

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 558**

51 Int. Cl.:

**B01D 71/68** (2006.01)  
**B01D 71/80** (2006.01)  
**C08G 75/23** (2006.01)  
**C08G 81/02** (2006.01)  
**C08G 65/334** (2006.01)  
**C08L 71/00** (2006.01)  
**C08L 71/02** (2006.01)  
**C08L 81/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2014 PCT/EP2014/058874**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14177638**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2014 E 14721827 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2992038**

54 Título: **Copolímeros en bloque**

30 Prioridad:

**02.05.2013 EP 13166233**

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

**16.03.2018**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;  
WEISS, THOMAS;  
MALETZKO, CHRISTIAN;  
STAAL, BASTIAAN BRAM PIETER;  
MÜHLBACH, KLAUS y  
ERBES, JÖRG**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 659 558 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 en bloque

La presente invención se refiere a nuevos copolímeros en bloque que comprenden bloques de poliarileno éter y bloques de óxido de polialquileno, en la que dicho copolímero en bloque comprende al menos dos bloques diferentes de óxido de polialquileno que pueden estar cubiertos en los extremos con grupos alquilo diferentes.

La presente invención se refiere además a procedimientos para la fabricación de tales copolímeros en bloque y a su uso como material de membrana.

Las poliéter sulfonas y las polisulfonas pertenecen al grupo de termoplásticos de alto rendimiento (E.M. Koch, H.-M. Walter, *Kunststoffe* 80 (1990) 1146; E. Döring, *Kunststoffe* 80 (1990), 1149). Debido a su buena biocompatibilidad, las poliéter sulfonas y las polisulfonas también se usan como material para la producción de membranas de diálisis (S. Savariar, G.S. Underwood, E.M. Dickinson, P.J. Schielke, A.S. Hay, *Desalination* 144 (2002) 15).

La preparación de las poliéter sulfonas y las polisulfonas se efectúa habitualmente mediante policondensación de elementos constitutivos de monómero adecuados en disolventes dipolares apróticos a temperatura elevada (R.N. Johnson y col., *J. Polym. Sci. A-1* 5 (1967) 2375, J.E. McGrath y col., *Polymer* 25 (1984) 1827).

La preparación de poliarileno éter sulfonas a partir de bishalosulfonas aromáticas y bisfenoles aromáticos adecuados o las sales de los mismos en presencia de al menos un carbonato o bicarbonato de metal alcalino o amonio en un disolvente aprótico se describe, por ejemplo, los documentos de Patente US 4.870.153, EP 113 112, EP-A 297 363 y EP-A 135 130.

Una desventaja de los poliarileno éteres puros es su baja hidrofiliidad. Para mejorar la hidrofiliidad de los poliarileno éteres, se han preparado copolímeros en bloque de polietersulfona (PESU) - óxido de polietileno (PEO).

La síntesis de los copolímeros de poliarileno éter-óxido de polialquileno que se describe en *Macromolecules* 29 (23) p. 7619 (1996) requiere tiempos de reacción prolongados.

Los documentos de Patente EP 739 925, US 5.700.902 y US 5.700.903 también describen copolímeros de poliarileno éter y óxido de polialquileno.

El documento de Patente US 5.700.902 desvela copolímeros en bloque con bloques hidrófobos y bloques hidrófilos, en los que los bloques hidrófilos pueden ser bloques de PEO que están cubiertos en los extremos en un lado con un grupo alquilo.

Los documentos de Patente US 5.798.437, US 5.834.583, WO 97/22406 WO 97/05190 desvelan procedimientos para la fabricación de copolímeros hidrófilos.

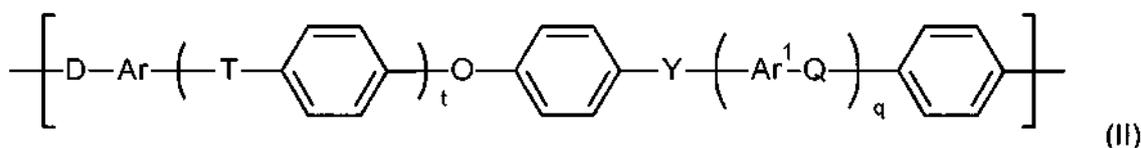
El documento de Patente US 5.911.880 desvela membranas hechas de poliéter sulfona que comprenden un aditivo anfifílico.

Un objeto de la presente invención es proporcionar copolímeros en bloque que tengan una elevada temperatura de transición vítrea y que no muestren los problemas de los copolímeros conocidos en la técnica.

Este problema se ha solucionado mediante copolímeros en bloque que comprenden bloques de poliarileno éter y bloques de óxido de polialquileno, en los que dicho copolímero en bloque comprende al menos dos bloques diferentes de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con diferentes grupos cobertores de extremos. En otras palabras, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de poliarileno éter y al menos dos conjuntos de bloques de óxido de polialquileno.

La expresión "copolímero en bloque" no pretenderá señalar, a menos que se indique de otro modo, una molécula de polímero individual sino la totalidad de todos los componentes poliméricos de un polímero. En particular, los al menos dos conjuntos de bloques de óxido de polialquileno que están presentes en los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención, son parte de moléculas de polímero individuales diferentes.

Los bloques de poliarileno éter adecuados de los copolímeros de acuerdo con la invención se conocen como tales por los expertos en la materia y se pueden formar a partir de unidades de poliarileno éter de fórmula general II



45

con las siguientes definiciones:

t, q: cada uno independientemente 0, 1, 2 o 3,

Q, T, Y: cada uno independientemente un enlace químico o un grupo seleccionado entre -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, S=O, C=O, -N=N-, -CR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>- donde R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, donde al menos uno de Q, T e Y no es -O-, y al menos uno de Q, T e Y es -SO<sub>2</sub>- y

Ar, Ar<sup>1</sup>: cada uno independientemente un grupo arileno que tiene que 6 a 18 átomos de carbono,

D: un enlace químico o -O-.

En particular, D es un átomo de oxígeno -O- cuando está unido a otra unidad arileno éter. D es un enlace químico cuando está unido a un bloque de óxido de polialquileno.

10 Los poliarileno éteres se preparan por lo general mediante policondensación de compuestos de partida adecuados en disolventes apróticos dipolares a temperatura elevada (véase, por ejemplo, R.N. Johnson y col., J. Polym. Sci. A-1 5 (1967) 2375, J.E. McGrath y col., Polymer 25 (1984) 1827). También se describen síntesis posibles de poliarileno éteres terminados en OH en el documento de Patente WO 2010/057822 de la página 2 línea 27 a la página 14, línea 35 así como de la página 16, línea 8 a la página 18, línea 29.

