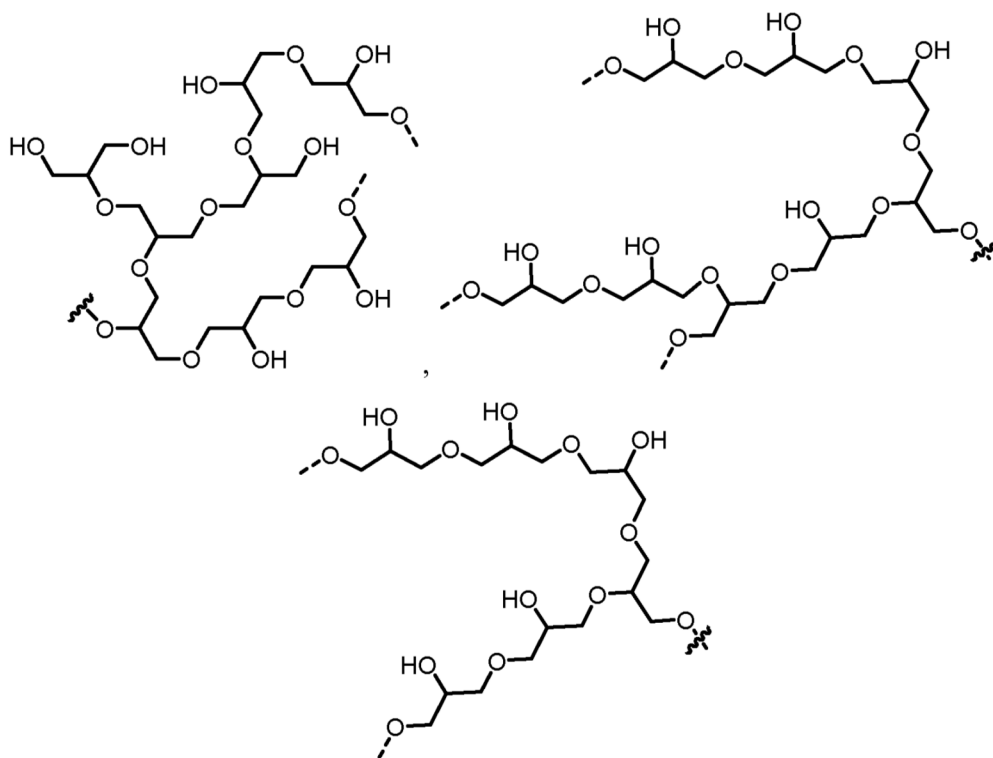
Según una realización, la invención proporciona un copolímero de bloque de fórmula: A-B-A (I) o A-B (II), que comprende los bloques A y B, en donde el Bloque A es un segmento polimérico hidrófilo que comprende poliglicerol (también conocido como poliglicidol) y el Bloque B es un segmento polimérico hidrófobo aromático. Las membranas porosas que comprenden un copolímero de bloque de la invención y un polímero hidrófobo aromático son hidrófilos.

5

Según una realización, el poliglicerol tiene una o más de las siguientes unidades de repetición:

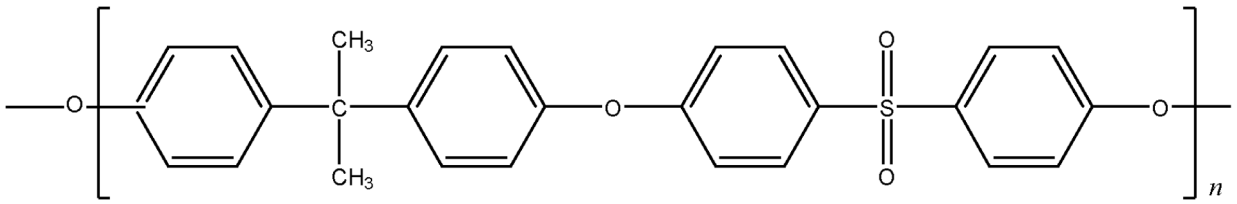


En una realización, el Bloque A comprende una o más de las siguientes estructuras:

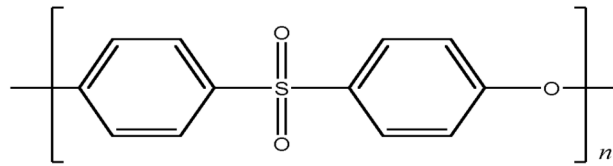


10 Según una realización, el segmento polimérico hidrófobo aromático del copolímero de bloque se selecciona de polisulfona, poliétersulfona, éter de polifenileno, óxido de polifenileno, policarbonato, poli(ftalazinona éter sulfona cetona), poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliéter cetona cetona, poliimida, poliéterimida, y poliamida-imida, preferiblemente poliétersulfona.

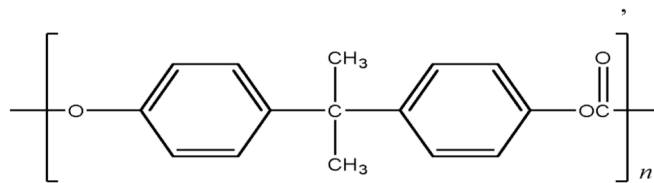
15 Las realizaciones de los segmentos poliméricos hidrófobos aromáticos incluyen polisulfona (PS), poliétersulfona (PES), policarbonato (PC), poliéter éter cetona (PEEK), poli(ftalazinona éter sulfona cetona) (PPESK), sulfuro de polifenileno (PPS), éter de polifenileno (PPE), óxido de polifenileno (PPO), y poliéter-imida (PEI), que tienen las siguientes estructuras:



