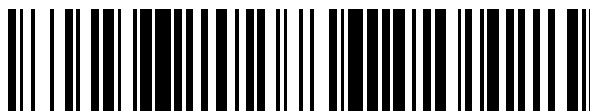


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 665**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 65/334 (2006.01)

C08G 65/14 (2006.01)

C08G 65/22 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 71/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2015** **E 15172666 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 2963078**

54 Título: **Polímero fluorado y su uso en la preparación de membranas hidrófilas**

30 Prioridad:

30.06.2014 US 201414320454

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 2 640 665 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

Polímero fluorado y su uso en la preparación de membranas hidrófilas

Antecedentes de la invención

5 Los polímeros hidrófobos, en particular los fluoropolímeros, han sido usados para preparar membranas porosas, por ejemplo, membranas de microfiltración o membranas de ultrafiltración, considerando sus propiedades globales deseables como flexibilidad mecánica, estabilidad térmica y resistencia química. Sin embargo, cuando se usan para filtrar fluidos basados en agua, las superficies de estas membranas necesitan una mejora en términos de hidrofili-
 cidad, humectabilidad y/o baja adsorción de proteínas.

10 Se han hecho intentos de mejorar una o más de las propiedades anteriores de las membranas de fluoropolímeros. Por ejemplo, se ha empleado irradiación de energía elevada, pulverización catódica y tratamientos con plasma para mejorar la hidrofili-
 cidad de superficies de membranas de fluoropolímeros. Sin embargo, estos intentos han producido membranas con una mejora insuficiente de la hidrofili-
 cidad o, cuando tienen una hidrofili-
 cidad suficientemente mejorada, las superficies de las membranas han sido modificadas hasta un alcance en que el rendimiento de rechazo de solutos se ha degradado significativamente respecto al rendimiento de la membrana original.

15 Lo que antecede muestra que existe una necesidad no cumplida de un método de mejorar la hidrofili-
 cidad de membranas de fluoropolímeros sin afectar significativamente a sus características de rendimiento.

El documento US 3.470.258 A describe ciertos productos de adición de alcohol fluorado-glicídol para ser usados como agentes tensioactivos y emulsionantes.

20 El documento US 2004/219350 A1 describe ciertos compuestos perfluorados para ser usados como tensioactivos, agentes de control de la formación de espuma y/o modificadores de la reología.

El documento US 2011/120937 A1 describe un cartucho de filtración que contiene una membrana microporosa cristalina cuya superficie es sometida a una modificación superficial después de que la membrana microporosa polímera cristalina se prepara en forma de un cartucho.

25 El documento EP 1.621.573 A1 describe una membrana porosa de un copolímero hidrófilo de monómero de fluoruro de vinilideno y un comonómero que tiene un grupo hidrófilo seleccionado entre el grupo que consiste en epoxi, hidroxilo, carboxilo, éster, amido y grupos de anhídridos ácidos.

Breve resumen de la invención

30 La presente invención proporciona una membrana hidrófila de fluoropolímero como se define en la reivindicación 1 y un método fácil para mejorar la hidrofili-
 cidad de membranas de fluoropolímeros sin afectar significativamente a sus características de rendimiento.

Por tanto, la invención proporciona un polímero fluorado dispuesto sobre una membrana de fluoropolímero hidrófoba de fórmula: R-S-P, en la que R es un grupo fluorocarbilo, S es azufre y P es: (i) poliglicerol; (ii) poli(alil-glicidil-éter); (iii) un copolímero de glicídol y alil-glicidil-éter o (iv) poli(alil-glicidil éter) o un copolímero de glicídol y alil-glicidil-éter, en el que uno o más de los grupos alilo han sido sustituidos con un grupo 1,2-dihidroxi-
 35 propilo o un grupo de fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es 1 a 3, y X se selecciona entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un ion híbrido, halo, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal del mismo.

40 El polímero fluorado de la invención puede ser usado para mejorar la hidrofili-
 cidad de superficies de membranas hidrófobas como membranas de fluoropolímeros hidrófobas. El polímero fluorado se adhiere fuertemente a las superficies hidrófobas de membranas a través de fuerzas de Van der Waals y proporciona membranas con una tensión superficial aumentada, con valores de la tensión superficial de humectación crítica (CWST) elevados de 95 mN/m (dinas/cm) o más.

45 La modificación de la superficie es estable a un tratamiento con productos químicos agresivos como un ácido, álcali o blanqueador. Las membranas hidrófilas resisten el corrimiento. Las membranas hidrófilas tienen una baja capacidad de unión a proteínas.

Breve descripción de las diversas vistas del (o de los) dibujo(s)

La Figura 1 expone el filtrado penetrado en gramos como una función del número de ciclos cuando una membrana hidrófila de fluoropolímero de acuerdo con una realización de la invención fue ensayada con agua superficial.

50 La Figura 2 expone el filtrado penetrado en gramos como una función del número de ciclos cuando otra membrana hidrófila de fluoropolímero de acuerdo con una realización de la invención fue ensayada con agua superficial.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con una realización, la invención proporciona un polímero fluorado de fórmula: R-S-P, en la que R es un grupo fluorocarbilo, S es azufre y P es: (i) poliglicerol; (ii) poli(alil-glicidil-éter); (iii) un copolímero de glicidol y alil-glicidil-éter o (iv) poli(alil-glicidil-éter) o un copolímero de glicidol y alil-glicidil-éter, en el que uno o más de los grupos alilo han sido sustituidos con un grupo 1,2-dihidroxiopropilo o un grupo de fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es 1 a 3, y X se selecciona entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un ion híbrido, halo, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal del mismo.

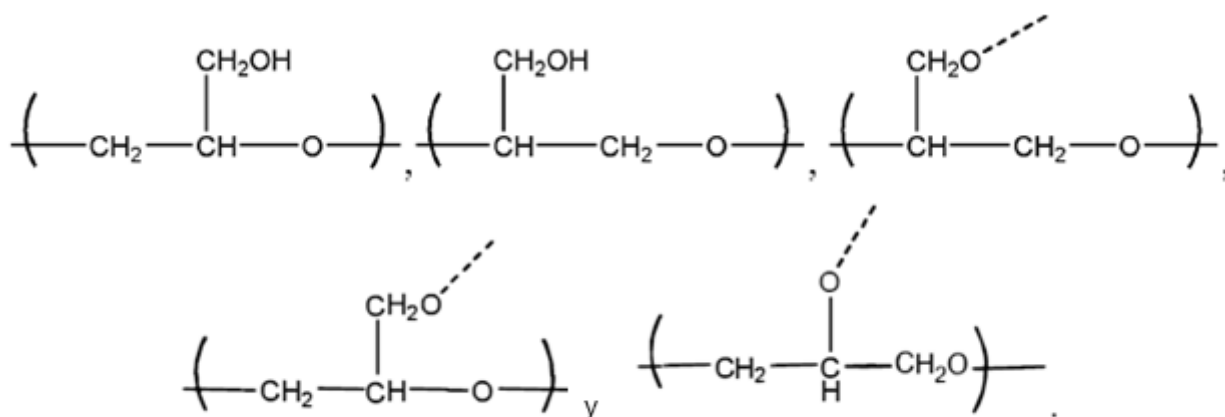
5 De acuerdo con una realización, R puede ser cualquier grupo fluorocarbilo adecuado, por ejemplo, un grupo fluoroalquilo, un grupo fluoroalquenoilo o un grupo fluorocicloalquilo. El grupo fluoroalquilo o fluoroalquenoilo puede ser lineal o ramificado.

En una realización, el grupo fluorocarbilo es un grupo fluoroalquilo de fórmula $C_nF_{2n+1}(CH_2)_m-$, en la que n y m son independientemente de 1 a 20, preferentemente n es de 4 a 12 y m es de 2 a 6 y, más preferentemente, n es 8 y m es 2.

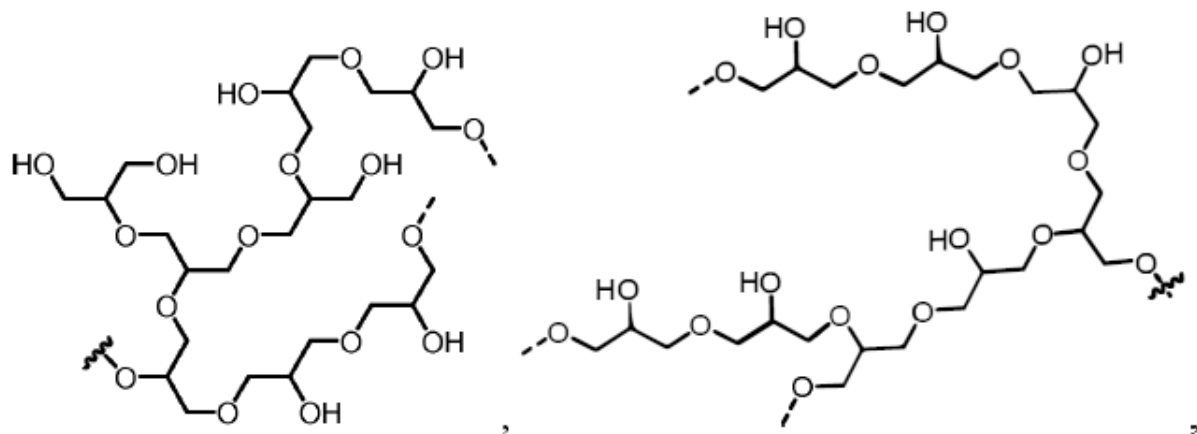
15 En algunas realizaciones, n es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ó 20.