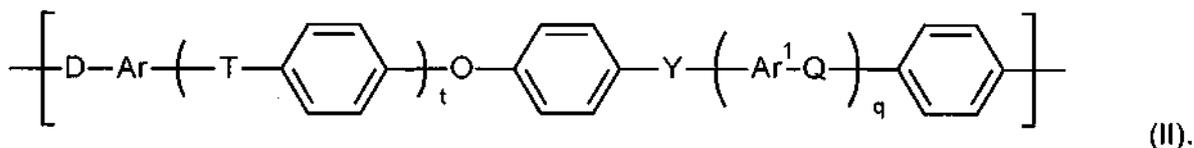
15 Los bloques de poliarileno éter adecuados se pueden proporcionar por reacción de al menos un compuesto de partida de estructura X-Ar-Y (M1) con al menos un compuesto de partida de estructura HO-Ar<sup>1</sup>-OH (M2) en presencia de un disolvente (L) y de una base (B), donde

- Y es un átomo de halógeno,

20 - X se selecciona entre átomos de halógeno y OH, preferentemente entre átomos de halógeno, especialmente F, Cl o Br, y

- Ar y Ar<sup>1</sup> son cada uno independientemente un grupo arileno que tiene de 6 a 18 átomos de carbono.

En una realización, se proporciona un poliarileno éter que se forma a partir de unidades de fórmula general II con las definiciones indicadas anteriormente en presencia de un disolvente (L):



25 Si Q, T o Y, con los prerrequisitos mencionados anteriormente, es un enlace químico, esto se entiende que significa que el grupo adyacente a la izquierda y el grupo adyacente a la derecha están unidos directamente entre sí a través de un enlace químico.

Sin embargo, preferentemente, Q, T e Y en la fórmula (I), se seleccionan independientemente entre -O- y -SO<sub>2</sub>-, con la condición de que al menos uno del grupo que consiste en Q, T e Y sea -SO<sub>2</sub>-.

30 Cuando Q, T o Y son -CR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>-, R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>.

35 Los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> preferentes comprenden grupos alquilo saturados, lineales y ramificados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono. Los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> particularmente preferentes son: radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, 2- o 3-metilpentilo y radicales de cadena más larga tales como heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, laurilo, sin ramificar, y los análogos ramificados de forma extraordinaria o múltiple de los mismos.

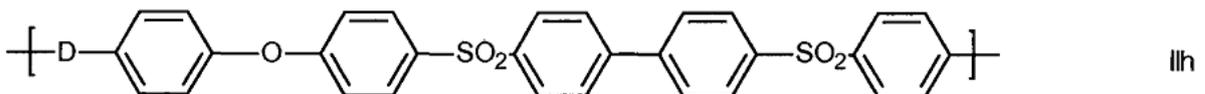
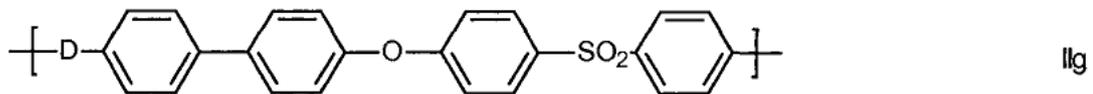
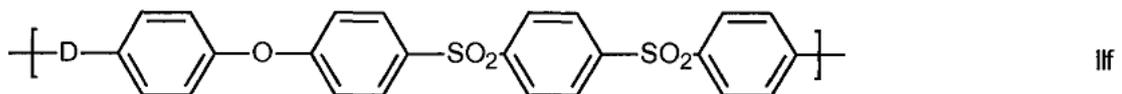
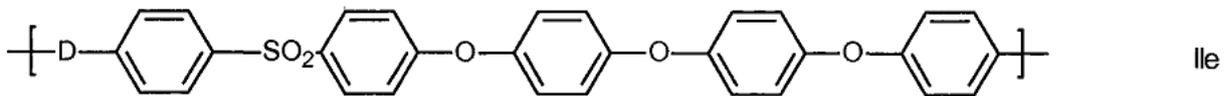
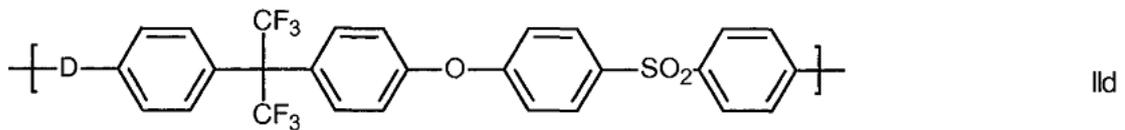
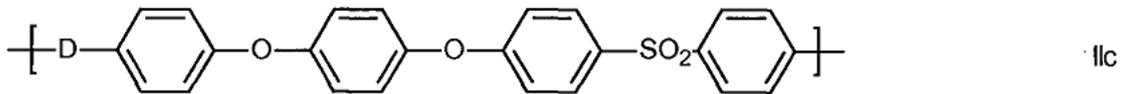
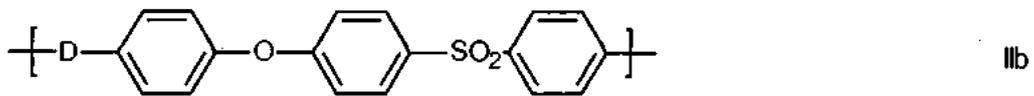
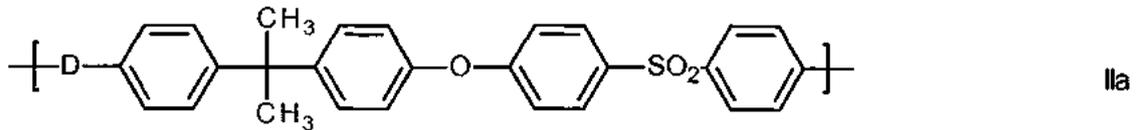
40 Los radicales alquilo útiles en los grupos alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> utilizables mencionados anteriormente incluyen los grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono definidos anteriormente. Los radicales cicloalquilo utilizables con preferencia comprenden especialmente radicales cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutil etilo, ciclopentiletilo, -propilo, -butilo, -pentilo, -hexilo, ciclohexilmetilo, -dimetilo, -trimetilo.