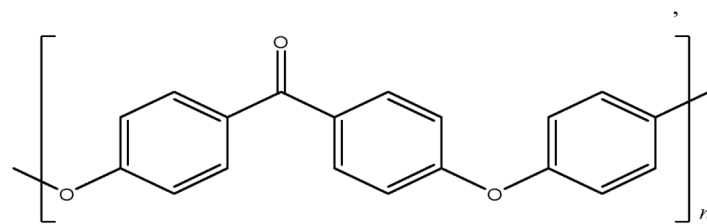
PS



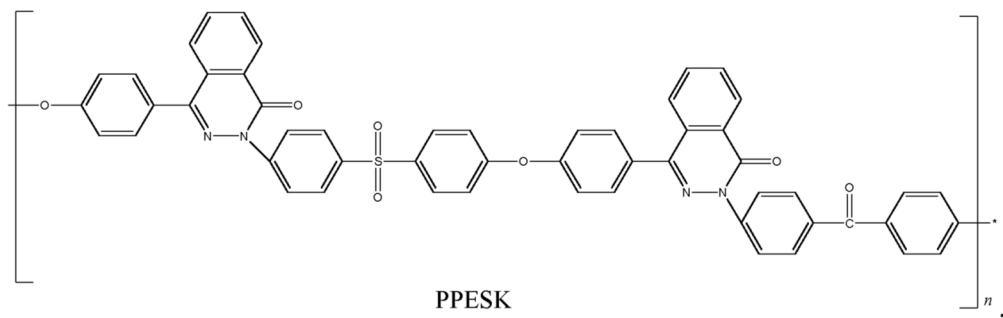
PES



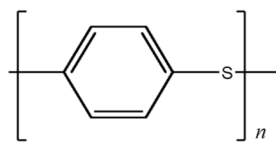
PC



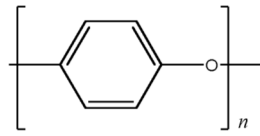
PEEK



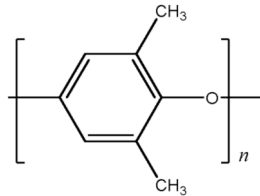
PPEEK



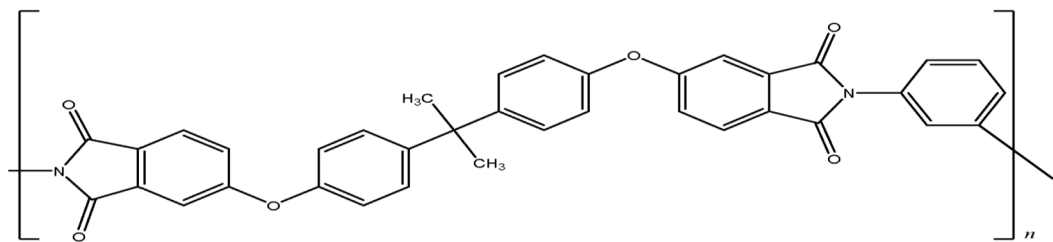
PPS



PPE



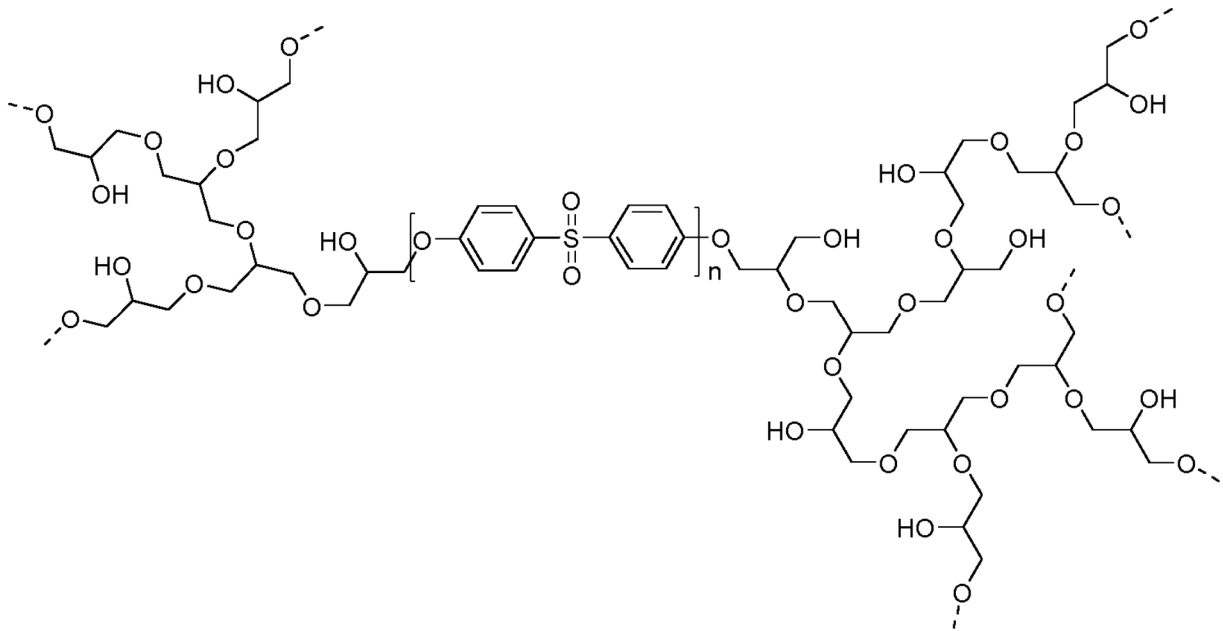
PPO



PEI

5 El número de unidades de repetición, n, dentro de cada uno de los segmentos hidrófobos aromáticos pueden ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 300, y más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 250.

Según una realización, el copolímero de bloque de la invención, donde la poliétersulfona es el segmento hidrófobo aromático, tiene la siguiente estructura:



10 en donde n es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000, preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 175, y más preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 100.

en donde la polisulfona es el segmento polimérico hidrófobo aromático, n es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 225, y más preferiblemente de aproximadamente 45 a aproximadamente 130.

Según una realización, el Bloque A está presente en el copolímero en una cantidad de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% en moles y el Bloque B está presente en una cantidad de aproximadamente 30% 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, la invención también proporciona un método de preparar el copolímero de bloque anterior, comprendiendo dicho método:

(i) proporcionar un segmento polimérico hidrófobo aromático que tiene uno o más grupos funcionales terminales seleccionados de grupos hidroxilo, mercapto, y amino; y

(ii) llevar a cabo una polimerización de apertura de anillo de glicidol en el segmento polimérico hidrófobo aromático.

Según una realización, el segmento polimérico hidrófobo aromático se selecciona de polisulfona, poliétersulfona, éter de polifenileno, óxido de polifenileno, policarbonato, poli(ftalazinona éter sulfona cetona), poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliéter cetona cetona, poliimida, poliéterimida, y poliamida-imida, preferiblemente poliétersulfona. El segmento polimérico hidrófobo aromático comprende uno o más, preferiblemente uno o dos, grupos funcionales terminales seleccionados de grupos hidroxilo, mercapto, o amino.

Los grupos funcionales se pueden proporcionar en los segmentos hidrófobos aromáticos mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la síntesis de poliéter imida terminada en hidroxilo se describe en las patentes de EE.UU. 4.611.048 y 7.230.066. Así, por ejemplo, las poliéter imidas terminadas en hidroxilo se pueden preparar mediante la reacción de un bis(éter-anhídrido) y una diamina, seguida por la reacción con un amino alcohol. A modo de ilustración, se puede preparar una poliéter imida terminada en hidroxilo mediante la reacción de dianhídrido de bis(4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil)propano y m-fenilendiamina, seguida por la reacción con p-aminofenol.

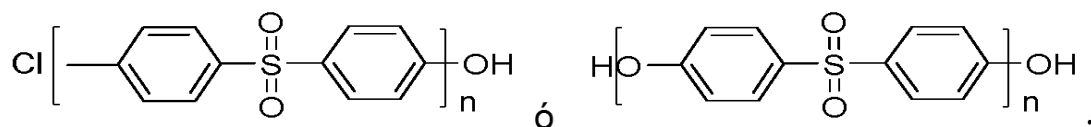
Las poliéter imidas terminadas en amina se pueden preparar por la reacción de un bis(éter-anhídrido) y una diamina. Así, por ejemplo, el dianhídrido de bis(4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil)propano y m-fenilendiamina se puede hacer reaccionar para producir una poliéter imida terminada en amina. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 3.847.867.

La PEEK terminada en hidroxilo se describe en *Journal of Polymer Science* Parte B 2006, 44, 541 y *Journal of Applied Science* 2007, 106, 2936. Así, por ejemplo, la PEEK terminada en hidroxilo con grupos *tert*-butilo colgantes se pueden preparar mediante la reacción de sustitución nucleófila de 4,4'-difluorobenzofenona con *tert*-butil hidroquinona con carbonato de potasio como catalizador.

El policarbonato terminado en hidroxilo se describe en *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 1982, 20, 2289. Así, por ejemplo, el policarbonato terminado en hidroxilo se puede preparar por la reacción de bisfenol A y fosgeno, con bloqueo *in situ* de algunos de los grupos fenólicos ya sea antes o durante la fosgenación. Trimetilclorosilano, anhídrido trifluoroacético, o ácido trifluoroacético se pueden usar para el bloqueo. El grupo de bloqueo se puede retirar al final de la polimerización.

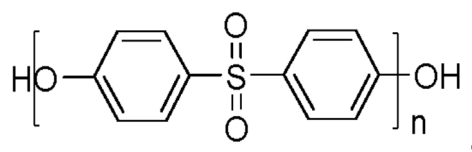
El PPO terminado en hidroxilo se puede preparar como se describe en la patente de EE.UU. 3.318.959. Así, por ejemplo, el poli-2,6-dimetilfenileno éter se puede hacer reaccionar con hidróxido de sodio para obtener un PPO que tiene un contenido de grupos hidroxilo de 2,3 a 3 por molécula.

En una realización, el segmento polimérico hidrófobo aromático que tiene uno o más grupos hidroxilo es de la fórmula:

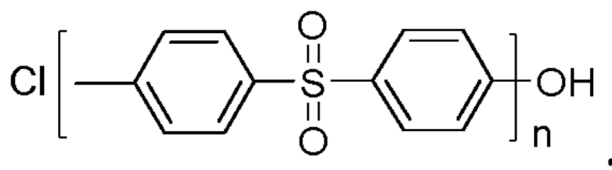


en donde n es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000, preferiblemente de aproximadamente 50 a 175, y más preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 100.

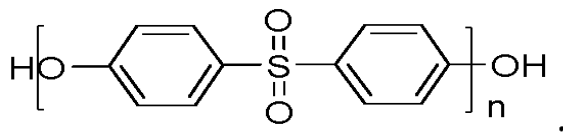
La poliétersulfona está comercialmente disponible, por ejemplo, como VIRANTAGE™ VW-10700 de Solvay, con la fórmula



que tiene un peso molecular por GPC de 21.000 g/mol y grupos terminales OH de 210 µeq/g; como VIRANTAGE VW-10200 de Solvay con la fórmula



que tiene un peso molecular por GPC de 44.200 g/mol y grupos terminales OH de 80 µeq/g; y como SUMIKAEXCEL™ 5003PS de Sumitomo con la fórmula



- 5 que tiene una viscosidad reducida de 0,50 [1% de PES disuelto en DMF] y grupos terminales OH en el intervalo de 0,6-1,4 por molécula.