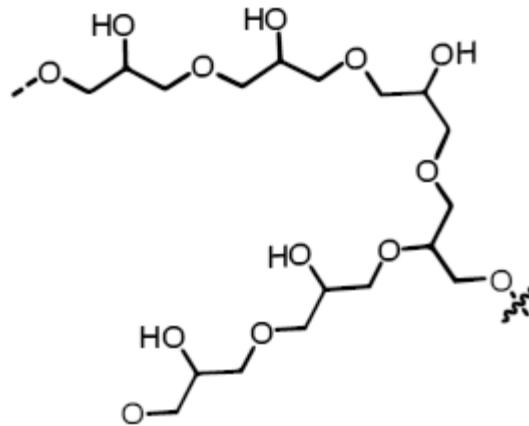
En cualquiera de las realizaciones anteriores, m es 1, 2, 3, 4, 5 ó 6.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, P es poliglicerol o un polímero de glicidol. De acuerdo con una realización, el poliglicerol tiene una o más de las siguientes unidades repetidas:

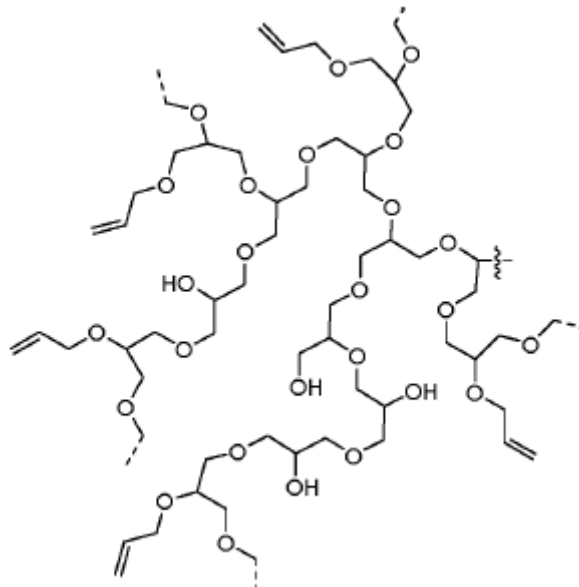


20 De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, el poliglicerol comprende una o más de las siguientes estructuras, estando indicado el punto de unión del azufre de R-S-P mediante la línea ondulada siguiente:

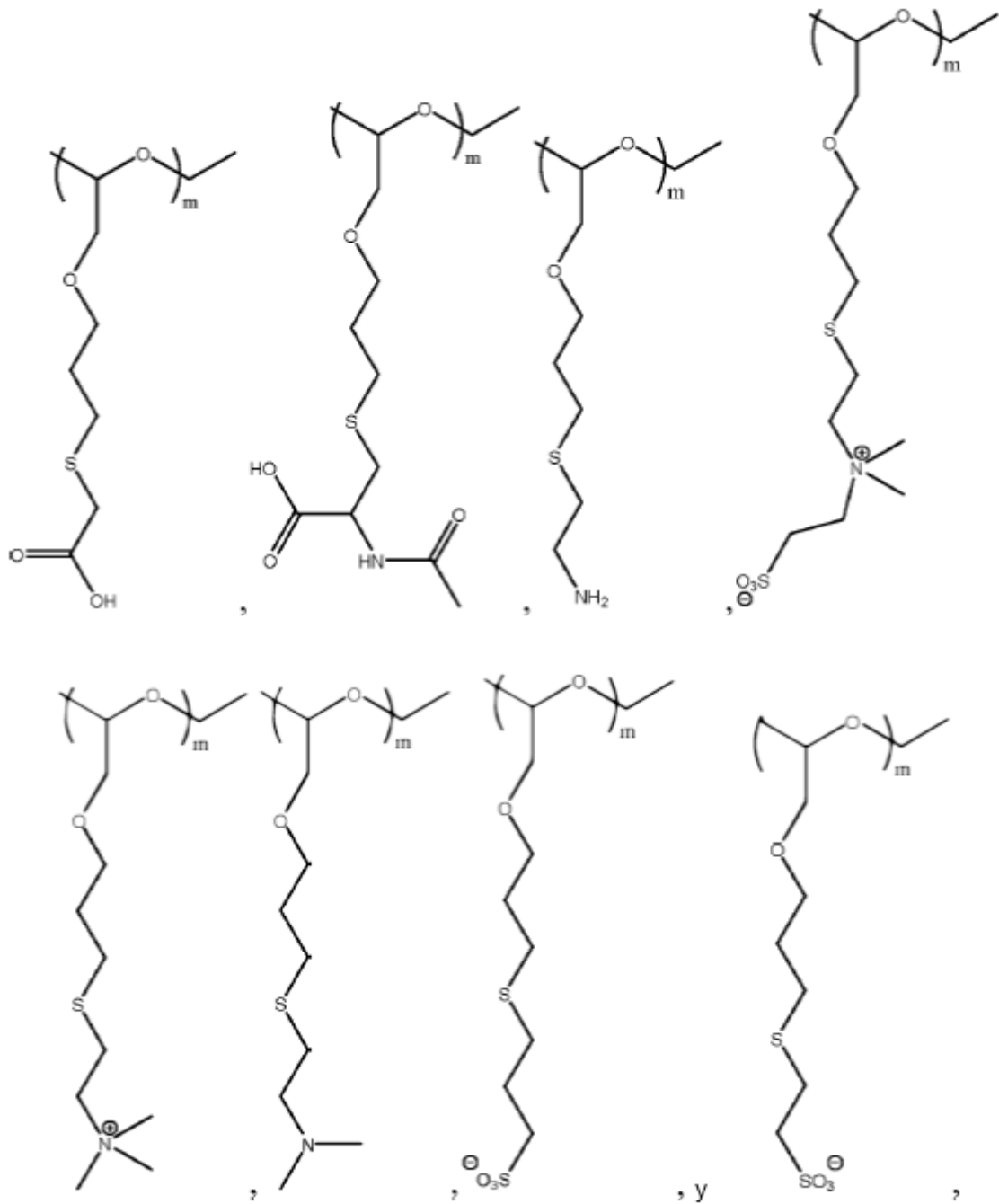




De acuerdo con una realización, P es un copolímero de glicidol y alil-glicidil-éter. Por ejemplo, P, el copolímero comprende la siguiente estructura:



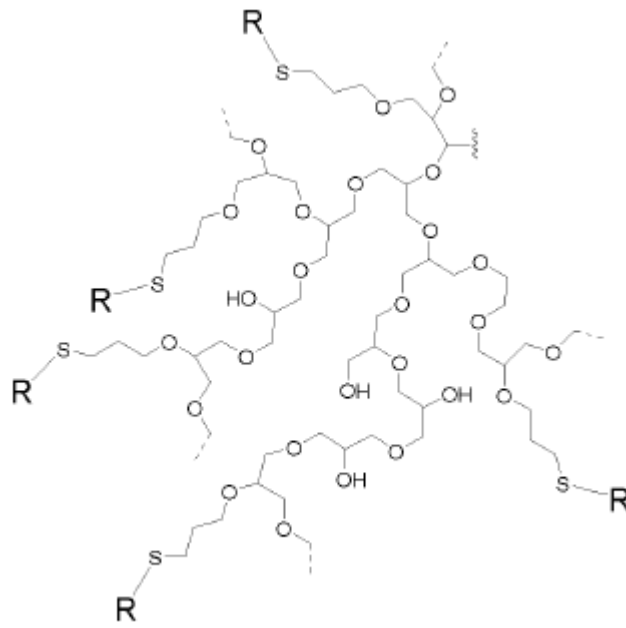
- 5 De acuerdo con una realización, P es un polímero de alil-glicidil-éter en el que el grupo alilo ha sido sustituido con un grupo funcional. Por ejemplo, P tiene una de las siguientes estructuras:



en las que m es de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000, preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 300 y, más preferentemente, de aproximadamente 50 a aproximadamente 250.

De acuerdo con una realización, P es un copolímero de glicidol y alil-glicidil-éter, en el que uno o más de los grupos alilo han sido sustituidos con un grupo funcional. Por tanto, por ejemplo, P es de fórmula:

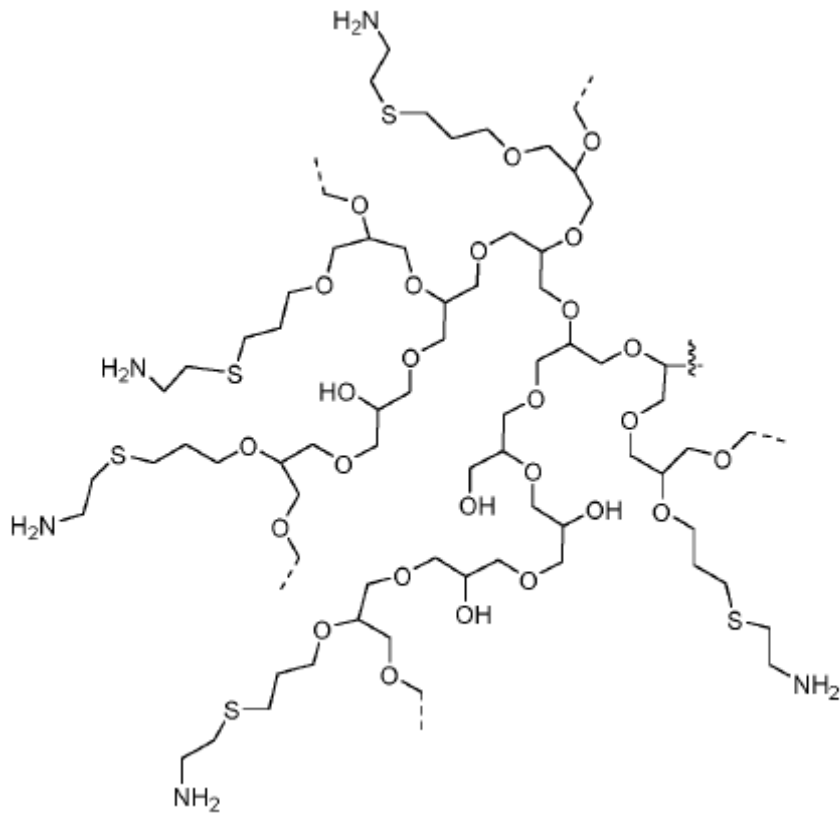
5

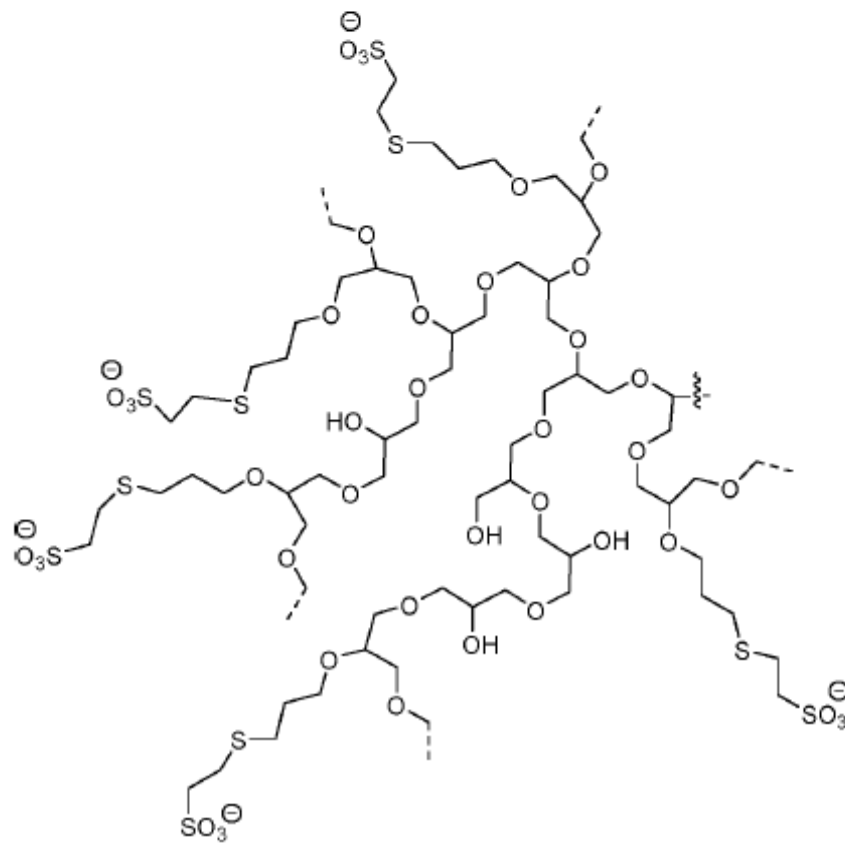
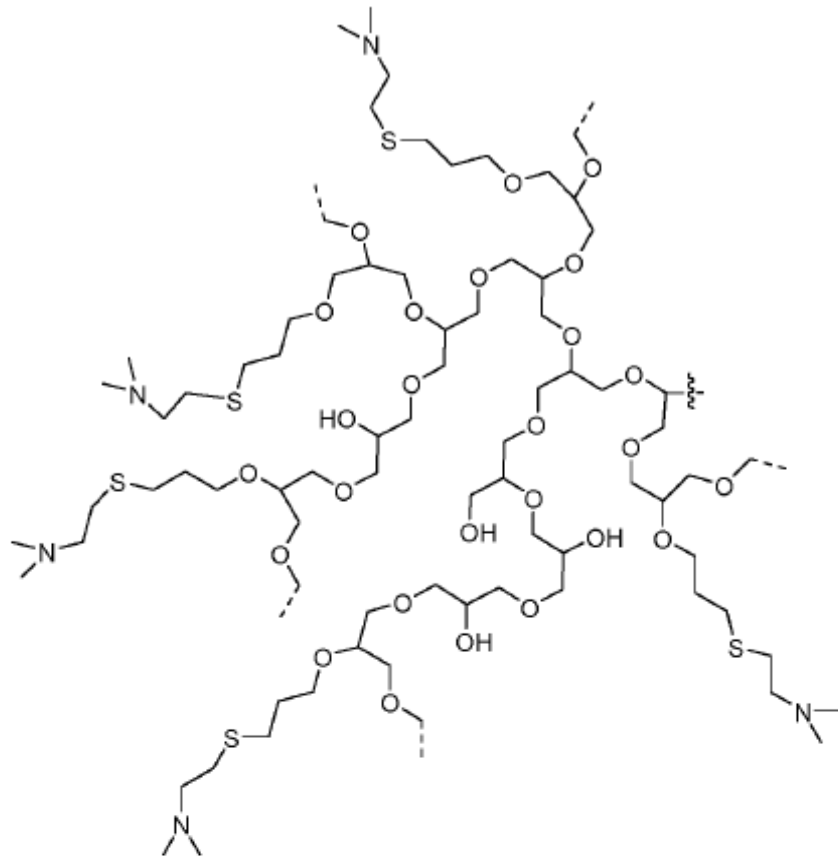


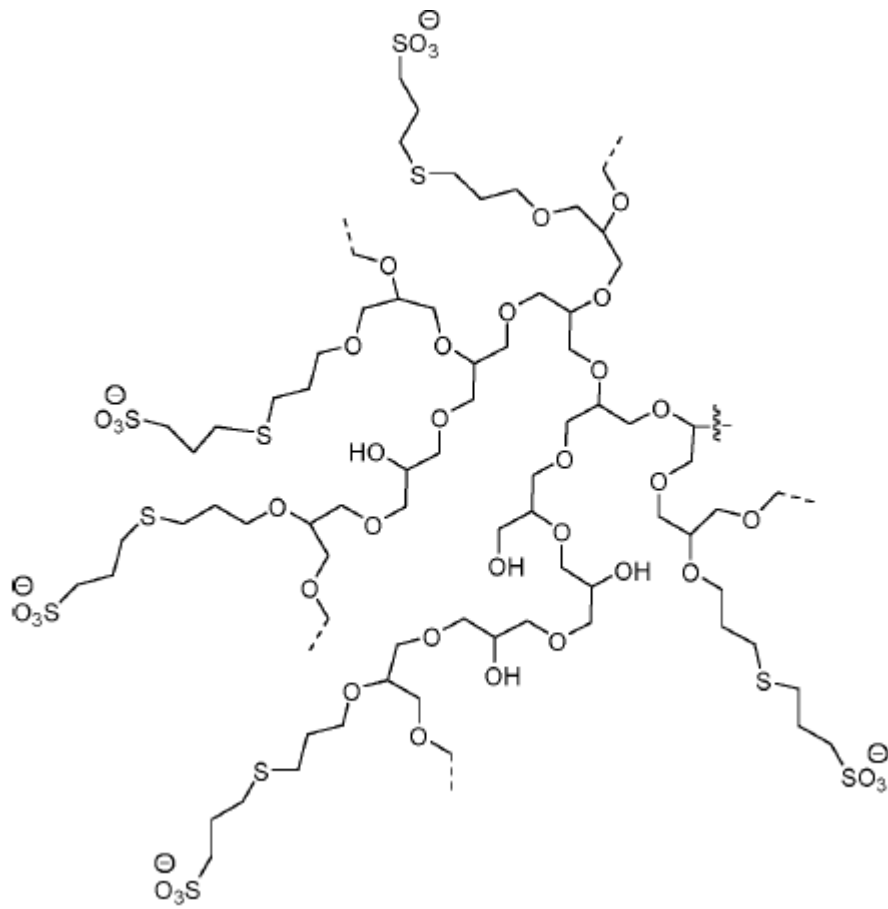
en la que R es alilo y/o $-(CH_2)_b-X$.

En una realización del copolímero de bloques, X se selecciona entre amino, dimetilamino, $-CH_2CH_2SO_3H$, $-CH_2CH_2CH_2SO_3H$, $-CH_2CO_2H$ y $-CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ y sus combinaciones.

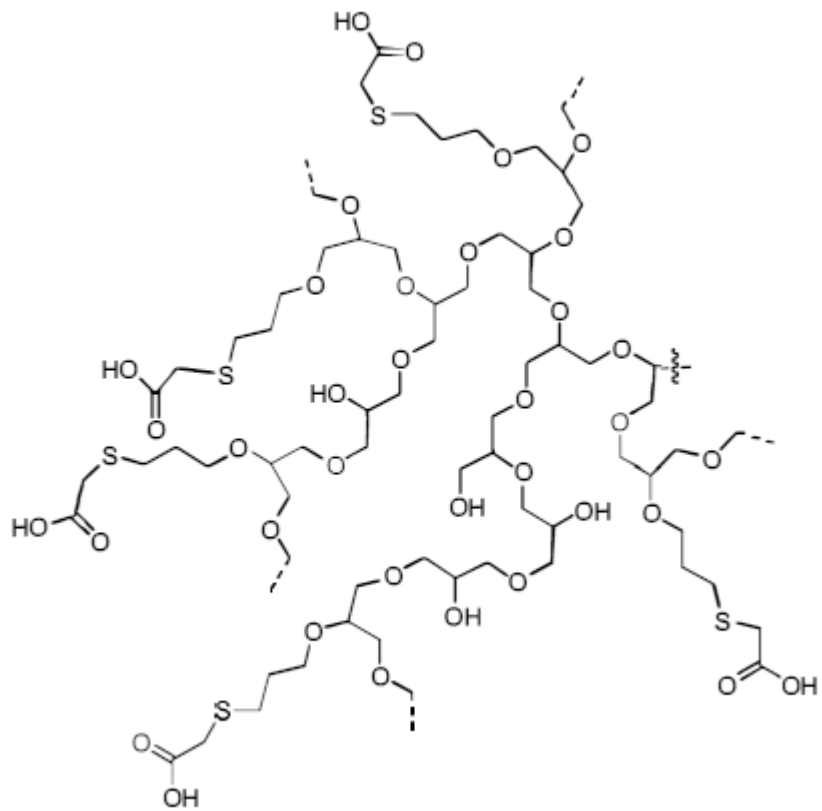
- 5 Por tanto, por ejemplo, P tiene una de las siguientes estructuras:



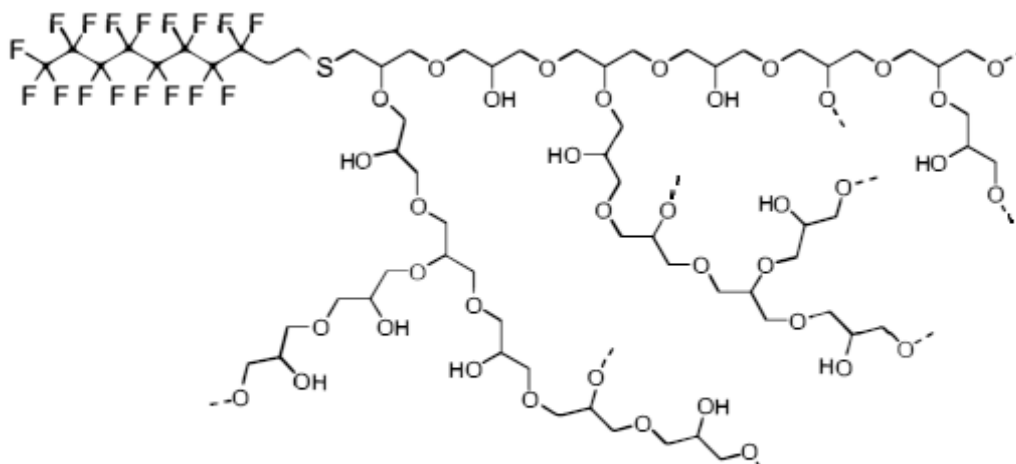




, y

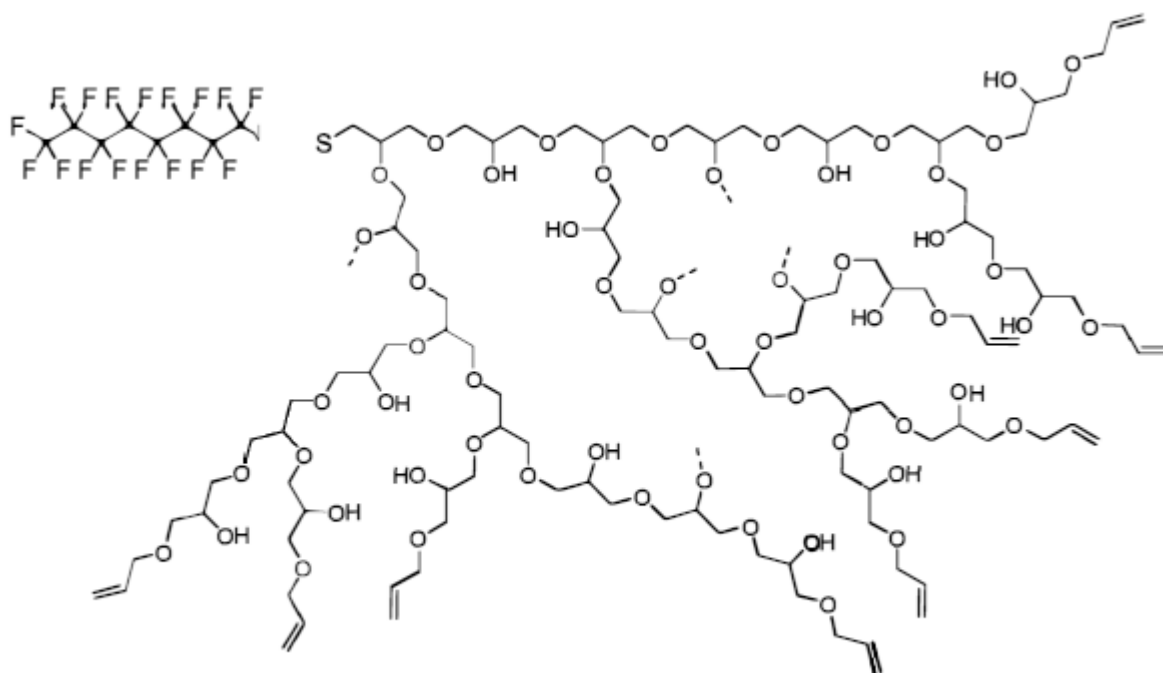


De acuerdo con una realización, el polímero fluorado tiene la siguiente estructura:



PG-PFDT.

De acuerdo con una realización, el polímero fluorado tiene la siguiente estructura:



PFDT-PG-AGE.

- 5 La presente invención proporciona adicionalmente un método para preparar un polímero fluorado de fórmula: R-S-P, en la que R es un grupo fluorocarbilo, S es azufre y P es: (i) poliglicerol; (ii) poli(alil-glicidil-éter); (iii) un copolímero de glicidol y alil-glicidil-éter; o (iv) poli(alil-glicidil-éter) o un copolímero de glicidol y alil-glicidil-éter, en el que uno o más de los grupos alilo han sido sustituidos con un grupo 1,2-dihidroxiopropilo o un grupo de fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es 1 a 3, y X se selecciona entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un ion híbrido, halo, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$, o una sal del mismo; comprendiendo el método: (i) proporcionar un fluorocarbil-tiol; (ii) llevar a cabo una polimerización con apertura del anillo de glicidol, alil-glicidil-éter o una mezcla de glicidol y alil-glicidil-éter sobre el fluorocarbil-tiol y/o (iii) sustituir uno o más de los grupos alilo con un grupo 1,2-dihidroxiopropilo o un grupo de fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$ en la que a es 3 y b es 1 a 3 y X se selecciona entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un ion híbrido, halo, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal del mismo.
- 10
- 15

Se puede usar cualquier fluorocarbil-tiol adecuado para iniciar la polimerización con apertura del anillo. Ejemplos de fluorocarbil-tioles adecuados incluyen fluoroalquil-tioles como $C_nF_{2n+1}(CH_2)_mSH$, en que n y m son independientemente 1 a 20, preferentemente n es 4 a 12 y m es 2 a 6 y, más preferentemente, n es 8 y m es 2.

En algunas realizaciones, n es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20.

5 En cualquiera de las realizaciones anteriores, m es 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

El glicidol o 2,3-epoxi-1-propanol contiene un anillo epóxido y un grupo hidroxilo como grupos terminales funcionales. Los dos extremos son capaces de reaccionar uno con otro para formar macromoléculas que son derivados de glicerol. Las macromoléculas resultantes continúan reaccionando para formar poliglicerol. El alil-glicidil-éter contiene un anillo epóxido, que es capaz de experimentar una polimerización con apertura del anillo.

10 La apertura del anillo epóxido en glicidol y/o alil-glicidil-éter es iniciada por el grupo tiol del fluorocarbil-tiol. El epóxido de anillo abierto continúa abriendo el epóxido del siguiente glicidol y/o alil-glicidil-éter y la polimerización de glicidol y alil-glicidil-éter continúa de esta manera.

De acuerdo con una realización, la polimerización con apertura del anillo se lleva a cabo en ausencia de un disolvente.

15 Alternativamente, la polimerización con apertura del anillo se puede llevar a cabo en un disolvente adecuado, particularmente un disolvente aprótico polar. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, tetrahidrofurano, dioxano y anisol y sus mezclas. La cantidad de fluorocarbil-tiol, glicidol y/o alil-glicidil-éter puede estar presente en cualquier concentración adecuada, por ejemplo, puede estar presente cada uno a una concentración de aproximadamente 5% a aproximadamente 60% o más, preferentemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% y, más preferentemente, de aproximadamente 20% a aproximadamente 40% en peso del medio de polimerización. En una realización, la concentración de cada uno es de aproximadamente 30% en peso.

Opcionalmente, la reacción con apertura del anillo por el tiol se puede llevar a cabo en presencia de una base.

25 En una realización, la polimerización con apertura del anillo se realiza de forma que la relación del tiol a glicidol sea de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000, preferentemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100 y, más preferentemente, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:50.

30 En una realización, la polimerización con apertura del anillo se realiza de forma que la relación del tiol a alil-glicidil-éter en la mezcla de reacción sea de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000, preferentemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100 y, más preferentemente, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:50.

En una realización, la polimerización con apertura del anillo se realiza de forma que la relación del tiol, glicidol y alil-glicidil-éter en la mezcla de reacción sea de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 1:1.000:1.000, preferentemente de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 1:100:100 y, más preferentemente, de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 1:50:50.

35 La polimerización con apertura del anillo se realiza a una temperatura adecuada, por ejemplo de 25 °C a aproximadamente 130 °C, preferentemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C y, más preferentemente, de aproximadamente 60 °C a 80 °C.

40 La polimerización se puede llevar a cabo durante cualquier periodo de tiempo adecuado, por ejemplo, de aproximadamente 1 h a aproximadamente 100 h, preferentemente de aproximadamente 2 h a aproximadamente 40 h, más preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 h. El tiempo de polimerización puede variar dependiendo, entre otras cosas, del grado de polimerización deseado y de la temperatura de la mezcla de reacción.

Si se usa un disolvente para la polimerización, el polímero fluorado resultante puede ser aislado de la mezcla de reacción mediante precipitación con un no disolvente, por ejemplo, agua. El polímero resultante se seca para separar cualquier disolvente o no disolvente residual.

45 En el polímero fluorado anterior, uno o más de los grupos alilo del copolímero puede ser sustituido con un grupo 1,2-dihidroxipropilo o un grupo de fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es 1 a 3 y X se selecciona entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un ion híbrido, halo, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$, o una sal del mismo, haciendo reaccionar el copolímero de bloques con un agente seleccionado entre un agente oxidante, un carboxil-alcano-tiol o sal del mismo, un alcano-tiol sulfónico o sal del mismo, un (dialquilamino)alcano-tiol o sal del mismo, un haloalcano-tiol, un hidroxialcano-tiol, un acil-alcanotiol, un alcoxi-alcanotiol, un alquiltio-alcanotiol, un aldehído-alcano tiol, un amido alcanotiol, un carbamoil-alcanotiol, un ureido-alcanotiol, un cianoalcanotiol, un nitroalcanotiol, un epoxi-alcanotiol, cisteína, una acil-cisteína, un aminoalcanotiol o sal del mismo, un alquilamino-alcanotiol, un dialquilaminoalcanotiol, un alquilamonio-

alcanotolsulfónico o una sal de los mismos.

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

Uno o más de los grupos alilo se pueden hacer reaccionar con un agente adecuado para efectuar los cambios deseados. Por ejemplo, el grupo alilo puede ser convertido en grupos 1,2-dihidroxipropilo haciendo reaccionar con un agente oxidante como tetróxido de osmio, permanganato alcalino o peróxido de hidrógeno.