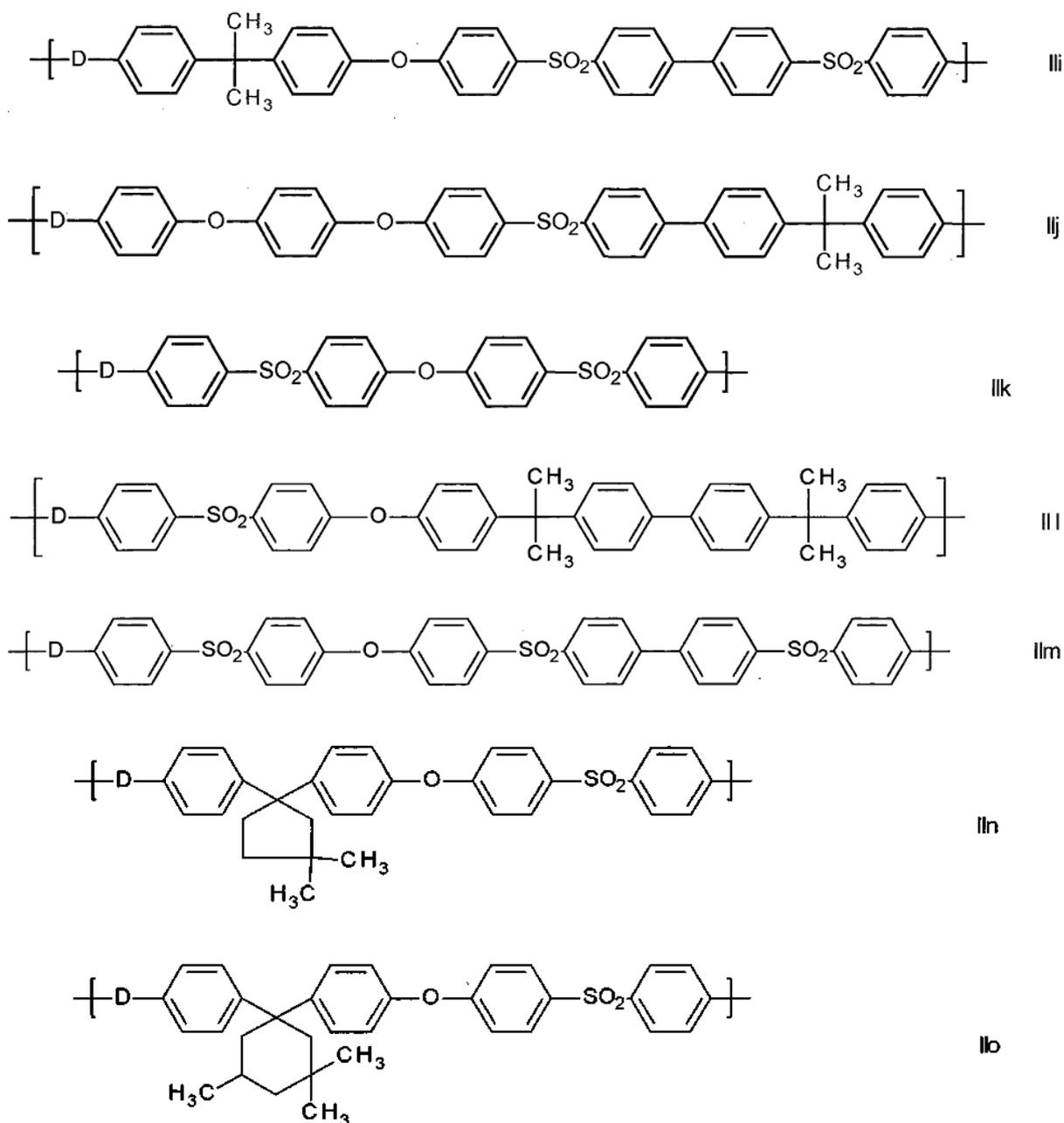
45 Ar y Ar<sup>1</sup> son cada uno independientemente un grupo arileno C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>. Procediendo de los materiales de partida que se describen posteriormente, Ar se obtiene preferentemente a partir de una sustancia aromática rica en electrones que se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en hidroquinona, resorcinol, dihidroxinaftaleno, especialmente 2,7-dihidroxinaftaleno, y 4,4'-bisfenol. Ar<sup>1</sup> es preferentemente un grupo arileno C<sub>6</sub> o C<sub>12</sub> sin sustituir.

Los grupos arileno C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> Ar y Ar<sup>1</sup> útiles son especialmente grupos fenileno, tales como 1,2-, 1,3- y 1,4-fenileno, grupos naftileno, por ejemplo 1,6-, 1,7-, 2,6- y 2,7-naftileno, y los grupos arileno obtenidos a partir de antraceno, fenantreno y naftaceno.

Preferentemente, Ar y Ar<sup>1</sup> en las realizaciones preferentes de fórmula (II) se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, naftileno, especialmente 2,7-dihidroxinaftaleno, y 4,4'-bisfenileno.

5 Las unidades presentes con preferencia en el poliarileno éter son las que comprenden al menos una de las siguientes unidades estructurales de repetición IIa a IIo, en las que D tiene el mismo significado que se ha definido anteriormente:





Además de las unidades IIa a IIo presentes con preferencia, también se da preferencia a las unidades en las que se reemplazan una o más unidades de 1,4-dihidroxifenilo por unidades de resorcinol o dihidroxinaftaleno.

- 5 Las unidades particularmente preferentes de fórmula general II son las unidades IIa, IIg y IIk. También es particularmente preferente que los bloques de poliarileno éter estén formados básicamente a partir de un tipo de unidades de fórmula general II, especialmente a partir de una unidad seleccionada entre IIa, IIg y IIk.

En una realización particularmente preferente, Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = SO<sub>2</sub> e Y = SO<sub>2</sub>. Tales poliarileno éteres se denominan poliéter sulfona (PESU).

- 10 Los bloques de poliarileno éter adecuados tienen preferente un peso molecular promedio Mn (promedio en número) en el intervalo de 2000 a 70000 g/mol, de forma especialmente preferente de 5000 a 40000 g/mol y de forma particularmente preferente de 7000 a 30000 g/mol. El peso molecular promedio de los bloques de poliarileno éter se puede controlar y calcular mediante la proporción de los monómeros que forman los bloques de poliarileno éter, como describe H.G. Elias en "An Introduction to Polymer Science" VCH Weinheim, 1997, pág. 125.

- 15 Los compuestos de partida adecuados se conocen por los expertos en la materia y no son objeto de ninguna restricción fundamental, con la condición de que los sustituyentes mencionados sean suficientemente reactivos en

una sustitución nucleófila aromática.

Los compuestos de partida preferentes son difuncionales. "Difuncional" significa que el número de grupos reactivos en la sustitución nucleófila aromática es dos por compuesto de partida. Un criterio adicional para un compuesto de partida difuncional adecuado es una solubilidad suficiente en el disolvente, como se explica con mayor detalle posteriormente.

5

Se da preferencia a los compuestos de partida monoméricos, lo que significa que la reacción se realiza preferentemente procediendo a partir de monómeros y no procediendo a partir de prepolímeros.

El compuesto de partida (M1) usado es preferentemente una dihalodifenil sulfona. El compuesto de partida (M2) usado es preferentemente dihidroxidifenil sulfona.

10 Los compuestos de partida (M1) adecuados son especialmente dihalodifenil sulfonas tales como 4,4'-diclorodifenil sulfona, 4,4'-difluorodifenil sulfona, 4,4'-dibromodifenil sulfona, bis(2-clorofenil) sulfonas, 2,2'-diclorodifenil sulfona y 2,2'-difluorodifenil sulfona, dándose preferencia particular a 4,4'-diclorodifenil sulfona y 4,4'-difluorodifenil sulfona.