Glicidol o 2,3-epoxi-1-propanol contiene un anillo de epóxido y un grupo hidroxilo como grupos terminales funcionales. Ambos grupos terminales funcionales son capaces de reaccionar entre sí para formar macromoléculas que son derivados de glicerol. Las macromoléculas resultantes continúan reaccionando para formar poliglicerol. La  
 10 apertura del anillo de epóxido de glicidol es iniciada por el nucleófilo, es decir, anión óxido, grupo amino, o anión sulfuro, del segmento polimérico hidrófobo aromático, que está presente como el grupo funcional terminal (grupo amino) o se produce por la reacción del grupo terminal (OH o SH) en el segmento polimérico hidrófobo aromático con la base empleada en la reacción. En una realización, cuando SH actúa como un nucleófilo, el uso de una base es opcional. Cuando un grupo amino grupo es el nucleófilo, no se requiere una base.

- 15 Se puede emplear cualquier base adecuada, por ejemplo, una base seleccionada de 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, y amida de litio, y combinaciones de los mismos.

- 20 Según una realización, la polimerización de apertura de anillo se puede llevar a cabo en un disolvente adecuado, particularmente en un disolvente aprótico polar. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, y N-metilpirrolidona, y combinaciones de los mismos.

- La cantidad de polímero hidrófobo aromático o glicidol puede estar presente en el medio de polimerización a cualquier concentración adecuada, por ejemplo, de una concentración de aproximadamente 5% a aproximadamente  
 25 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 es de aproximadamente 30% en peso.

- La polimerización de apertura de anillo se realiza de tal modo que la relación del segmento polimérico hidrófobo a glicidol en la mezcla de reacción sea preferiblemente de aproximadamente 1:0,1 a aproximadamente 1:1,1, más  
 30 preferiblemente de aproximadamente 1:0,7 a aproximadamente 1:0,9, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1:0,8.

La polimerización de apertura de anillo se realiza a una temperatura adecuada, por ejemplo, de 25°C a aproximadamente 120°C, preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 110°C, y más preferiblemente de aproximadamente 90°C a 100°C.

- 35 La polimerización se puede llevar a cabo durante cualquier intervalo de tiempo adecuado, por ejemplo, de aproximadamente 1 h a aproximadamente 100 h o más, preferiblemente de aproximadamente 2 h a aproximadamente 20 h, más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 h. El tiempo de polimerización puede variar dependiendo de, entre otros, el grado de polimerización deseado y la temperatura de la mezcla de reacción.

- 40 La polimerización se puede detener enfriando rápidamente la mezcla de reacción con un ácido. El copolímero de bloque se puede aislar de la mezcla de reacción por precipitación con un no disolvente, p. ej., isopropanol o agua. El polímero resultante se seca para retirar cualquier disolvente o no disolvente residual.

- El copolímero de bloque se puede caracterizar mediante cualquier técnica analítica adecuada. Por ejemplo, la cantidad de segmento polimérico hidrófobo y la cantidad de bloque de glicidol (poliglicerol) se puede determinar por  
 45 espectroscopia de RMN de protón.

La presente invención proporciona además una membrana porosa que comprende un polímero hidrófobo aromático y un copolímero de bloque como se describió anteriormente. La presente invención proporciona además un método de preparar una membrana porosa que comprende un polímero hidrófobo aromático y un copolímero de bloque, comprendiendo dicho método:

- 5 (i) proporcionar una disolución polimérica que comprende un disolvente, dicho polímero hidrófobo aromático y dicho copolímero de bloque;
- (ii) moldear por colada la disolución polimérica para formar una película delgada;
- (iii) someter la película delgada a inversión de fase para obtener una membrana porosa; y opcionalmente
- (iv) lavar la membrana porosa.

10 La disolución polimérica para preparar una membrana contiene un polímero y un copolímero de bloque como un agente humectante. Las disoluciones poliméricas típicas comprenden al menos un disolvente, y pueden comprender además al menos un no disolvente. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, dimetil formamida (DMF); N,N-dimetilacetamida (DMAC); N-metil pirrolidona (NMP); sulfóxido de dimetilo (DMSO), sulfóxido de metilo, tetrametilurea; dioxano; succinato de dietilo; cloroformo; y tetracloroetano; y mezclas de los mismos. Los no disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, agua; diversos polietilenglicoles (PEGs; p. ej., PEG-200, PEG-300, PEG-400, PEG-1000); diversos polipropilenglicoles; diversos alcoholes, p. ej., metanol, etanol, alcohol isopropílico (IPA), alcoholes amílicos, hexanoles, heptanoles, y octanoles; alcanos, tales como hexano, propano, nitropropano, heptanos, y octano; y cetona, éteres y ésteres tales como acetona, butil éter, acetato de etilo, y acetato de amilo; ácidos, tales como ácido acético, ácido cítrico, y ácido láctico; y diversas sales, tales como cloruro de calcio, cloruro de magnesio, y cloruro de litio; y mezclas de los mismos.

15 Las disoluciones de colada típicas contienen el polímero en el intervalo de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 35% en peso de resina, en el intervalo 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% del copolímero de bloque hidrófilo, en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 90% en peso de NMP, en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 90% en peso de DMF, y en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 90% en peso de DMAC.

20 Los componentes de disoluciones de colada adecuados son conocidos en la técnica, los cuales se pueden usar según se desee. Las disoluciones ilustrativas que comprenden polímeros, y disolventes y no disolventes ilustrativos incluyen los descritos en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 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.

25 Por ejemplo, se pueden preparar muestras de membrana a través de procedimientos en disolución que implican precipitación polimérica inducida por no disolvente, ya sea mediante difusión por agua vapor o enfriamiento rápido directo en agua. Típicamente, una disolución del polímero, p. ej., PES o PPESK, se prepara primero con disolvente DMAC o DMAC/NMP, formador de poro PEG400 y otros aditivos. La disolución se aplica a una placa de vidrio usando una rasqueta con un espacio de separación de 254 ~ 381  $\mu\text{m}$  (10 ~ 15-mils), de manera uniforme para formar una película de masa polimérica. Después, la película o bien se coloca en una cámara con temperatura, velocidad del aire y humedad controladas o se sumerge directamente en un baño de agua con una temperatura programada, dejando un tiempo para que la masa polimérica se transforme en un película sólida. La muestra de película sólida resultante se lixivia en etanol al 50~70%/agua, agua caliente en un intervalo de temperatura de 50°C a 80°C y luego se seca en horno a un intervalo de temperatura de 50-70°C para producir una lámina de membrana polimérica porosa.

30 Como un ejemplo, una formulación típica consiste en resina polimérica de PPESK a aproximadamente 15~25% en peso, disolvente (NMP/DMAC) de aproximadamente 200~300 ppc, agentes poliméricos humectantes en un intervalo típico de 5~25 ppc, hasta 50 ppc. Se introduce el formador de poro PEG400 en una concentración que varía de 50 ppc a 100 ppc. Se pueden usar otros aditivos en un bajo porcentaje de 0,5~3,0% como sea necesario para cada formulación individual.

35 La disolución de colada se moldea como una lámina plana sobre una placa de vidrio o sobre un sustrato en movimiento tal como una cinta en movimiento. Alternativamente, la disolución de colada se moldea como una fibra hueca.

40 La inversión de fase se puede efectuar mediante cualquier método conocido. La inversión de fase puede incluir la evaporación del disolvente y no disolvente (procedimiento en seco); exposición a un vapor no disolvente, tal como vapor de agua, que se absorbe sobre la superficie expuesta (procedimiento de precipitación inducido por fase de vapor); enfriamiento rápido en un líquido no disolvente, generalmente agua (procedimiento en húmedo); o enfriamiento térmico de una película caliente de tal modo que la solubilidad del polímero se reduce grandemente de forma repentina (procedimiento térmico).



En una realización, la inversión de fase se efectúa exponiendo la disolución de colada a un vapor no disolvente, por ejemplo, una atmósfera de humedad controlada, después de lo cual la disolución de colada se sumerge en un baño no disolvente tal como un baño de agua.

5 De forma alternativa, una membrana hidrófoba se puede revestir de un polímero de bloque hidrófilo. Así, por ejemplo, se aplica una disolución del copolímero de bloque sobre una membrana porosa formada partir de un polímero hidrófobo aromático, o se sumerge la membrana porosa en una disolución del copolímero de bloque, y opcionalmente, se calienta para obtener una membrana porosa hidrófila modificada.

10 Como se ilustra en la Fig. 2, la microestructura de la membrana porosa según una realización de la invención incluye los segmentos hidrófilos 3 sobre las superficies de poros de la membrana, mejorando por lo tanto la hidrofiliidad de la membrana. El segmento polimérico hidrófobo, 2, del copolímero de bloque se orienta con el polímero hidrófobo aromático 1.