El grupo alilo puede ser convertido en un grupo de fórmula: $-(CO_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es 1 a 3 y X es un grupo ácido, haciendo reaccionar el grupo alilo con un grupo ácido que porta tiol como $HS-(CH_2)_b-X$, en que X es $COOH$, PO_4H , PO_3H o SO_3H , en que b es 1 a 3.

El grupo alilo se puede convertir en un grupo de fórmula: $-(CO_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en que a es 3 y b es 1 a 3 y X es un grupo básico, haciendo reaccionar el grupo alilo con un grupo básico que porta tiol como $HS-(CH_2)_b-X$, en que X es NH_2 , NHR o NRR , en que R es un grupo alquilo C_1-C_6 y b es 1 a 3.

El grupo alilo puede ser convertido en un grupo de fórmula: $-(CO_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es 1 a 3 y X es un grupo catiónico, haciendo reaccionar el grupo alilo con un grupo catiónico que porta tiol como $HS-(CH_2)_b-X$, en que X es NH_3^+ , $NHRR^+$ o $NRRR^+$, en que R es un grupo alquilo C_1-C_6 y b es 1 a 3.

El grupo alilo puede ser convertido en un grupo de fórmula: $-(CO_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es 1 a 3 y X es un grupo de iones híbridos, haciendo reaccionar el grupo alilo con un grupo de iones híbridos que porta tiol como $HS-(CH_2)_b-X$, en que X es un grupo que porta un ion híbrido, por ejemplo, $-N^+(R)_2-(CH_2)_c-SO_3^-$, en que R es un grupo alquilo C_1-C_6 y b y c son independientemente 1 a 3.

Uno o más de los grupos alilo pueden ser sustituidos haciendo reaccionar con haloalcanotiol, por ejemplo, con un fluoroalcanotiol, un cloroalcanotiol, un bromoalcanotiol o un yodoalcanotiol. El grupo acilo del cicloalcanotiol puede ser formilo, acetilo, propionilo o butanoilo. La parte alcoxi del alcoxi-alcanotiol puede ser un grupo alcoxi C_1-C_6 . La parte alquiltio del alquiltio-alcanotiol puede ser un grupo alquilo C_1-C_6 .

En una realización, uno o más de los grupos alilo se pueden hacer reaccionar con un alcanotiolcarboxílico o una sal del mismo, un alcanotiol-fosfórico o una sal del mismo, un alcanotiolfosfónico o una sal del mismo, un alcanotolsulfónico o una sal del mismo, un (dialquilamino)alcanotiol o una sal del mismo, un aminoalcanotiol o una sal del mismo, un alquilamino-alcanotiol, un dialquilamino-alcanotiol y un alquilamonio-alcanotolsulfónico o una sal de los mismos.

La presente invención proporciona adicionalmente un método para aumentar la hidrofiliidad de una membrana polímera hidrófoba que comprende revestir la membrana hidrófoba con un polímero fluorado como se describe con anterioridad.

De acuerdo con una realización, la membrana polímera hidrófoba comprende un fluoropolímero, es decir, un polímero que comprende flúor, por ejemplo, un polímero seleccionado entre politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), copolímeros de fluoruro de vinilideno, policlorotrifluoroetileno, poli(fluoroetileno-propileno), poli(etileno-clorotrifluoroetileno), poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno), poli(etilenotetrafluoroetileno), poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoroalquilvinil-éter), polímero de perfluoroalcoxi, perfluoro-poliéter, poli(fluoruro de vinilo), y etileno-propileno fluorado, preferentemente politetrafluoroetileno o poli(fluoruro de vinilideno).

Un polímero fluorado de la invención se disuelve en un disolvente adecuado y es aplicado en forma de un revestimiento sobre una membrana de fluoropolímero. El disolvente se puede seleccionar entre agua, disolventes alcohólicos, por ejemplo, metanol, etanol o isopropanol, disolventes de ésteres, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de propilo, formiato de etilo, formiato de propilo y acetato de amilo, disolventes de cetonas, por ejemplo, acetona, metil-etil-cetona y ciclohexanona, disolventes de amidas, por ejemplo, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida y N-metilpirrolidona, éteres cíclicos, por ejemplo, dioxano y dioxolano y sus mezclas. En una realización el disolvente es una mezcla de metanol y agua en una relación de 50:50 v/v.

El polímero fluorado puede estar presente en la solución en una concentración adecuada, por ejemplo, de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5%, preferentemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 2% y, más preferentemente, de aproximadamente 0,25% a aproximadamente 1% en peso.

Antes del revestimiento, la membrana de fluoropolímero puede ser previamente humedecida con isopropanol, etanol o metanol y aclarada con agua.

La membrana de fluoropolímero se pone en contacto con la solución de revestimiento durante un periodo de tiempo adecuado, por ejemplo, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 2 horas o más, preferentemente de

ES 2 640 665 T3

aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 1 hora y, más preferentemente, de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 50 minutos.

5 El contacto de la membrana de fluoropolímero con la solución de revestimiento se puede llevar a cabo de cualquier manera adecuada, por ejemplo, sumergiendo la membrana en la solución de revestimiento, haciendo pasar la solución de revestimiento a través de la membrana con o sin aplicación de vacío sobre la membrana, mediante revestimiento de menisco, mediante revestimiento por inmersión, mediante revestimiento por aspersión o mediante revestimiento por proyección o cualquier combinación de los mismos.

10 La membrana revestida es calentada a una temperatura de aproximadamente 40 °C o más, por ejemplo, de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 160 °C, preferentemente de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 115 °C y, más preferentemente, de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 110 °C.

El calentamiento anterior se puede llevar a cabo durante un periodo de tiempo adecuado, por ejemplo, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 2 horas, preferentemente de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 1 hora y, más preferentemente, de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 40 minutos.

15 La membrana revestida se lava opcionalmente con agua caliente, por ejemplo, a aproximadamente 80 °C, durante un periodo de tiempo adecuado para separar cualquier polímero fluorado libre o polímero soluble en agua, por ejemplo, durante un periodo de aproximadamente 5 minutos a 2 horas, a continuación de lo cual la membrana revestida se seca a una temperatura adecuada, por ejemplo, de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 110 °C, durante un periodo de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 20 minutos.

20 La membrana hidrófila de fluoropolímero resultante tiene un valor de CWST de más de 72 mN/m (dinas/cm), por ejemplo, 73, 75, 80, 85, 90 o 95 mN/m (dinas/cm).

Las membranas porosas de la invención son estables a una exposición a una solución que contiene NaOH al 2% y 2.000 ppm de NaOCl al menos durante 7 días, en NaOH 5 M al menos durante 7 días o en HCl 5 M al menos durante 7 días a temperatura ambiente. En algunas realizaciones, las membranas son estables a estas exposiciones hasta 30 días a temperatura ambiente.

25 Las membranas porosas de la invención resisten el ensuciamiento. Por ejemplo, cuando son ensayadas con un agua superficial, las membranas de fibras huecas porosas exhiben unas elevadas velocidades de flujo de penetración, por ejemplo, al menos 7,0 ml/min/cm² y las elevadas velocidades de flujo de penetración se mantienen a lo largo de ciclos repetidos, por ejemplo, 5 ciclos o más.

30 Las membranas porosas según algunas realizaciones de la invención pueden ser usadas como membranas de microfiltración o ultrafiltración o en la preparación de membranas de nanofiltración, membranas de ósmosis inversa, membranas de separación de gases, membranas de pervaporación o penetración de vapor, membranas de diálisis, destilación de membrana, membranas de cromatografía y/o membranas de ósmosis directa y membranas de ósmosis retardadas por presión.

35 Las membranas porosas según algunas realizaciones de la invención tienen un tamaño de poros de aproximadamente 0,005 µm o más, por ejemplo, de aproximadamente 0,02 µm a aproximadamente 10 µm, preferentemente de aproximadamente 0,03 µm a aproximadamente 0,5 µm y, más preferentemente, de aproximadamente 0,01 µm a aproximadamente 0,2 µm.

40 Las membranas porosas según algunas realizaciones de la invención pueden ser usadas en una diversidad de aplicaciones que incluyen, por ejemplo, aplicaciones de diagnóstico (que incluyen, por ejemplo, dispositivos de preparación de muestras y/o de flujo lateral de diagnóstico), aplicaciones de chorro de tinta, fluidos de filtración para la industria farmacéutica, fluidos de filtración para aplicaciones médicas (que incluyen un uso doméstico y/o para uso del paciente, por ejemplo, aplicaciones intravenosas que incluyen también, por ejemplo, filtración de fluidos biológicos como sangre (por ejemplo, para separar leucocitos)), fluidos de filtración para la industria electrónica (por ejemplo, fluidos de filtración fotorresistentes en la industria microelectrónica), fluidos de filtración para la industria alimentaria y de bebidas, clarificación, fluidos de filtración que contienen anticuerpos y/o proteínas, fluidos de filtración que contienen ácidos nucleicos, detección de células (incluida *in situ*), recolección celular y/o fluidos de filtración de cultivos celulares. De forma alternativa o adicional, las membranas según algunas realizaciones de la invención pueden ser usadas para filtrar aire y/o gas y/o pueden ser usadas para aplicaciones de ventilación (por ejemplo, para permitir que pase a través de las mismas aire y/o gas, pero no líquido). Las membranas porosas según algunas realizaciones de la invención pueden ser usadas en una diversidad de dispositivos, que incluyen dispositivos y productos quirúrgicos como, por ejemplo, productos quirúrgicos oftalmológicos. Las membranas porosas según algunas realizaciones de la invención pueden ser usadas también para la purificación de agua como, por ejemplo, la purificación de agua superficial, subterránea o industrial.

55 De acuerdo con algunas realizaciones de la invención, la membrana porosa puede tener una diversidad de configuraciones que incluyen plana, lámina lisa, con pliegues, tubular, espiral y de fibras huecas.

Las membranas porosas según algunas realizaciones de la invención están dispuestas normalmente en un

alojamiento que comprende al menos una entrada y al menos una salida y que definen al menos una trayectoria de flujo de fluido entre la entrada y la salida, en que la membrana de la invención al menos única o un filtro que incluye la membrana de la invención al menos única está a lo largo de la trayectoria de un flujo de fluido, para proporcionar un dispositivo de filtración o módulo de filtración. En una realización, se proporciona un dispositivo de filtración que comprende un alojamiento que comprende una entrada y una primera salida, y que define una primera trayectoria de flujo de 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 de la invención o filtro al menos una membrana de la invención que está dispuesta en el alojamiento a lo largo de la trayectoria de flujo del fluido.