Los compuestos (M2) preferentes son por lo tanto los que tienen dos grupos hidroxilo fenólicos.

15 Los grupos OH fenólicos se hacen reaccionar preferentemente en presencia de una base con el fin de aumentar la reactividad hacia los sustituyentes halógeno del compuesto de partida (M1).

Los compuestos de partida (M2) preferentes que tienen dos grupos hidroxilo fenólicos se seleccionan entre los siguientes compuestos:

- dihidroxibencenos, especialmente hidroquinona y resorcinol;
- dihidroxinaftalenos, especialmente 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,6-dihidroxinaftaleno, 1,7-dihidroxinaftaleno, y 2,7-dihidroxinaftaleno;
- dihidroxibifenilos, especialmente 4,4'-bifenol y 2,2'-bifenol;
- bisfenil éteres, especialmente bis(4-hidroxifenil) éter y bis(2-hidroxifenil) éter;
- bisfenilpropanos, especialmente 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano y 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano;
- bisfenilmetanos, especialmente bis(4-hidroxifenil)metano;
- bisfenil sulfonas, especialmente bis(4-hidroxifenil) sulfona;
- sulfuros de bisfenilo, especialmente sulfuro de bis(4-hidroxifenilo);
- bisfenil cetonas, especialmente bis(4-hidroxifenil) cetona;
- bisfenilhexafluoropropanos, especialmente 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)hexafluoropropano; y
- bisfenilfluorenos, especialmente 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno;
- 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano (bisfenol TMC).

20

25

30

35

Es preferente, procediendo de los compuestos de dihidroxilo aromáticos (M2), mediante la adición de una base (B), preparar las sales dipotásica o disódica de los mismos y hacerlos reaccionar con el compuesto de partida (M1). Los compuestos mencionados anteriormente se pueden usar además individualmente o como una combinación de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente.

Hidroquinona, resorcinol, dihidroxinaftaleno, especialmente 2,7-dihidroxinaftaleno, bisfenol A, dihidroxidifenil sulfona y 4,4'-bisfenol son particularmente preferentes como compuesto de partida (M2).

Sin embargo, también es posible usar compuestos trifuncionales. En este caso, el resultado son estructuras ramificadas. Si se usa un compuesto de partida (M2) trifuncional, se da preferencia a 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano.

40 Las proporciones que se usan derivan en principio de la estequiometría de la reacción de policondensación que transcurre con eliminación teórica de cloruro de hidrógeno, y se establecen por parte del experto en la materia de forma conocida.

45 En una realización preferente, la proporción de grupos terminales halógeno con respecto a grupos terminales fenólicos se ajusta mediante el establecimiento controlado de un exceso del dihalógeno compuesto de partida (M1) con respecto a un compuesto difuncional (M2) como compuesto de partida y óxido de polialquileno.

Más preferentemente, la proporción molar (M1) / (M2) en esta realización es de 1,003 a 1,25, especialmente de 1,05 a 1,15, lo más preferentemente de 1,01 a 1,1. Preferentemente, la proporción molar (M1) / (M2 + óxido de polialquileno) es de 1,005 a 1,2.

50 Alternativamente, también es posible usar un compuesto de partida (M1) donde X = halógeno e Y = OH. En este caso, la proporción usada del halógeno con respecto a los grupos terminales OH es preferentemente de 1,01 a 1,2, especialmente de 1,03 a 1,15, lo más preferentemente de 1,05 a 1,1.

Preferentemente, la conversión en la policondensación es al menos 0,9, que asegura un peso molecular suficientemente alto.

Los disolventes (L) preferentes en el contexto de la presente invención son orgánicos, especialmente disolventes polares apróticos. Los disolventes adecuados también tienen un punto de ebullición en el intervalo de 80 a 320 °C, especialmente de 100 a 280 °C, preferentemente de 150 a 250 °C. Los disolventes polares apróticos adecuados son, por ejemplo, éteres de alto punto de ebullición, ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados asimétricamente, anisol, dimetilsulfóxido, sulfolano, N-metil-2-pirrolidona y/o N-etil-2-pirrolidona. También es posible usar mezclas de estos disolventes.

Un disolvente preferente es especialmente N-metil-2-pirrolidona y/o N-etil-2-pirrolidona.

Preferentemente, los compuestos de partida (M1) y (M2) y el óxido de polialquileno se hacen reaccionar en los disolventes polares apróticos (L) mencionados, especialmente N-metil-2-pirrolidona.

Los compuestos de partida (M1) y (M2) y el óxido de polialquileno se hacen reaccionar en presencia de una base (B). Las bases son preferentemente anhidras. Las bases adecuadas son especialmente carbonatos anhidros de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo, preferentemente carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de calcio o las mezclas de los mismos, dándose una preferencia muy particular al carbonato potásico, especialmente carbonato potásico con un tamaño de partícula medio ponderado en volumen de menos de 200 micrómetros, determinado con un instrumento de medición de tamaño de partícula en una suspensión de N-metil-2-pirrolidona.

Una combinación particularmente preferente es N-metil-2-pirrolidona como disolvente (L) y carbonato potásico como base (B).

La reacción de los compuestos de partida (M1) y (M2) adecuados y el óxido de polialquileno se realiza a una temperatura de 80 a 250 °C, preferentemente de 100 a 220 °C, determinándose el límite superior de temperatura mediante el punto de ebullición del disolvente.

La reacción se efectúa preferentemente en un intervalo de tiempo de 2 a 12 h, especialmente de 3 a 8 h.

Se desvelan materiales de partida especialmente adecuados, bases, disolventes, proporciones de todos los componentes implicados, tiempos de reacción y parámetros de reacción tales como temperaturas y presiones así como procedimientos de procesamiento adecuados, por ejemplo, en el documento de Patente 4.870.153, de la columna 4, línea 11, a la columna 17, línea 64, el documento de Patente EP 113 112, de la página 6, línea 1 a la página 9, línea 14, el documento de Patente EP-A 297 363, de la página 10, línea 38 a la página 11, línea 24, y el documento de Patente EP-A 135 130, de la página 1, línea 37 a la página 4, línea 20.

Los óxidos de polialquileno adecuados son particularmente poliéteres de dioles. Los óxidos de polialquileno adecuados se producen normalmente mediante polimerización de al menos un óxido de alquileno. Los óxidos de alquileno monoméricos adecuados son, por ejemplo, óxido de etileno u óxidos de etileno sustituidos que portan uno o más grupos alquilo y/o arilo. Los óxidos de alquileno monoméricos adecuados son, por ejemplo, óxido de estireno u óxidos de alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de ciclohexeno, epóxido de dodeceno, epóxido de octadeceno. Son particularmente adecuados óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno y óxido de penteno, siendo particularmente preferentes el óxido de propileno y el óxido de etileno.