Las membranas porosas según realizaciones de la invención encuentran uso en microfiltración, ultrafiltración nanofiltración, osmosis reversa, de separación de gas, pervaporación o permeación de vapor, diálisis, destilación de membrana, membranas de cromatografía y/u osmosis directa y osmosis por presión retardada.

15 Las membranas porosas según realizaciones de la invención tienen un tamaño de poro de aproximadamente 0,05  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  y encuentran uso 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  $\mu\text{m}$  y encuentran uso como membranas de nanofiltración.

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

25 Las membranas porosas según realizaciones de la invención se pueden usar en una variedad de aplicaciones, que incluyen, por ejemplo, aplicaciones de diagnóstico (que incluyen, por ejemplo, preparación de muestras y/o dispositivos de diagnóstico de flujo lateral), aplicaciones de inyección de tinta, filtrado de fluidos para la industria farmacéutica, filtrado de fluidos para aplicaciones médicas (que incluyen para uso doméstico y/o para el paciente, p. ej., aplicaciones intravenosas, que también incluyen, por ejemplo, filtrado de fluidos biológicos tal como sangre (p. ej., para retirar leucocitos)), filtrado de fluidos para la industria electrónica (p. ej., filtrado de fluidos fotorresistentes en la industria de la microelectrónica), filtrado de fluidos para la industria alimentaria y de bebidas, clarificación, filtrado de fluidos que contienen anticuerpos y/o proteína, filtrado de fluidos que contienen ácido nucleico, detección de células (incluyendo *in situ*), recolección de células, y/o filtrado de fluidos de cultivo de células. De manera alternativa, o adicional, las membranas según realizaciones de la invención se pueden usar para filtrar aire y/o gas y/o se pueden usar para aplicaciones de purgado (p. ej., permitiendo que el aire y/o gas, pero no líquido, pase a través de las mismas). Las membranas porosas según realizaciones de la invención se pueden usar en una variedad de dispositivos, que incluyen dispositivos y productos quirúrgicos, tal como, por ejemplo, productos quirúrgicos oftalmológicos.

35

Según realizaciones de la invención, la membrana porosa puede tener una variedad de configuraciones, que incluyen de tipo plano, lámina plana, con pliegues, tubular, espiral, y fibra hueca.

30 Las membranas porosas según realizaciones de la invención se disponen típicamente en un soporte que comprende al menos una entrada y al menos una salida y define al menos una trayectoria de flujo de un fluido entre la entrada y la salida, en donde al menos una membrana de la invención o un filtro que incluye al menos una membrana de la invención se sitúa transversalmente a la trayectoria de flujo del fluido, para proporcionar un dispositivo de filtrado o módulo de filtrado. En una realización, se proporciona un dispositivo de filtrado que comprende un soporte que comprende una entrada y una primera salida, y define una primera trayectoria de flujo del fluido entre la entrada y la primera salida; y al menos una membrana de la invención o un filtro que comprende al menos una membrana de la invención, comprendiendo la membrana o filtro de la invención al menos una membrana de la invención que se dispone en el soporte transversalmente a la primera trayectoria de flujo del fluido.

45

Preferiblemente, para aplicaciones de flujo cruzado, al menos una membrana de la invención o filtro que comprende al menos una membrana de la invención se dispone en un soporte que comprende al menos una entrada y al menos dos salidas y definen al menos una primera trayectoria de flujo de fluido entre la entrada y la primera salida, y una segunda trayectoria de flujo de fluido entre la entrada y la segunda salida, en donde la membrana de la invención o filtro que comprende al menos una membrana de la invención se sitúa transversalmente a la primera trayectoria de flujo de fluido, para proporcionar un dispositivo de filtrado o módulo de filtrado. En una realización ilustrativa, el dispositivo de filtrado comprende un módulo de filtración de flujo cruzado, el soporte que comprende una entrada, una primera salida que comprende una salida de concentrado, y una segunda salida que comprende una salida de permeado, y define una primera trayectoria de flujo de fluido entre la entrada y la primera salida, y una segunda trayectoria de flujo de fluido entre la entrada y la segunda salida, en donde al menos una membrana de la invención o filtro que comprende al menos una membrana de la invención se dispone transversalmente a la primera trayectoria de flujo de fluido .

50

55

El dispositivo o módulo de filtrado puede ser esterilizable. Se puede emplear cualquier soporte con forma adecuada y que proporcione una entrada y una o más salidas.

5 El soporte se puede fabricar a partir de cualquier material impermeable rígido adecuado, incluido cualquier material impermeable rígido termoplástico, que sea compatible con el líquido que se está procesando. Por ejemplo, el soporte se puede fabricar a partir de un metal, tal como acero inoxidable, o de un polímero, p. ej., polímero transparente o translucido, tal como un acrílico, polipropileno, poliestireno, o una resina de policarbonato.

Los siguientes ejemplos ilustran aún más la invención pero, por supuesto, no deben interpretarse de ningún modo como limitativos de su alcance.

#### Ejemplo 1

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

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad E6020 de BASF en DMAC (250 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se logró una completa disolución en 2 horas bajo agitación vigorosa. Se añadió carbonato de potasio (2 g) a la mezcla y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (70 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (20 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de IPA: agua 90:10 v/v). El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita, se lavó con agua (500 mL) e IPA (250 mL). El polvo sólido blanco resultante después se secó para obtener 140 g del producto deseado con 40% en moles de PES y 60% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### 20 Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra un método de preparar otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad 5003PS de Sumitomo en DMAC (250 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se logró una completa disolución en 2 horas bajo agitación vigorosa. Se añadió carbonato de potasio (2 g) a la mezcla y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (100 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 5 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (20 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de IPA: agua 90:10 v/v). El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita, se lavó con agua (500 mL) e IPA (250 mL). El polvo sólido blanco resultante se secó para obtener 130 g del producto deseado con 40% en moles de PES y 60% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10200 RP de Solvay con un peso molecular de 45  $K_D$  en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (1,5 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (20 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (4 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de agua DI. El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita y se lavó con agua (500 mL) e IPA (250 mL). El sólido resultante se secó para obtener 105 g del producto deseado con 90% en moles de PES y 10% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10700 RP de Solvay con un peso molecular de 22  $K_D$  en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (2 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (15 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (4 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de agua DI. El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita y se lavó con IPA (500 mL). El sólido resultante se secó para obtener 107 g del producto deseado con 90% en moles de PES y 10% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10700 RP de Solvay con un peso molecular de 22 K<sub>D</sub> en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (2 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (25 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (5 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de agua DI. El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita y se lavó con IPA (500 mL). El sólido resultante se secó para obtener 107 g del producto deseado con 85% en moles de PES y 15% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10700 RP de Solvay con un peso molecular de 22 K<sub>D</sub> en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (2 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (35 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 5 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (5 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de agua DI. El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita y se lavó con IPA (500 mL). El sólido resultante se secó para obtener 110 g del producto deseado con 80% en moles de PES y 20% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10700 RP de Solvay con un peso molecular de 22 K<sub>D</sub> en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (2 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (50 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (8 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de agua DI. El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita y se lavó con IPA (500 mL). El sólido resultante se secó para obtener 110 g del producto deseado con 67% en moles de PES y 33% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10700 RP de Solvay con un peso molecular de 22 K<sub>D</sub> en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (2 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (60 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (10 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto obtenido se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de agua DI: IPA (80:20 v/v). El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita, y se lavó con agua DI (250 mL) e IPA (500 mL). El sólido resultante se secó para obtener 110 g del producto deseado con 53% en moles de PES y 47% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10700 RP de Solvay con un peso molecular de 22 K<sub>D</sub> en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (2 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (80 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (10 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de agua DI: IPA (80:20 v/v). El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita, y se lavó con agua DI (500 mL) e IPA (500 mL). El sólido resultante se secó para obtener 120 g del producto deseado con 35% en moles de PES y 65% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 10

Este ejemplo ilustra un método de preparar un copolímero de bloque que es parcialmente soluble en agua.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10700 RP de Solvay con un peso molecular de 22 K<sub>D</sub> en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (2 g) y la mezcla de

reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (100 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (20 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de IPA. El precipitado obtenido después se filtró a través de un filtro Buchner con frita y se lavó con agua DI (500 mL) e IPA (500 mL). El sólido resultante se secó para obtener 110 g del producto deseado con 25% en moles de PES y 75% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 11