Preferentemente, para aplicaciones de flujo transversal, se dispone la membrana de la invención al menos única o filtro que comprende la membrana de la filtración al menos única en un alojamiento que comprende al menos una entrada y al menos dos salidas y que define al menos una primera trayectoria de flujo de fluido entre la entrada y la primera salida, y una segunda trayectoria de flujo entre la entrada y la segunda salida, en que la membrana de la invención o filtro que comprende la membrana de la invención al menos única está a lo largo de la trayectoria del primer flujo de fluido, para proporcionar un dispositivo de filtración o módulo de filtración. En una realización ilustrativa, el dispositivo de filtración comprende un módulo de filtración de flujo transversal, comprendiendo el alojamiento una entrada, una primera salida que comprende una salida de concentrado y una segunda salida que comprende una salida de penetración y que define una primera trayectoria de flujo del fluido entre la entrada y la primera salida, y una segunda trayectoria de fluido entre la entrada y la segunda salida, en que la membrana de la invención al menos única o filtro que comprende la membrana de la invención al menos única está dispuesta a lo largo de la primera trayectoria de flujo de fluido.

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

El alojamiento puede ser fabricado a partir de cualquier material impermeable rígido adecuado, incluido cualquier material termoplástico impermeable, que sea compatible con el fluido que esté siendo tratado. Por ejemplo, el alojamiento puede ser fabricado a partir de un metal, como acero inoxidable o a partir de un polímero, por ejemplo, un polímero transparente o translúcido como una resina acrílica, prolipropileno, poliestireno o un una resina de policarbonato.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención pero, naturalmente, no deben ser concebidos en modo alguno como una limitación de su alcance.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero fluorado de acuerdo con una realización de la invención, en la que se conjugó perfluorodecanotiol con poliglicerol para producir un PG-PFDT.

Se mezclaron 2 g de perfluorodecanotiol con 2 g de glicidol y la mezcla de reacción se agitó a 60 °C durante 6 horas. El material céreo sólido blanco resultante se secó en una estufa a vacío durante una noche a 40 °C. Un análisis elemental puso de manifiesto que el producto, PG-PFDT, contenía 3% de azufre y aproximadamente 30% de flúor.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de otro polímero fluorado de acuerdo con una realización de la invención, en la que se conjugó perfluorodecanotiol con poliglicerol para producir un PG-PFDT.

Se mezcló perfluorodecanotiol (5 g) con glicidol (7,5 g) y carbonato de potasio (0,2 g) y la mezcla de reacción se agitó a 60 °C durante 6 horas. El sólido céreo blanco resultante se secó en una estufa a vacío durante una noche a 60 °C. Un análisis elemental puso de manifiesto que el producto, PG-PFDT, contenía 1,7% de azufre y 20% de flúor.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de otro polímero fluorado de acuerdo con una realización de la invención, en el que se conjugó perfluorodecanotiol con poliglicerol para producir PG-PFDT.

Se mezcló perfluorodecanotiol (5 g) con glicidol (10 g) y carbonato de potasio (0,2 g) y la mezcla de reacción se agitó a 60 °C durante 6 horas. El sólido céreo blanco resultante se secó en una estufa a vacío durante una noche a 60 °C. Un análisis elemental puso de manifiesto que el producto, PG-PFDT, contenía 1,2% de azufre y 12% de flúor.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de otro polímero fluorado de acuerdo con una realización de la invención, en el que se conjugó perfluorodecanotiol con glicidol polimerizado y alil-glicidil-éter para producir un PFDT-PG-AGE.

Se mezcló perfluorodecanotiol (3 g) con glicidol (2 g) y alil-glicidil-éter (5 g) y carbonato de potasio (0,12 g). La mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 20 horas. El glicidol y el alil-glicidil-éter en exceso se evaporaron bajo vacío durante una noche a 60 °C. Una RMN protónica confirmó la presencia de 60% en moles de grupos alilo.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de otro polímero fluorado de acuerdo con una realización de la invención, en que se conjugó perfluorodecanotiol con glicidol polimerizado y alil-glicidil-éter para producir un PFDT-PG-AGE.

- 5 Se mezcló perfluorodecanotiol (5 g) con glicidol (1 g), alil-glicidil-éter (4 g) y carbonato de potasio (0,2 g) y la mezcla de reacción se agitó a 100 °C durante 12 horas. Se añadió THF (200 ml) a la mezcla de reacción y la solución se extrajo con agua desionizada (2 x 100 ml). La solución de THF se concentró bajo vacío a 60 °C durante una noche para obtener 8 g del producto deseado en forma de un líquido viscoso. Un análisis por RMN protónica confirmó la presencia de 50% en moles de grupos alilo.

Ejemplo 6

- 10 Este ejemplo ilustra la preparación de otro polímero fluorado de acuerdo con una realización de la invención, en que se conjugó perfluorodecanotiol con glicidol polimerizado y alil-glicidil-éter para producir PFDT-PG-AGE.

Se mezcló perfluorodecanotiol (5 g) con glicidol (2 g) y alil-glicidil-éter (10 g) y carbonato de potasio (0,2 g). La mezcla de reacción se agitó a 100 °C durante 20 horas. El material viscoso blanco resultante se secó en una estufa a vacío durante una noche a 60 °C. Una RMN protónica confirmó la presencia de 70% en moles de grupos alilo.

- 15 Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la preparación de membranas hidrófilas de PTFE y PVDF de acuerdo con una realización de la invención.

- 20 Se preparó una solución al 0,25%, 0,5% o 1,0% en peso de PG-PFDT (Ejemplo 1) o PFDT-PG-AGE (Ejemplo 4) en una mezcla disolvente de agua-metanol a una relación en volumen de 50/50. Membranas de láminas lisas hidrófobas de PTFE y PVDF (tamaño de poros de 0,02 mm a 0,2 µm) y membranas de fibras huecas preparadas a partir de PTFE (tamaño de poros de 0,1 µm a 0,2 µm) con una CWST de 25 mN/m (dinas/cm) y PVDF (tamaño de poros de 0,02 µm a 0,5 µm) con una CWST de 34-36 mN/m (dinas/cm) se humedecieron primero con isopropanol y se aclararon con agua, a continuación de lo cual las membranas se remojaron en las soluciones de PG-PFDT o PFDT-PG-AGE durante 30 minutos.

- 25 Las membranas fueron curadas a 100 °C durante 30 minutos. Las membranas curadas se lixiviaron en agua caliente a 80 °C durante 1 hora y se secaron a 100 °C durante 10 minutos, para obtener membranas hidrófilas de PTFE y PVDF.

Ejemplo 8

- 30 Este ejemplo ilustra que las membranas hidrófilas de PTFE y PVDF preparadas de acuerdo con una realización de la invención son estables a tratamientos de lixiviación en soluciones ácidas, alcalis y de hipocloritos alcalinos.

Las membranas de PTFE y PVDF preparadas en el Ejemplo 7 se remojaron en una solución que contenía 2% de NaOH y 2.000 ppm de NaOCl durante 7 días, en NaOH 5 M durante 7 días o en HCl 5 M durante 7 días, todas a 80 °C. Las membranas se lavaron con agua y se secaron durante 10 minutos a 100 °C. Las mediciones de las tensiones superficiales indicaron que no hubo cambios en la tensión superficial después de estos tratamientos.

- 35 Una membrana de SV4 (membrana de supresión de virus de la entidad Pall Corp) tenía una CWST de 73 mN/m (dinas/cm) cuando se trató con una solución al 0,5% de PG-PFDT. Después de calentar a 100 °C durante 8 horas, la CWST se mantuvo a 73 mN/m (dinas/cm). La membrana de SV4 tenía una CWST de 81 mN/m (dinas/cm) cuando fue tratada con solución al 0,5% de PFDT-PG-AGE. Después de calentar a 100 °C durante 8 horas, la CWST se mantuvo a 81 mN/m (dinas/cm).

- 40 Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra algunas de las propiedades de las membranas hidrófilas de PTFE Y PVDF preparadas de acuerdo con una realización de la invención.

Los valores de CWST de las membranas hidrófilas de PTFE y PVDF ilustradas en el Ejemplo 8 después de los tratamientos de lixiviación se exponen en la Tabla 1.

- 45

Tabla 1. CWST de membranas de fluoropolímeros

Polímero conjugado	CWST instantánea (dinas/cm) sobre lámina lisa de PTFE	CWST instantánea (dinas/cm) sobre lámina lisa de PVDF	CWST instantánea (dinas/cm) sobre fibra hueca de PTFE	CWST instantánea (dinas/cm) sobre fibra hueca de PVDF
PFDT-PG-AGE	105	105	95	105 (exterior)
PG-PFDT	90	73-81	81	81 (exterior)

Ejemplo 10

5 Este ejemplo ilustra la capacidad de membranas hidrófilas preparadas de acuerdo con una realización de la invención para resistir al ensuciamiento.

10 Una membrana de PTFE y una membrana de PVDF modificadas con una solución al 0,5% de PG-PFDT como se ilustra en el Ejemplo 7 fueron ensayadas con un agua superficial, que era un agua de lago con la siguiente caracterización: pH 6,25, conductividad 25,5 mS/cm, sólidos disueltos totales 32 mg/l y carbono orgánico total 6,9 mg/l, sobre un cierto número de ciclos de filtración. Como se puede observar a partir de la Fig. 1-2, las membranas de la invención resistieron al ensuciamiento como se indica por las mayores velocidades de penetración mantenidas en comparación con las de las membranas testigos, sobre los ciclos de filtración.

Ejemplo 11

Este ejemplo ilustra la capacidad de membranas hidrófilas preparadas de acuerdo con una realización de la invención para resistir la unión a proteínas.