Los óxidos de polialquileno adecuados pueden ser homopolímeros o copolímeros.

En una realización, los óxidos de polialquileno adecuados son copolímeros de al menos dos óxidos de alquileno diferentes. En una realización, los óxidos de polialquileno adecuados son copolímeros estadísticos de al menos dos óxidos de alquileno diferentes. En una realización, los óxidos de polialquileno adecuados son copolímeros en bloque de al menos dos óxidos de alquileno diferentes.

En una realización preferente, los óxidos de polialquileno adecuados son homopolímeros de óxido de etileno ("óxido de polialquileno") u óxido de propileno ("óxido de polipropileno").

En una realización, los óxidos de polialquileno adecuados son copolímeros estadísticos de óxido de etileno y óxido de propileno.

En una realización, los óxidos de polialquileno adecuados son copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

Los óxidos de polialquileno adecuados pueden ser lineales o ramificados. La ramificación de un óxido de polialquileno se puede conseguir, por ejemplo, incluyendo monómeros que portan un grupo epóxido y un resto OH o cloro en el óxido de polialquileno. Preferentemente, los óxidos de polialquileno adecuados son lineales.

Los bloques de óxido de polialquileno adecuados comprenden normalmente de 1 a 500 unidades de óxido de alquileno. Preferentemente, los óxidos de polialquileno adecuados comprenden de 2 a 300, más preferentemente de 3 a 150, incluso más preferentemente de 5 a 100 y de forma especialmente preferente de 10 a 80 unidades de óxido de alquileno.

- Los bloques de óxido de polialquileno adecuados están cubiertos en los extremos con un grupo cobertor de extremos. La expresión "cubierto en los extremos" significa que el bloque de óxido de polialquileno porta en una posición terminal un grupo protector de extremos que está unido a través de un grupo éter y que no comprende grupos OH adicionales. Esto significa que los bloques de óxido de polialquileno están formalmente eterificados con un monoalcohol. Los grupos cobertores de extremos adecuados pueden ser alifáticos o aromáticos, y pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo, grupos alquilo sustituidos, grupos fenilo o grupos fenilo sustituidos.
- 5 Preferentemente, los bloques de óxido de polialquileno adecuados están cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>21</sub> o C<sub>22</sub>. Más preferentemente, los bloques de óxido de polialquileno adecuados están cubiertos en los extremos con un grupo seleccionado entre metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, alquilo C<sub>16</sub>, alquilo C<sub>18</sub>.
- 10 Los grupos cobertores de extremos adecuados pueden ser lineales o ramificados. Preferentemente, los bloques de óxido de polialquileno adecuados están cubiertos en los extremos con un grupo alquilo lineal.
- Los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polialquileno y bloques de poliarileno éter. Normalmente, al menos un 70 % en moles, preferentemente al menos un 80 % en moles y más preferentemente al menos un 90 % en moles e incluso más preferentemente al menos un 99 % en moles de dichos bloques de óxido de polialquileno están unidos covalentemente a un bloque de poliarileno éter. En una realización preferente, básicamente todos los bloques de óxido de polialquileno están unidos covalentemente a un bloque de poliarileno éter. Normalmente dichos bloques de óxido de polialquileno están unidos covalentemente a un bloque de poliarileno éter a través de un grupo -O- (un grupo éter).
- 15 En una realización preferente, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden moléculas de polímero individuales de estructura general AB o ABA, siendo A un bloque de óxido de polialquileno y siendo B un bloque de poliarileno éter. Normalmente, al menos un 50 % en moles, preferentemente al menos un 70 % en moles, más preferentemente al menos un 90 e incluso más preferentemente al menos un 95 % en moles de todas las moléculas de polímero individuales que comprenden un bloque de óxido de polialquileno que están comprendidas en los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención tienen la estructura general AB o ABA.
- 20 En una realización, al menos un 50 % en moles, más preferentemente al menos un 70 % en moles, incluso más preferentemente al menos un 80 % en moles, de forma especialmente preferente al menos un 90 % en moles y de forma particularmente preferente al menos un 95 % en moles o al menos un 99 % en moles de las moléculas del polímero individual comprendidas en los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden al menos un bloque de óxido de polialquileno y al menos un bloque de poliarileno éter.
- 25 Los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden al menos dos bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con diferentes grupos cobertores de extremos, preferentemente al menos dos grupos alquilo diferentes.
- 30 Preferentemente, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden al menos dos bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con diferentes grupos cobertores de extremos, preferentemente grupos alquilo que por lo demás son idénticos.
- 35 Los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden al menos dos conjuntos de bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con diferentes grupos cobertores de extremos, preferentemente al menos dos grupos alquilo diferentes.
- 40 Preferentemente, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden al menos dos conjuntos de bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con diferentes grupos cobertores de extremos, preferentemente grupos alquilo que por lo demás son idénticos.
- En una realización de la invención, la masa de al menos dos grupos alquilo cobertores de extremos diferentes difiere en un grupo metileno. Por ejemplo, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención pueden comprender bloques de polialquileno cubiertos en los extremos con un grupo metilo y bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con un grupo etilo.
- 45 En una realización de la invención, la masa de al menos dos grupos alquilo cobertores de extremos diferentes difiere en dos grupos metileno. Por ejemplo, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención pueden comprender bloques de polialquileno cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>16</sub> y bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>18</sub>.
- 50 En una realización de la invención, la masa de al menos dos grupos alquilo cobertores de extremos diferentes difiere en más de dos grupos metileno. Por ejemplo, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención pueden comprender bloques de polialquileno cubiertos en los extremos con un grupo butilo y bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con un grupo metilo.
- 55 En una realización preferente, los bloques de óxido de poliarileno en los copolímeros en bloque de acuerdo con las realizaciones que se dan a continuación, son polisulfonas, polietersulfonas o polifenilensulfonas.

En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polialquileno cubiertos en los extremos con un grupo metilo y bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con un grupo etilo.

5 En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polialquileno cubiertos en los extremos con un grupo metilo y bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con un grupo propilo.

En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polialquileno cubiertos en los extremos con un grupo etilo y bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con un grupo propilo.

10 En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polialquileno cubiertos en los extremos con un grupo etilo y bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con un grupo butilo.

En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polialquileno cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>16</sub> y bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>18</sub>.

15 En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polialquileno cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>16</sub> lineal y bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con a un grupo alquilo C<sub>18</sub> lineal.

20 En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polietileno cubiertos en los extremos con un grupo metilo y bloques de óxido de polietileno que están cubiertos en los extremos con un grupo etilo.