Este ejemplo ilustra un método de preparar un copolímero de bloque que es parcialmente soluble en agua.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10700 RP de Solvay con un peso molecular de 22  $K_D$  en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (2 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (150 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (20 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de IPA. El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita y se lavó con agua DI (500 mL) e IPA (500 mL). El sólido resultante se secó para obtener 130 g del producto deseado con 10% en moles de PES y 90% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 12

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10200 RP de Solvay con un peso molecular de 45  $K_D$  en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (1,5 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (40 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (4 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de agua DI. El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita, y se lavó con agua (500 mL) e IPA (250 mL). El sólido resultante se secó para obtener 105 g del producto deseado con 85% en moles de PES y 15% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 13

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10200 RP de Solvay con un peso molecular de 45  $K_D$  en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (1,5 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (50 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (6 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de agua DI. El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita, y se lavó con agua (500 mL) e IPA (250 mL). El sólido resultante se secó para obtener 105 g del producto deseado con 80% en moles de PES y 20% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 14

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10200 RP de Solvay con un peso molecular de 45  $K_D$  en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (1,5 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (60 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (8 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de agua DI. El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita, y se lavó con agua (500 mL) e IPA (250 mL). El sólido resultante se secó para obtener 110 g del producto deseado con 70% en moles de PES y 30% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### Ejemplo 15

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10200 RP de Solvay con un peso molecular de 45 K<sub>D</sub> en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (1,5 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (70 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción después se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (10 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de agua DI: IPA (80:20 v/v). El precipitado resultante se filtró a través de un filtro Buchner con frita, y se lavó con agua (500 mL) e IPA (250 mL). El sólido resultante se secó para obtener 115 g del producto deseado con 55% en moles de PES y 45% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### 10 Ejemplo 16

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad VIRANTAGE VW-10200 RP de Solvay con un peso molecular de 45 K<sub>D</sub> en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (1,5 g) y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (120 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (10 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de agua DI: IPA (80:20 v/v). El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita y se lavó con agua (500 mL) e IPA (250 mL). El sólido resultante se secó para obtener 140 g del producto deseado con 30% en moles de PES y 70% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### 20 Ejemplo 17

Este ejemplo ilustra un método de preparar un copolímero de bloque que es parcialmente soluble en agua.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad E6020 de BASF en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se logró una completa disolución en 2 horas bajo agitación vigorosa. Se añadió carbonato de potasio (2 g) a la mezcla y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (110 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C y agitación constante durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (20 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de IPA: agua 90:10 v/v). El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita, se lavó con agua (500 mL) e IPA (250 mL). El polvo sólido blanco resultante después se secó para obtener 150 g del producto deseado con 20% en moles de PES y 80% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### 30 Ejemplo 18

Este ejemplo ilustra un método de preparar un copolímero de bloque que es parcialmente soluble en agua.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad E7020 de BASF en DMAC (300 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (2 g) a la mezcla y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (100 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C y agitación constante durante 12 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (20 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de IPA: agua 80:20 v/v). El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita, y se lavó con agua (500 mL) e IPA (250 mL). El polvo sólido blanco resultante se secó para obtener 150 g del producto deseado con 30% en moles de PES y 70% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### 40 Ejemplo 19

Este ejemplo ilustra un método de preparar aún otro copolímero de bloque según una realización de la invención.

Se disolvieron 100 gramos de poliétersulfona calidad 5400P de Sumitomo en DMAC (230 mL) a 100°C en un matraz de 500 mL. Se añadió carbonato de potasio (1,5 g) a la mezcla y la mezcla de reacción se mezcló durante 30 minutos seguido de la adición de glicidol (100 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C con agitación constante durante 12 horas. La mezcla de reacción se enfrió rápidamente mediante la adición de ácido acético (20 mL) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante se precipitó mediante una lenta adición de la mezcla de reacción a 1,5 L de IPA: agua 80:20 v/v). El precipitado obtenido se filtró a través de un filtro Buchner con frita, y se lavó con agua (500 mL) e IPA (250 mL). El polvo sólido blanco resultante se secó para obtener 140 g del producto deseado con 35% en moles de PES y 65% en moles de glicidilo como se determinó mediante RMN de protón.

#### 50 Ejemplo 20

Este ejemplo ilustra algunas de las propiedades de los copolímeros de bloque según una realización de la invención.

Tabla 1. Propiedades de los copolímeros de bloque

MW de PES	Segmento de PES (% en moles por RMN)	Segmento de Pg (% en moles por RMN)	Solubilidad en agua
PES-22K <sub>D</sub>	85	15	No
PES-22K <sub>D</sub>	80	20	No (hidrófilo)
PES-22K <sub>D</sub>	70	33	No (hidrófilo)
PES-22K <sub>D</sub>	53	47	No (hidrófilo)
PES-22K <sub>D</sub>	25	75	Si
PES-45K <sub>D</sub>	80	20	No (hidrófilo)
PES-45K <sub>D</sub>	70	30	No (hidrófilo)
PES-45K <sub>D</sub>	55	45	No (hidrófilo)
PES-45K <sub>D</sub>	48	52	No (hidrófilo)

**Ejemplo 21**

Este ejemplo ilustra la preparación de las membranas porosas según una realización de la invención.

- 5 Los copolímeros de bloque (PES-Pg) preparados en los ejemplos 1 y 2 se emplearon como agentes humectantes en la preparación de las membranas porosas de PES. El agente humectante se empleó a 6,9 ppc del PES. Las composiciones de las disoluciones de colada de las membranas se muestran en la Tabla 2 a continuación junto con las de la membrana control donde PVP K-90 se empleó con agente humectante. Las disoluciones de colada fueron transparentes como se indica en los comentarios.
- 10 Tabla 2. Formulaciones de membranas de PES preparadas usando PES-Pg del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2.

	Control	PES-Pg	PES-Pg	PES-Pg	PES-Pg
	%	%	%	%	%
PEG	64,5	64,5	63,6	64,9	64,5
H <sub>2</sub> O	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
DMF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
NMP	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
PES	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0
Glicerina	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Agente humectante	0,9	0,9	1,80	0,45	0,9
	PVP K90	Ejemplo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Comentario	Mezcla transparente	Mezcla transparente	Mezcla transparente	Mezcla transparente	Mezcla transparente

Las disoluciones de colada de las membranas se moldearon usando un procedimiento de separación de fase inducida por vapor, con una temperatura de colada de 43°C, humedad relativa de 75%, y bulbo seco de 25°C. No se observaron defectos. Se usó PES de Sumitomo.

- 15 Las propiedades físicas se midieron y CWST se midieron en las membranas secas y se muestran en la Tabla 3. Las muestras de la membrana también se sometieron a ensayo para determinar los extractables de IPA. Se secaron 6 discos de 47 mm de diámetro durante 1 hora a 80°C y extrajeron por Soxhlet con IPA durante 3 horas seguido de un

ciclo final de secado de 1 hora a 80°C. Se calculó el % de extractables. Las CWST se midieron de nuevo después de la extracción de IPA y se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades físicas y CWST de las membranas porosas

Muestra (ID de la mezcla)	0,90% PVP K90 Control	1,8% PES-Pg Ejemplo 1	0,90% PES-Pg Ejemplo 1	0,45% PES-Pg Ejemplo 1	0,9% PES-Pg Ejemplo 2
Espesor $\mu\text{m}$ (mils)	157,5 (6,2)	138,4 (5,45)	143,5 (5,65)	137,2 (5,4)	167,6 (6,6)
Caudal del agua (ml/min/cm <sup>2</sup> )	11,4	15,6	14,3	16,1	14,2
Punto de burbuja (psi)	82,33	80,44	79,51	76,18	64,86
CWST (dinas/cm)	87	90	86	77	87
Extractables de IPA (%)	2,24	1,09	1,04	1,04	1,03

## 5 Ejemplo 22

Este ejemplo ilustra la preparación de membranas porosas adicionales según una realización de la invención.

Los copolímeros de bloque (PES-Pg) preparados en los ejemplos 2 y 7 se emplearon como agentes humectantes en la preparación de las membranas porosas de PES. El agente humectante se empleó a 6,9 ppc del PES. Las composiciones de las disoluciones de colada de las membranas se muestran en la Tabla 4 y las condiciones de moldeo de las membranas se muestran en la Tabla 5.