15 Membranas de PTFE y PVDF preparadas como en el Ejemplo 7 con solución al 0,5% del PG-PFDT o el PFDT-PG-AGE fueron ensayadas en cuanto a la unión a proteínas en un ensayo de remojo estático, conocido como el ensayo Micro BCA®. Se midió la cantidad de proteína unida, albúmina de suero bovino. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Datos de unión a proteínas

Membrana	BSA unida (µg/cm ²)
Testigo de PTFE de 0,2 µm	11,2
PFDT-PG-AGE sobre PTFE de 0,2 µm	0
PG-PFDT sobre PTFE de 0,2 µm	0
Testigo de PVDF de 0,2 µm	25,4
PFDT-PG-AGE sobre PVDF de 0,2 µm	0,3
Testigo de SV4 PVDF de 0,2 µm	1,43
PG-PFDT sobre SV4 PVDF de 0,2 µm	0,5

20

Ejemplo 12

Este ejemplo ilustra que la modificación de la superficie de acuerdo con una realización de la invención no reduce significativamente el flujo de agua.

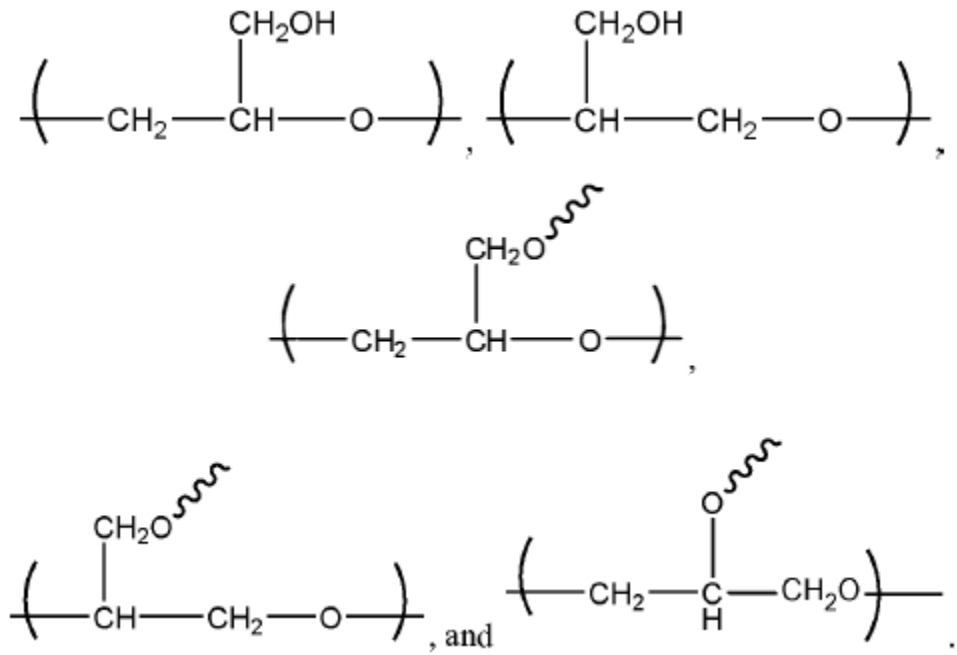
25 Membranas de PTFE y PVDF preparadas como en el Ejemplo 7, mediante el uso de una solución al 0,5% del PG-PFDT, fueron ensayadas en cuanto a la penetración de agua y los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 3.

Tabla 3. Caudales de agua de las membranas

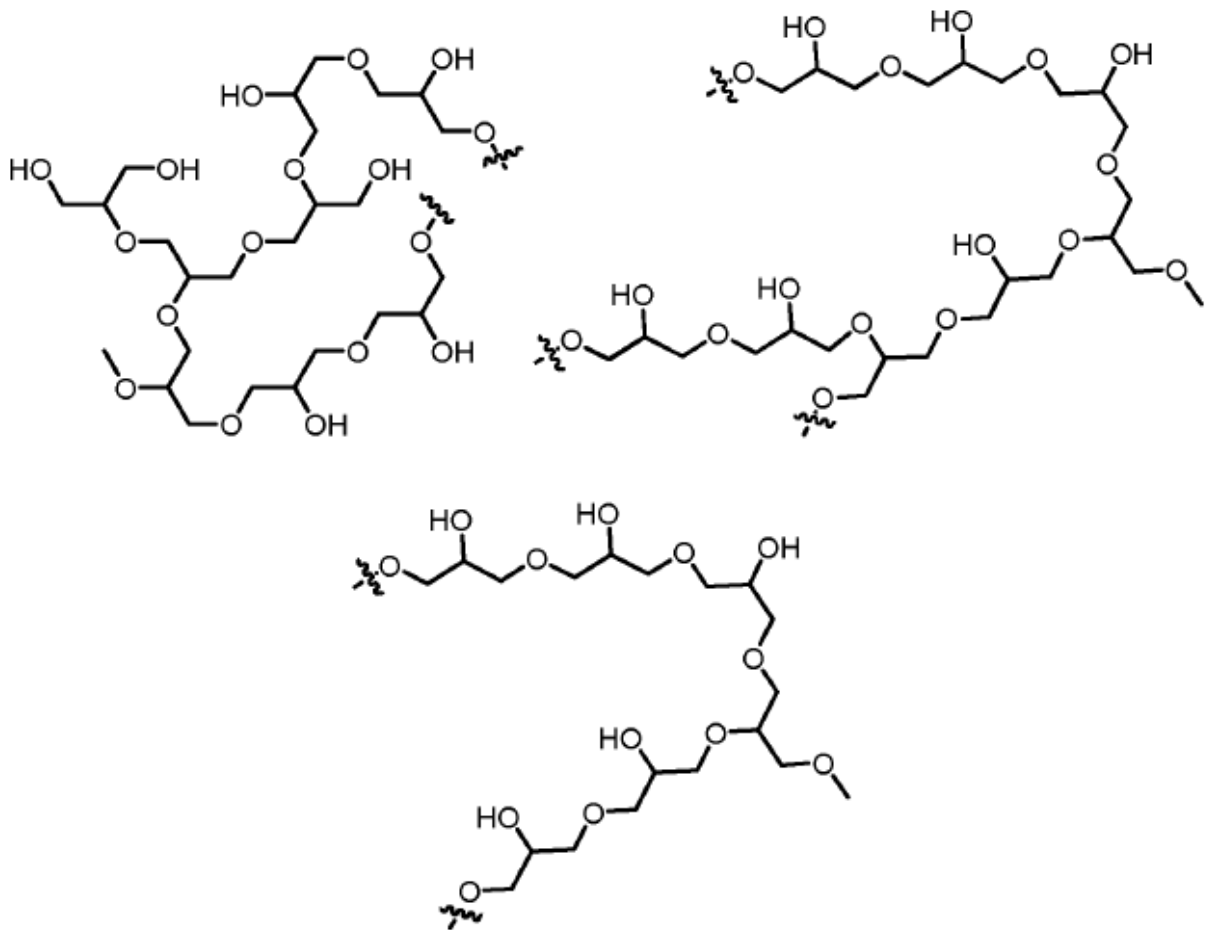
Membrana	Caudal de agua (ml/min/cm ²) a 1,65 bares
Testigo de PVDF de 0,1 µm	8,2
PFDT-PG-AGE sobre PVDF de 0,1 µm	7,8
Testigo de PVDF de 0,2 µm	14,8
PFDT-PG-AGE al 0,5% sobre PVDF de 0,2 µm	13,5
PG-PFDT al 1% sobre PVDF de 0,2 µm	15,8
Testigo de PTFE de 0,2 µm	30 (después de humedecimiento previo con IPA)
PFDT-PG-AGE al 0,5% sobre PTFE de 0,2 µm	10,1
PG-PFDT al 0,5% sobre PTFE de 0,2 µm	5,9
Testigo de SV4 PVDF de 0,02 µm	11,032 (m ² ·s /kg)
PG-PFDT al 0,5% sobre SV4 de 0,02 µm	7,54 (m ² ·s /kg)

REIVINDICACIONES

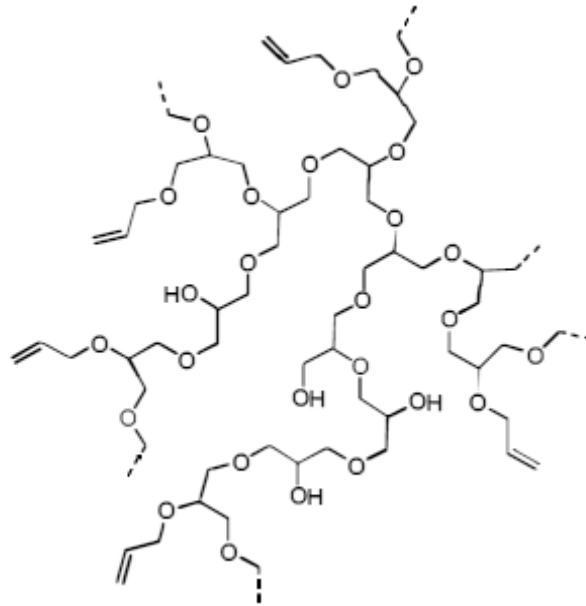
1. Una membrana hidrófila de fluoropolímero, que comprende un revestimiento de un polímero fluorado dispuesto sobre una membrana hidrófila de fluoropolímero,
- en que el polímero fluorado es un polímero de fórmula : R-S-P,
- 5 en la que R es un grupo fluorocarbilo,
- S es azufre, y
- P es:
- (i) poliglicerol;
- (ii) poli(alil-glicidil-éter);
- 10 (iii) un copolímero de glicidol y alil-glicidil-éter; o
- (iv) poli(alil-glicidil éter) o un copolímero de glicidol y alil-glicidil-éter, en el que uno o más de los grupos alilo han sido sustituidos con un grupo 1,2-dihidroxiopropilo o un grupo de fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es 1 a 3, y X se selecciona entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un ion híbrido, halo, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal del mismo.
- 15 2. La membrana hidrófila de fluoropolímero de la reivindicación 1, en que dicha membrana hidrófila de fluoropolímero tiene una tensión superficial de humedecimiento crítica de más de 72 mN/m (dinas/cm).
3. La membrana hidrófila de fluoropolímero de la reivindicación 1 ó 2, en la que R es un grupo fluorocarbilo de fórmula $C_nF_{2n+1}(CH_2)_m-$, en la que n y m son independientemente de 1 a 20, preferentemente
- 20 n es de 4 a 12 y m es de 2 a 6 y, más preferentemente
- n es 8 y m es 2.
4. La membrana hidrófila de fluoropolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que el grupo fluorocarbilo es lineal.
5. La membrana hidrófila de fluoropolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que P es poliglicerol.
- 25 6. La membrana hidrófila de fluoropolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que P es un copolímero de glicidol y alil-glicidil-éter.
7. La membrana hidrófila de fluoropolímero de la reivindicación 5, en que el poliglicerol tiene una o más de las siguientes unidades repetidas:



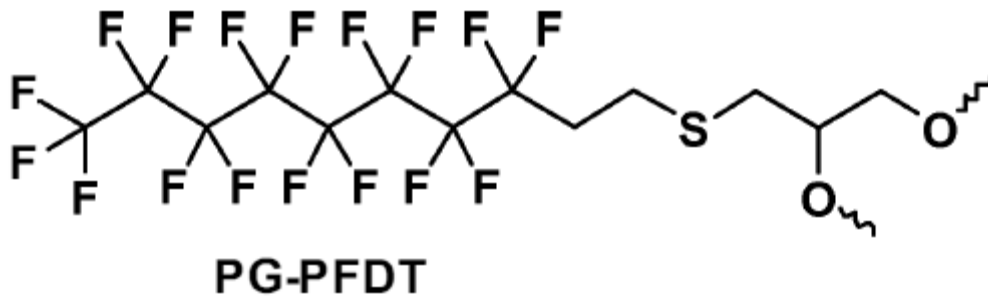
8. La membrana hidrófila de fluoropolímero de la reivindicación 5 ó 7, en que el poliglicerol comprende una o más de las siguientes estructuras:



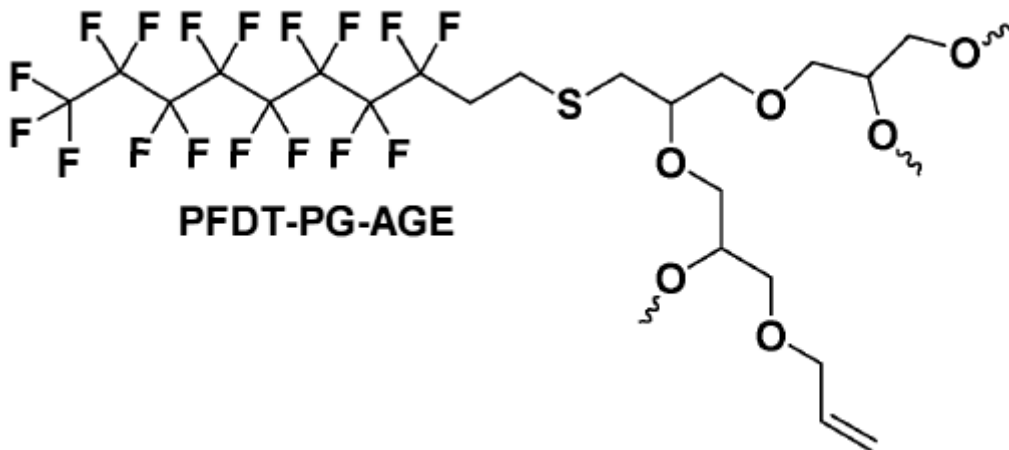
9. La membrana hidrófila de fluoropolímero de la reivindicación 6, en que el copolímero comprende la siguiente estructura:



10. La membrana hidrófila de fluoropolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que el polímero fluorado tiene la siguiente estructura:



11. La membrana hidrófila de fluoropolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6, en que el polímero fluorado tiene la siguiente estructura:



10 12. Una membrana hidrófila de fluoropolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en que el polímero fluorado se puede producir mediante un método que comprende:

(i) proporcionar un fluorocarbil-tiol;

(ii) llevar a cabo una polimerización con apertura del anillo de glicidol, alil-glicidil-éter o una mezcla de glicidol y alil-glicidil-éter sobre el fluorocarbil-tiol, opcionalmente

5 (iii) sustituir uno o más de los grupos alilo con un grupo 1,2-dihidroxi-propilo o un grupo de fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$ en la que a es 3 y b es 1 a 3 y X se selecciona entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un ion híbrido, halo, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal del mismo.

10 13. Un método para aumentar la hidrofiliidad de una membrana polímera hidrófoba, que comprende revestir la membrana hidrófoba con un polímero fluorado en que el polímero fluorado es un polímero de fórmula: R-S-P, en la que R es un grupo fluorocarbil,

S es azufre, y

P es:

(i) poliglicerol;

15 (ii) poli(alil-glicidil-éter);

(iii) un copolímero de glicidol y alil-glicidil-éter; o

20 (iv) poli(alil-glicidil éter) o un copolímero de glicidol y alil-glicidil-éter, en el que uno o más de los grupos alilo han sido sustituidos con un grupo 1,2-dihidroxi-propilo o un grupo de fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en la que a es 3 y b es 1 a 3, y X se selecciona entre un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un ion híbrido, halo, hidroxilo, acilo, aciloxi, alquiltio, alcoxi, aldehído, amido, carbamoilo, ureido, ciano, nitro, epoxi, un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$ o una sal del mismo.

25 14. El método de la reivindicación 13, en el que la membrana polímera hidrófoba comprende un polímero seleccionado entre politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), copolímeros de fluoruro de vinilideno, policlorotrifluoroetileno, poli(fluoroetileno-propileno), poli(etileno-clorotrifluoroetileno), poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno), poli(etilenotetrafluoroetileno), poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoroalquilvinil-éter), polímero de perfluoroalcoxi, perfluoro-poliéter, poli(fluoruro de vinilo) y etileno-propileno fluorado.

15. El método de la reivindicación 13 ó 14, en que la membrana polímera hidrófoba comprende politetrafluoroetileno o poli(fluoruro de vinilideno).

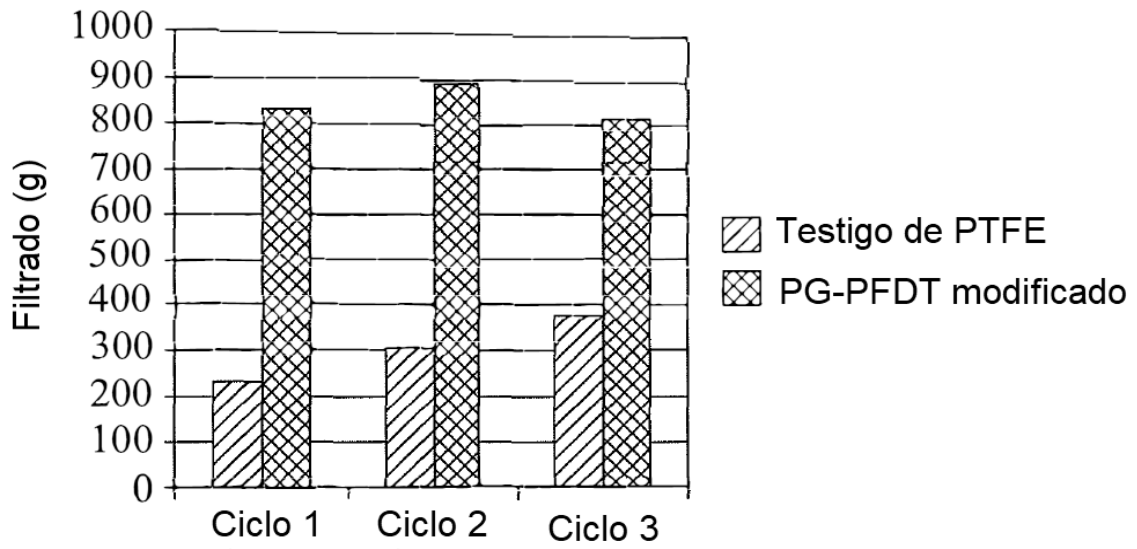


FIG. 1

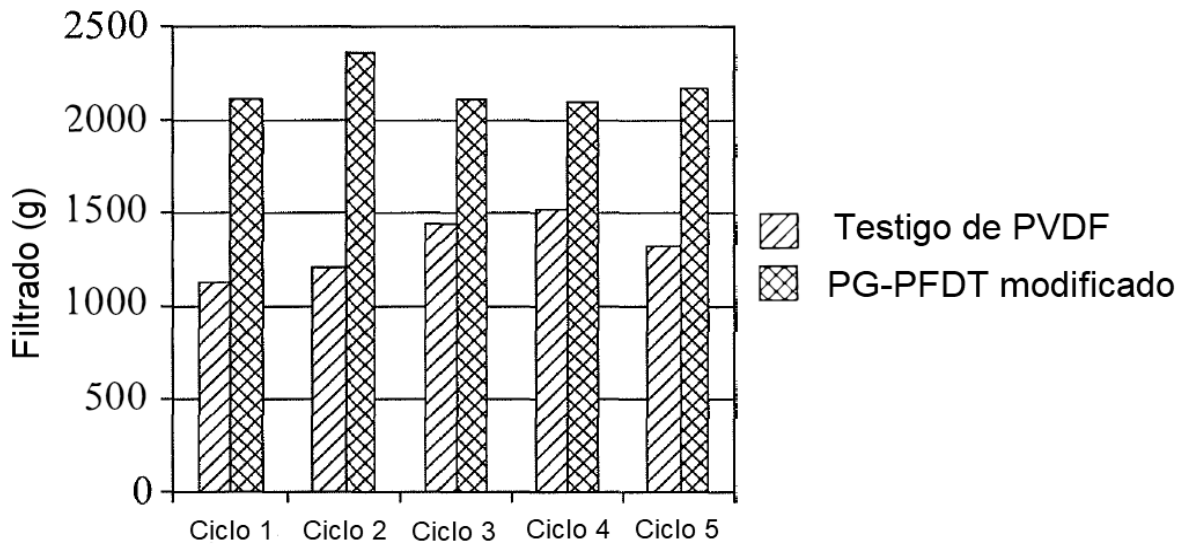


FIG. 2