En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polietileno cubiertos en los extremos con un grupo metilo y bloques de óxido de polietileno que están cubiertos en los extremos con un grupo propilo.

25 En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polietileno cubiertos en los extremos con un grupo etilo y bloques de óxido de polietileno que están cubiertos en los extremos con un grupo propilo.

En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polietileno cubiertos en los extremos con un grupo etilo y bloques de óxido de polietileno que están cubiertos en los extremos con un grupo butilo.

30 En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polietileno cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>16</sub> y bloques de óxido de polietileno que están cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>18</sub>.

35 En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polietileno cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>16</sub> lineal y bloques de óxido de polietileno que están cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>18</sub> lineal.

En una realización de la invención los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de poliarileno éter y bloques de óxido de polialquileno, en la que dicho copolímero en bloque comprende al menos dos bloques de óxido de polialquileno diferentes de fórmula general

40 
$$R^{xA}-(OCH_2-CHR^B)_k-O- \quad (I),$$

en la que

x es un número índice,

R<sup>xA</sup> representa un resto alifático o aromático,

R<sup>B</sup> representa hidrógeno o un resto alifático o aromático,

45 k es un número de 1 a 500,

en la que dichos al menos dos bloques de óxido de alquileno diferentes difieren al menos con respecto a R<sup>xA</sup>,

y en la que dicho bloque de óxido de polialquileno está unido covalentemente al resto de dicho copolímero en bloque.

50 x es un número índice para diferenciar bloques de polialquileno mediante el grupo cobertor de extremos R<sup>A</sup>. Los bloques de polialquileno con el mismo grupo cobertor de extremos porta el mismo número índice x.

En una realización preferente R<sup>B</sup> en la fórmula (I) es H, metilo, etilo, fenilo, de forma especialmente preferente R<sup>B</sup> es H.

k es un número de 1 a 500, preferentemente de 2 a 300, más preferentemente de 3 a 150, incluso más preferentemente de 5 a 100 y de forma especialmente preferente de 10 a 80.

55 Los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polialquileno con al menos dos restos R<sup>1a</sup> y R<sup>2a</sup> diferentes.

En una realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es alquilo C<sub>16</sub> y R<sup>2A</sup> es alquilo C<sub>18</sub>.

En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es alquilo C<sub>16</sub> y R<sup>2A</sup> es alquilo C<sub>14</sub>.

En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es alquilo C<sub>18</sub> y R<sup>2A</sup> es alquilo C<sub>20</sub>.

En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es metilo y R<sup>2A</sup> es etilo.

En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es metilo y R<sup>2A</sup> es propilo.

En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es metilo y R<sup>2A</sup> es butilo.

5 En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es 2-etilhexilo y R<sup>2A</sup> es hexilo.

En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es etilo y R<sup>2A</sup> es propilo.

En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es etilo y R<sup>2A</sup> es butilo.

En una realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es alquilo C<sub>16</sub> y R<sup>2A</sup> es alquilo C<sub>18</sub> y R<sup>B</sup> es H.

En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es alquilo C<sub>16</sub> y R<sup>2A</sup> es alquilo C<sub>14</sub> y R<sup>B</sup> es H.

10 En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es alquilo C<sub>18</sub> y R<sup>2A</sup> es alquilo C<sub>20</sub> y R<sup>B</sup> es H.

En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es metilo y R<sup>2A</sup> es etilo y R<sup>B</sup> es H.

En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es metilo y R<sup>2A</sup> es propilo y R<sup>B</sup> es H.

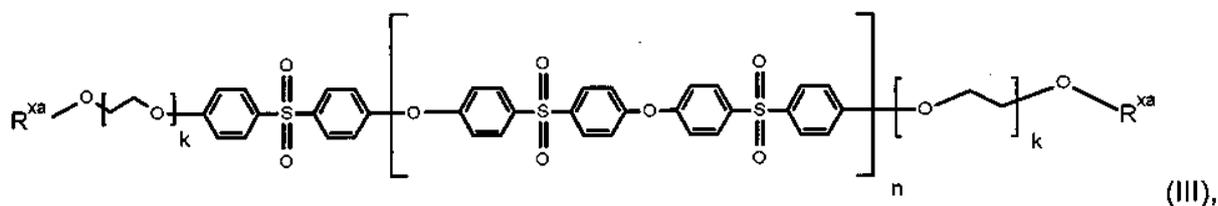
En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es metilo y R<sup>2A</sup> es butilo y R<sup>B</sup> es H.

En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es 2-etilhexilo y R<sup>2A</sup> es hexilo y R<sup>B</sup> es H.

15 En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es etilo y R<sup>2A</sup> es propilo y R<sup>B</sup> es H.

En otra realización, R<sup>1A</sup> en la fórmula (I) es etilo y R<sup>2A</sup> es butilo y R<sup>B</sup> es H.

En una realización, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden al menos dos conjuntos diferentes de moléculas de polímero individuales de acuerdo con la fórmula III:



20 en la que k y R<sup>xa</sup> tienen el mismo significado que se ha definido anteriormente y n es un número de 4 a 150, preferentemente de 10 a 100, más preferentemente de 15 a 50.

En el contexto de la presente solicitud, se ha de entender que un conjunto de bloques de óxido de polialquileno comprende todos los bloques de óxido de polialquileno presentes en un copolímero en bloque que están cubiertos en los extremos con el mismo grupo cobertor de extremos. Se ha de entender que un conjunto de moléculas del polímero comprende todas las moléculas de polímero que comprenden los bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con el mismo grupo cobertor de extremos.

En una realización preferente, al menos dos conjuntos de óxidos de polialquileno difieren con respecto al grupo cobertor de extremos, pero por lo demás son básicamente idénticos con respecto a la composición del óxido de polialquileno. En este contexto, "básicamente idénticos con respecto a la composición" significa que los al menos dos conjuntos de óxidos de polialquileno comprenden básicamente cantidades idénticas de óxidos de alquileno monoméricos y tienen una distribución de masa molecular básicamente idéntica. Esto significa que el contenido (el peso) de cada uno de los óxidos de alquileno monoméricos comprendidos en el óxido de polialquileno está comprendido en los mismos en una cantidad que es idéntica o difiere como máximo en un 5 % en peso con respecto al conjunto con el mayor contenido respectivo. "Distribución de masa molecular básicamente idéntica" significa que el peso molecular promedio en número (determinado mediante valoración de los grupos terminales OH) de los al menos dos conjuntos de óxidos de polialquileno difiere en no más de un 10 %, preferentemente un 5 % con respecto al conjunto más pesado de óxidos de polialquileno.

En una realización preferente de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden al menos dos conjuntos de bloques de óxido de polialquileno que están presentes cada uno en una cantidad de al menos un 5 % en moles, preferentemente un 10 % en moles, más preferentemente un 20 % en moles y de forma especialmente preferente un 30 % en moles, con respecto a la cantidad molar de todos los bloques de óxido de polialquileno presentes en el copolímero en bloque.