Tabla 4. Composiciones de las disoluciones de las membranas

Componentes	Control	Ejemplo 7	Ejemplo 7	Ejemplo 2	Ejemplo 2
	%	%	%	%	%
PEG-400	66,40	66,40	64,40	66,40	64,40
PES (Sumitomo)	14,0	13,0	13,0	13,0	11,0
Ejemplo 7	--	1,0	3,0	--	--
Ejemplo 2	--	--	--	1,0	3,0
Agua RO	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
DMF	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
NMP	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6

Tabla 5. Condiciones de colada de las membranas

Condiciones	Ajustes
Temperatura de la mezcla (°C)	38
Espesor de colada $\mu\text{m}$ (mils)	304,8 (12)
Temperatura de la placa de colada (°C)	43
Temperatura de la placa de cámara (°C)	38
Bulbo seco (°C)	25

HR (%)	75
Velocidad del aire mps (pps)	15,24 (5,0)
Lixiviación	Agua a temperatura ambiente /etanol-agua (1:1)/agua caliente (40°C)
Secado (°C)	60

5 Se produjeron membranas porosas de 0,2  $\mu\text{m}$  de diámetro y no contenían ningún defecto, indicando compatibilidad del copolímero con el PES base. Algunas de las propiedades de las membranas se muestran en la Tabla 6. El aditivo del copolímero de bloque aumentó la CWST de las membranas de la invención en comparación con la membrana control. El copolímero de bloque del Ejemplo 2 tuvo un peso molecular mayor que el del Ejemplo 7, y dio como resultado un aumento significativo de la CWST. La membrana preparada con el copolímero de bloque del Ejemplo 2 tuvo un caudal de agua significativamente alto.

Tabla 6. Propiedades de las membranas porosas

Formulación	Punto de burbuja del agua (agua; psi)	Caudal del agua (ml/min a 0,7 bar:10 psi)	Espesor $\mu\text{m}$ (mils)	CWST (dinas/cm como colada)	CWST (dinas/cm; 145°C calor seco durante 2 horas)	CWST (dinas/cm; 145°C calor seco durante 3 horas + IPA ext)	Observación visual de la membrana	Observación visual de la mezcla
Control	50	23	122 (4,8)	70	69	69	Sin defectos	transparente
Ej. 7	51	31	127 (5,0)	76	76	76	Sin defectos	transparente
Ej. 7	52	29	117 (4,6)	79	76	76	Sin defectos	transparente
Ej. 2	43	51	127 (5)	90	86	87	Sin defectos	transparente
Ej. 2	53	46	127 (5)	90	86	87	Sin defectos	transparente

10 Las imágenes de SEM de las membranas indican que las membranas de PES-Pg tienen una estructura porosa de membrana SEM típica, que se requiere para el rendimiento del flujo, la resistencia y la durabilidad de filtrado de la membrana. La Figura 1A representa la imagen SEM de una sección transversal de una membrana preparada a partir del copolímero de bloque del Ejemplo 7 y la Figura 1B representa una imagen SEM de mayor aumento de la Figura 1A, que muestra que la membrana tiene una estructura de poros simétrica y altamente interconectada.

### 15 Ejemplo 23

Este ejemplo ilustra los tamaños de poros de membranas porosas en función de la cantidad de copolímero de bloque hidrófilo empleada en la preparación de membranas porosas según una realización de la invención.

20 Se prepararon disoluciones de colada que contenían 12,1% de resina de poliétersulfona, 22,5% de alcohol t-amílico, en una disolución de NMP, y uno de los siguientes: 0,3%, 0,6%, 1%, o 2% de copolímero de bloque hidrófilo. La disolución se depositó sobre una lámina Mylar o soporte de sustrato texturizado como una película delgada. La inversión de fase se inició en base al espacio de aire. La velocidad del aire se controló sobre el espacio controlando la velocidad del ventilador. La inversión de fase se completó sumergiéndola en un baño no disolvente, seguido de enjuague en agua RO y secado en horno. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7 y muestran que a 25 concentraciones muy pequeñas de copolímero de bloque hidrófilo, p. ej., a 0,3%, se obtienen altas CWST. A concentraciones de 0,3% y 0,6% del copolímero de bloque hidrófilo, el tamaño de poros obtenido fue de 10 nm.



Tabla 7. Parámetros de moldeo por colada de membranas y propiedades de las membranas

	Copolímero de bloque hidrófilo, % en peso	Espacio de aire cm (pulgada)	Temperatura de enfriamiento °C (°F)	Velocidad de moldeo por colada mpm (fpm)	Flujo de agua en humedad (ml/min a 10 psi para disco de 90 mm)	Tamaño de poros (nm)	CWST (dinas/cm)
Media del PES Control	0	2,54 (1)	25,5 (78)	3,66 (12)	430	10	~ 55
Exp. 1	0,3	2,54 (1)	25,5 (78)	3,66 (12)	296	10	> 72
Exp. 2	0,6	2,54 (1)	25,5 (78)	3,66 (12)	290	10	> 76
Exp. 3	1	2,54 (1)	20 (68)	3,66 (12)	275	< 10	> 76
Exp. 4	2	2,54 (1)	20 (68)	3,66 (12)	250	< 10	> 76

**Ejemplo 24**

5 Este ejemplo ilustra la preparación de membranas porosas que comprenden una mezcla de PPESK y PES-Poliglicerol (PES-Pg) como agente humectante.

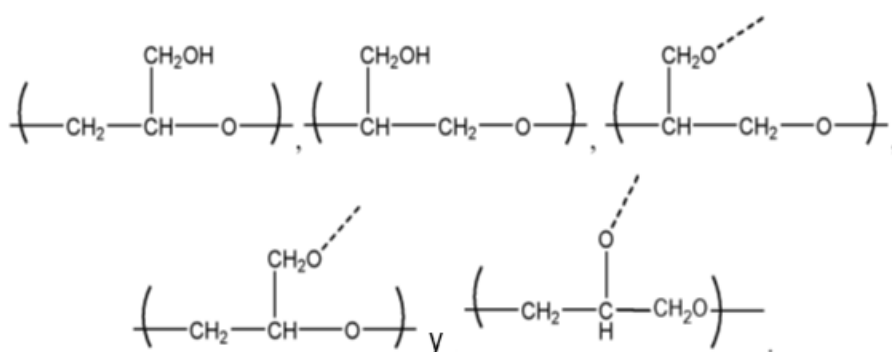
10 Se preparó una disolución de colada que contenía una resina de PPESK a 15% en peso, disolvente NMP/DMAC (v/v) a 300 ppc, el PES-Pg del Ejemplo 2 a 10 ppc en peso y se moldeó por colada como una película de 381 µm (15 mils) de espesor a 28°C, temperatura del aire 32°C, humedad relativa 72%. La temperatura del baño se fijó en 80°C. La masa de polímero se colocó en una cámara ambiental durante 15 segundos y se sumergió en agua a temperatura ambiente. La membrana tenía una CWST de 76 dinas/cm. La morfología de la membrana se caracterizó por SEM. La Fig. 3B ilustra una imagen SEM con mayor aumento de la imagen representada en la Fig. 3A. La membrana tenía una distribución de estructura de poro asimétrica de lado a lado. Los poros estaban en forma celular con baja interconectividad.

15 El uso de términos "un", "una", "el", "la", la expresión "al menos uno" y referentes similares en el contexto de describir la invención (especialmente en el contexto de las siguientes reivindicaciones) se han de interpretar que abarcan tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en la presente memoria o se contradiga claramente por el contexto. El uso de la expresión "al menos uno" seguida de una lista de uno o más elementos (por ejemplo, "al menos uno de A y B") se ha de interpretar que quiere decir un elemento seleccionado de los elementos enumerados (A o B) o cualquier combinación de dos o más de los elementos enumerados (A y B), a menos que se indique lo contrario en la presente memoria o se contradiga claramente por el contexto. Las expresiones "que comprende," "que tiene," "que incluye," y "que contiene" se han de interpretar como expresiones de final abierto (es decir, significa "que incluye, pero no se limita a,") a menos que se indique lo contrario. La enumeración de valores de intervalos en esta invención pretende simplemente servir como un método abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que se sitúa dentro del intervalo, a menos que se indique lo contrario en la presente memoria, y cada valor separado se incorpora en la especificación como si fuera enumerado individualmente en esta memoria. Todos los métodos descritos en la presente memoria se pueden realizar en cualquier orden adecuado a menos que se indique lo contrario en la presente memoria o se contradiga claramente por el contexto. El uso de cualquiera y de todos los ejemplos, o lenguaje ilustrativo (p. ej., "tal como") proporcionado en la presente memoria, pretende simplemente aclarar mejor la invención y no supone limitación del alcance de la invención a menos que se reivindique otras cosa. Ninguna forma de expresión en la especificación debe interpretarse que indica que cualquier elemento no reivindicado es esencial para la práctica de la invención.

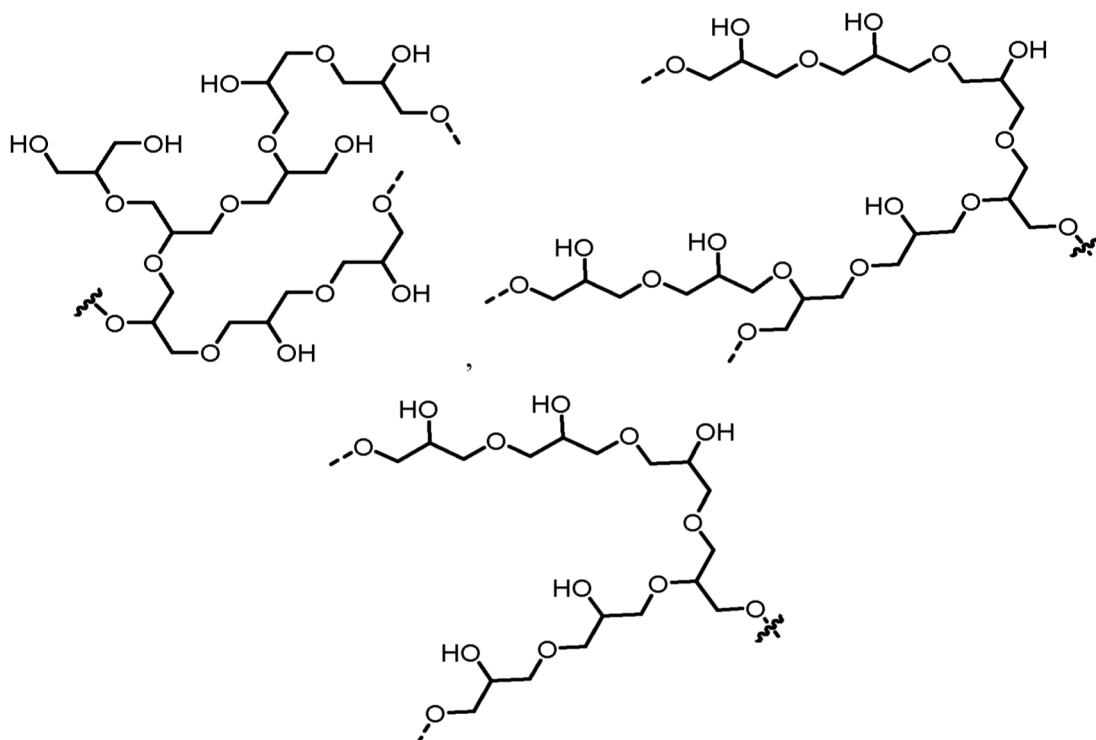
35 Las realizaciones preferidas de esta invención se describen en esta, incluyendo el mejor modo conocido por los autores de llevar a cabo la invención. Las variaciones de esas realizaciones preferidas pueden hacerse evidentes a los expertos en la técnica después de leer la descripción precedente. Los autores de esta invención esperan que los expertos en la técnica empleen dichas variaciones como sea apropiado, y los autores pretenden que la invención se lleve a la práctica de otra forma a la descrita específicamente en esta memoria. En consecuencia, esta invención incluye todas las modificaciones y equivalentes del objeto de estudio enumerados en las reivindicaciones anexas según lo permita la legislación correspondiente. Además, cualquier combinación de los elementos descritos previamente en todas sus variaciones posibles es abarcada por la invención a menos de que se indique lo contrario en la misma o a menos de que se contradiga claramente por el contexto.

**REIVINDICACIONES**

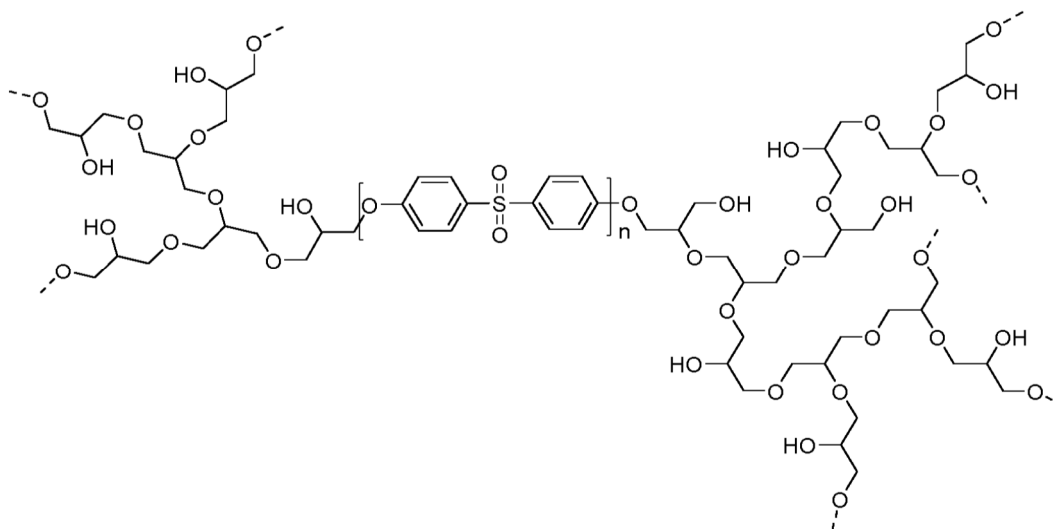
1. Un copolímero de bloque de fórmula: A-B-A (I) o A-B (II), que comprende los bloques A y B, en donde el Bloque A es un segmento polimérico hidrófilo que comprende poliglicerol y el Bloque B es un segmento polimérico hidrófobo aromático seleccionado de polisulfona, poliétersulfona, éter de polifenileno, óxido de polifenileno, policarbonato, poli(ftalazinona éter sulfona cetona), poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliéter cetona cetona, poliimida, poliéterimida, y poliamida-imida.
2. El copolímero de bloque según la reivindicación 1, en donde el segmento polimérico hidrófobo aromático es poliétersulfona.
3. El copolímero de bloque según la reivindicación 1 o 2, en donde el poliglicerol tiene una o más de las siguientes unidades de repetición:



4. El copolímero de bloque según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el Bloque A comprende una o más de las siguientes estructuras:



5. El copolímero de bloque según la reivindicación 4, que tiene la siguiente estructura:



en donde n es de 10 a 1.000.

6. El copolímero de bloque según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el Bloque A está presente preferiblemente en una cantidad de 20% a 60% en moles y el Bloque B está presente preferiblemente en una cantidad de 30% a 80% en moles.

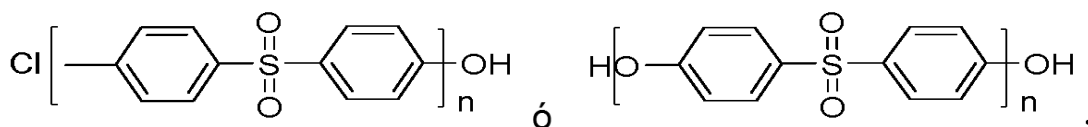
en donde el Bloque A está presente en una cantidad de 40% a 55% en moles y el Bloque B está presente en una cantidad de 40% a 60% en moles.

7. Un método de preparar un copolímero de bloque según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende: (i) proporcionar un segmento polimérico hidrófobo aromático seleccionado de polisulfona, poliétersulfona, éter de polifenileno, óxido de polifenileno, policarbonato, poli(ftalazinona éter sulfona cetona), poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliéter cetona cetona, poliimida, poliéterimida, y poliamida-imida y que tiene uno o más grupos funcionales terminales seleccionados de grupos hidroxilo, mercapto, o amino; y

(ii) llevar a cabo una polimerización de apertura de anillo de glicidol en el segmento polimérico hidrófobo aromático.

8. El método según la reivindicación 7, en donde el segmento polimérico hidrófobo aromático tiene uno o más grupos hidroxilo terminales.

9. El método según la reivindicación 7 o 8, en donde el segmento polimérico hidrófobo aromático tiene la fórmula:



en donde n es de 10 a 1.000.

10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde la polimerización de apertura de anillo se lleva a cabo preferiblemente en presencia de una base,

en donde la base se selecciona de 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, y amida de litio, y combinaciones de los mismos.

11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde la polimerización de apertura de anillo de glicidol se lleva a cabo en un disolvente seleccionado de N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, y N-metilpirrolidona, y mezclas de los mismos.

12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en donde la relación en moles del segmento polimérico hidrófobo aromático a la de glicidol es de 1:0,1 a 1:1,1.