En una realización preferente de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden exactamente dos conjuntos de bloques de óxido de polialquileno.

45 En una realización preferente de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden dos conjuntos de bloques de óxido de polialquileno que están presentes cada uno en una cantidad de al menos un 5 % en moles, preferentemente un 10 % en moles, más preferentemente un 20 % en moles y de forma especialmente preferente un 30 % en moles, con respecto a la cantidad molar de todos los bloques de óxido de polialquileno presentes en el copolímero en bloque.

En una realización preferente de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden al menos dos bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con grupos alquilo diferentes, en los que al menos dos grupos alquilo diferentes están presentes en una proporción molar de 1:1 a 1:20, preferentemente de 1:1,05 a 1:10, más preferentemente de 1:1 a 1:5.

5 En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polialquileno cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>16</sub> lineal y bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>18</sub> lineal, y en los que dichos grupos alquilo C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub> están presentes en el copolímero en bloque en una proporción molar de 90:100 a 10: 90, preferentemente de 40:60 a 60:40, incluso más preferentemente de 45:55 a 55:45 o 50:50.

10 En una realización de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de óxido de polietileno cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>16</sub> lineal y bloques de óxido de polietileno que están cubiertos en los extremos con un grupo alquilo C<sub>18</sub> lineal, y en los que dichos grupos alquilo C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub> están presentes en una proporción molar de 90:10 a 10:90, preferentemente de 40:60 a 60:40, incluso más preferentemente de 45:55 a 55:45 o 50:50.

15 Habitualmente, el peso molecular promedio Mw (determinado por GPC de acuerdo con el procedimiento que se da en la sección experimental) de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención es de 5000 a 150.000 g/mol, preferentemente de 7500 a 50.000 g/mol, más preferentemente de 10.000 a 30.000 g/mol.

Los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención tienen preferentemente una polidispersidad (Mw/Mn) de 1,5 a 5, más preferentemente de 2 a 4 (determinada por GPC de acuerdo con el procedimiento que se da en la sección experimental).

20 En una realización, los bloques de óxido de alquileno y los bloques de óxido de polialquileno se seleccionan de un modo tal que los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención tengan solo una temperatura de transición vítrea.

25 En otra realización, los bloques de óxido de alquileno y los bloques de óxido de polialquileno se seleccionan de un modo tal que los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención tengan dos temperaturas de transición vítrea.

Otro aspecto de la presente invención son procedimientos para fabricar los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención. En una realización menos preferente de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención se preparan a partir de bloques de arileno éter fácilmente preparados y bloques de óxido de polialquileno adecuados que se tratan en un disolvente adecuado en las condiciones de reacción adecuadas.

30 En otra realización menos preferente de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención se preparan a partir de polialquilenglicoles  $\alpha,\omega$ -terminados en Cl por reacción de tales polialquilenglicoles  $\alpha,\omega$ -terminados en Cl con los monómeros que forman los bloques de arileno éter. Tales procedimientos se desvelan, por ejemplo, en el documento de Patente EP 781795 de la página 5, línea 42 a la página 7, línea 52.

35 En una realización preferente de la invención, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención se preparan mediante la preparación de poliarileno éteres adecuados en presencia de óxidos de polialquileno adecuados.

40 Por ejemplo, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención se pueden preparar por reacción de bishalógeno compuestos aromáticos y bifenoles aromáticos o sales de los mismos en presencia de al menos una base adecuada y en presencia de al menos dos óxidos de polialquileno que están cubiertos en los extremos con diferentes grupos cobectores de extremos (dos conjuntos de óxido de polialquileno). Los óxidos de poliarileno y los óxidos de polialquileno cubiertos en los extremos se han descrito anteriormente. Las bases adecuadas para estos procedimientos son, por ejemplo, carbonatos o hidróxidos inorgánicos.

45 Por ejemplo, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención se pueden preparar a partir de la reacción de bishalógeno compuestos aromáticos y bifenoles aromáticos o sales de los mismos en presencia de óxidos de polialquileno adecuados y en presencia de al menos un carbonato o hidrogenocarbonato de metal alcalino o de amonio en un disolvente aprótico, como se describe en el documento de Patente US 4.870.153, de la columna 4, línea 11 a la columna 17, línea 64, el documento de Patente EP 113 112, de la página 6, línea 1 a la página 9, línea 14, el documento de Patente EP-A 297 363, de la página 10, línea 38 a la página 11, línea 24, y el documento de Patente EP-A 135 130, de la página 1, línea 37 a la página 4, línea 20.

50 Los procedimientos de acuerdo con la invención permiten la preparación de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención en un tiempo de reacción relativamente corto y con una alta pureza.

Otro aspecto de la invención son los copolímeros en bloque que se obtienen usando los procedimientos de acuerdo con la invención.

Los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención tienen una elevada temperatura de transición vítrea.

55 En particular, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención tienen una temperatura de transición vítrea que es mayor que la de los copolímeros en bloque que comprenden cantidades comparables de bloques de óxido de

polialquileno que están cubiertos en los extremos con solo uno de los restos alquilo presentes en el polímero de acuerdo con la invención.

5 Además, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención tienen estabilidades dimensionales muy buenas, una elevada resistencia a la distorsión térmica, buenas propiedades mecánicas y buenas propiedades de retardo de llama y biocompatibilidad. Se pueden procesar y manipular a altas temperaturas, permitiendo la fabricación de productos que se exponen a altas temperaturas y, por ejemplo, se someten a desinfección usando vapor, vapor de agua o temperaturas superiores, por ejemplo superiores a 100 °C o superiores a 125 °C.

Además, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención se pueden producir de forma eficaz con tiempos de reacción cortos usando un equipo sencillo.

10 Los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención son útiles para fabricar productos con requisitos elevados en lo que respecta a sus propiedades químicas y mecánicas. Los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención son además adecuados para aplicaciones que implican moldeado por inyección.

15 Los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención son además útiles para fabricar membranas. Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención son membranas que comprenden los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención. Tales membranas pueden ser membranas hidrófilas. En el contexto de la presente solicitud, se ha de entender que una membrana es una estructura delgada semipermeable capaz de separar dos fluidos o separar componentes moleculares y/o iónicos o partículas de un líquido. Una membrana actúa como barrera selectiva, permitiendo que pasen a su través algunas partículas, sustancias o compuestos químicos, pero no otros.

20 Por ejemplo, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención se pueden usar para fabricar membranas de ósmosis inversa (RO), membranas de ósmosis directa (FO), membranas de nanofiltración (NF), membranas de ultrafiltración (UF) o membranas de microfiltración (MF). Estos tipos de membrana se conocen generalmente en la técnica.