13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en donde la relación en moles del segmento polimérico hidrófobo aromático a la de glicidol es de 1:0,7 a 1:0,9.
14. Una membrana porosa que comprende un polímero hidrófobo aromático y un copolímero de bloque según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 5 15. Un método de preparar una membrana porosa que comprende un polímero hidrófobo aromático y un copolímero de bloque según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo dicho método:
- (i) proporcionar una disolución polimérica que comprende un disolvente, dicho polímero hidrófobo aromático y dicho copolímero de bloque;
- (ii) moldear por colada la disolución polimérica para formar una película delgada;
- 10 (iii) someter la película delgada a inversión de fase para obtener una membrana porosa; y opcionalmente
- (iv) lavar la membrana porosa.



FIG. 1A

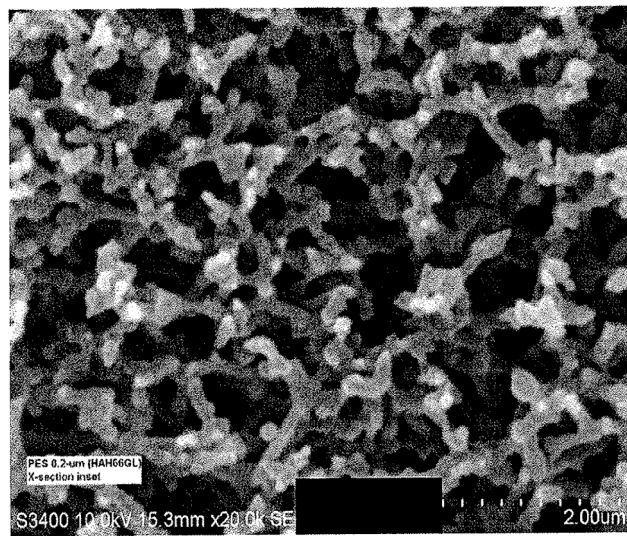


FIG. 1B

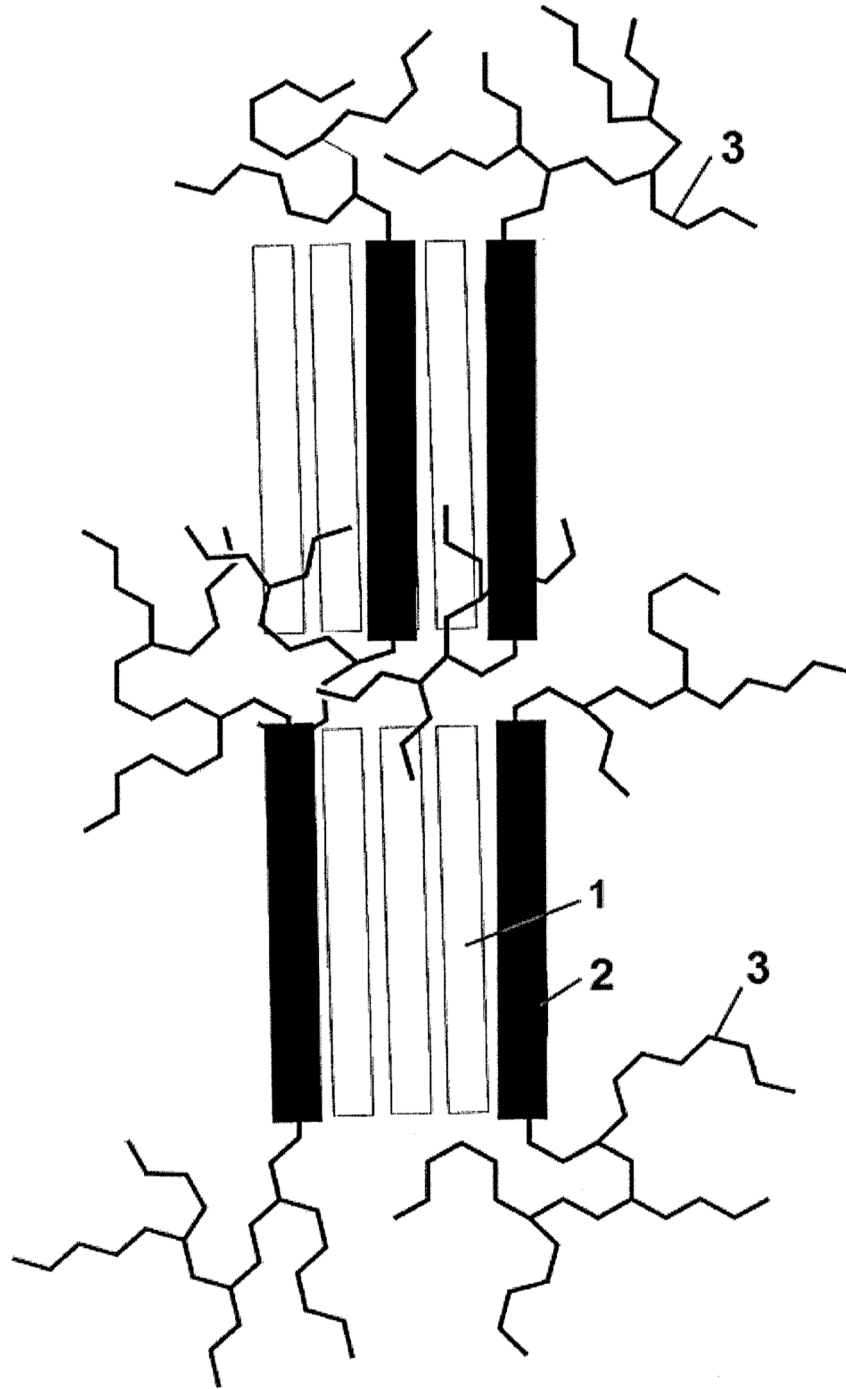


FIG. 2

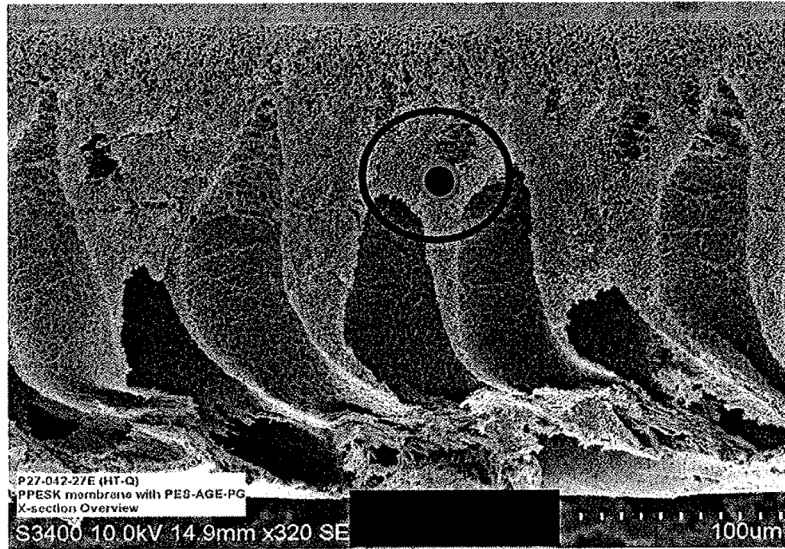


FIG. 3A

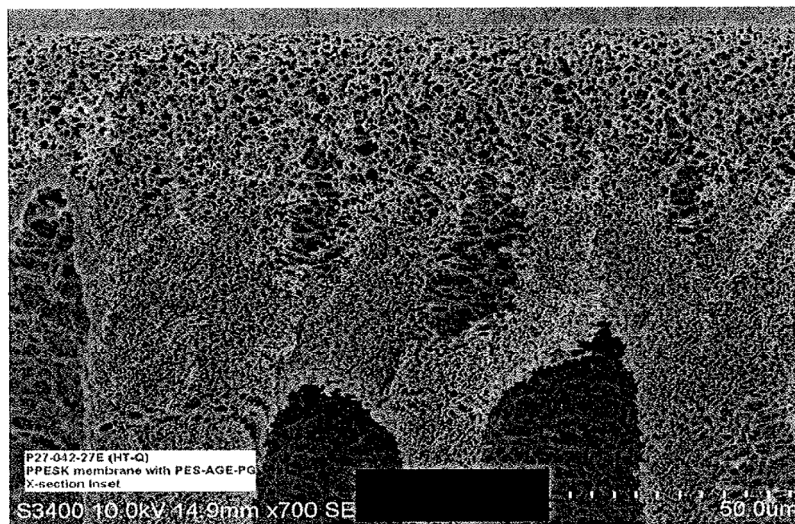


FIG. 3B