25 En una realización, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención se usan para fabricar membranas o las capas separadoras de las membranas, especialmente en membranas de ultrafiltración, nanofiltración o microfiltración.

En una realización, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención se usan para fabricar capas de soporte, materiales portadores, capas estabilizadoras u otras partes de las membranas, especialmente en ósmosis inversa u ósmosis directa.

30 Las membranas de FO son adecuadas normalmente para el tratamiento de agua del mar, agua salobre, aguas residuales o corrientes de residuos. De ese modo, el agua pura se retira de estas corrientes a través de una membrana de FO en la denominada solución de extracción por la parte posterior de la membrana que tiene una presión osmótica elevada.

35 En una realización preferente, las membranas de FO adecuadas son membranas de FO de material compuesto de película delgada (TFC). Se conocen principalmente los procedimientos de preparación y el uso de las membranas de material compuesto de película delgada y se describen, por ejemplo, por R. J. Petersen en Journal of Membrane Science 83 (1993) 81-150.

En una realización particularmente preferente, las membranas de FO adecuadas comprenden una capa de tejido, una capa de soporte, una capa de separación y opcionalmente una capa protectora. Dicha capa protectora se puede considerar un revestimiento adicional para suavizar y/o hidrofilar la superficie.

40 Dicha capa de tejido puede tener, por ejemplo, un grosor de 10 a 500 µm. Dicha capa de tejido puede ser, por ejemplo, un material tejido o no tejido, por ejemplo un material no tejido de poliéster.

45 Dicha capa de soporte de una membrana de FO de TFC comprende normalmente poros con un diámetro medio de poro, por ejemplo, de 0,5 a 100 nm, preferentemente de 1 a 40 nm, más preferentemente de 5 a 20 nm. Dicha capa de soporte puede tener, por ejemplo, un grosor de 5 a 1000 µm, preferentemente de 10 a 200 µm. Dicha capa de soporte puede comprender, por ejemplo, un componente principal de polisulfona, polietersulfona, PVDF, poliimida, poliimidauretano o acetato de celulosa.

En una realización preferente, las membranas de FO comprenden una capa de soporte que comprende como componente principal al menos un copolímero en bloque de acuerdo con la invención.

50 En otra realización, las membranas de FO comprenden una capa de soporte que comprende como componente principal al menos una poliamida (PA), alcohol polivinílico (PVA), Acetato de Celulosa (CA), Triacetato de Celulosa (CTA), mezcla de CA-triacetato, éster de Celulosa, Nitrato de Celulosa, Celulosa regenerada, Poliamida aromática, aromática/alifática o alifática, Poliimida aromática, aromática/alifática o alifática, Polibenzoimidazol (PBI), Polibenzoimidazolona (PBIL), Poliacrilonitrilo (PAN), copolímero de PAN-poli(cloruro de vinilo) (PAN-PVC), copolímero de PAN-sulfonato de metalilo, Poli(óxido de dimetilfenileno) (PPO), Policarbonato, Poliéster, Politetrafluoroetileno (PTFE), Poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), Polipropileno (PP), complejos de Polielectrolito, Poli(metacrilato de metilo) PMMA, Polidimetilsiloxano (PDMS), poliimida uretanos aromáticos, aromáticos/alifáticos o alifáticos, poliamidimidias aromáticas, aromáticas/alifáticas o alifáticas, poliimidias reticuladas o poliarileno éter,

polisulfona (PSU), polifenilensulfona (PPSU) o polietersulfona (PESU) diferente de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención, o mezclas de los mismos en combinación con los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención.

5 En otra realización preferente, las membranas de FO comprenden una capa de soporte que comprende como componentes principales al menos una polisulfona, polifenilensulfona y/o polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención en combinación con los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención.

En dicho soporte de membrana pueden estar comprendidas nanopartículas tales como zeolitas. Esto se puede conseguir, por ejemplo, por inclusión de tales nanopartículas en la solución de barniz para la preparación de dicha capa de soporte.

10 Dicha capa de separación de una membrana FO puede tener, por ejemplo, un grosor de 0,05 a 1  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,15 a 0,3  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, dicha capa de separación puede comprender, por ejemplo, poliamida o acetato de celulosa como componente principal. Opcionalmente, las membranas de FO de TFC pueden comprender una capa protectora con un grosor de 30-500, preferentemente 100-300 nm. Dicha capa protectora puede comprender, por ejemplo, alcohol polivinílico (PVA) como componente principal. En una realización, la capa protectora comprende una haloamina tal como cloramina.

15

En una realización preferente, las membranas adecuadas son membranas de FO de TFC que comprenden una capa de soporte que comprende los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención, una capa de separación que comprende poliamida como componente principal y opcionalmente una capa protectora que comprende alcohol polivinílico como componente principal.

20 En una realización preferente las membranas de FO adecuadas comprenden una capa de separación obtenida a partir de la condensación de una poliamida y un haluro de ácido polifuncional. Dicha capa de separación se puede obtener, por ejemplo, en un procedimiento de polimerización interfacial.

Las membranas de RO son adecuadas normalmente para retirar moléculas e iones, en particular iones monovalentes. Por lo general, las membranas de RO son mezclas de separación en base a un mecanismo de solución/difusión.

25

En una realización preferente, las membranas adecuadas son membranas de RO de material compuesto de película delgada (TFC). Se conocen principalmente los procedimientos de preparación y el uso de las membranas de material compuesto de película delgada y se describen, por ejemplo, por R. J. Petersen en Journal of Membrane Science 83 (1993) 81-150.

30 En una realización preferente adicional, las membranas de RO adecuadas comprenden una capa de tejido, una capa de soporte, una capa de separación y opcionalmente una capa protectora. Dicha capa protectora se puede considerar un revestimiento adicional para suavizar y/o hidrofilar la superficie.

Dicha capa de tejido puede tener, por ejemplo, un grosor de 10 a 500  $\mu\text{m}$ . Dicha capa de tejido puede ser, por ejemplo, un material tejido o no tejido, por ejemplo un material tejido de poliéster.

35 Dicha capa de soporte de una membrana de RO de TFC comprende normalmente poros con un diámetro medio de poro, por ejemplo, de 0,5 a 100 nm, preferentemente de 1 a 40 nm, más preferentemente de 5 a 20 nm. Dicha capa de soporte puede tener, por ejemplo, un grosor de 5 a 1000  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 10 a 200  $\mu\text{m}$ . Dicha capa de soporte puede comprender, por ejemplo, un componente principal de polisulfona, polietersulfona, PVDF, poliimida, poliimidauretano o acetato de celulosa.

40 En una realización preferente, las membranas de RO comprenden una capa de soporte que comprende como componente principal al menos un copolímero en bloque de acuerdo con la invención.

En otra realización, las membranas de RO comprenden una capa de soporte que comprende como componente principal al menos una poliamida (PA), alcohol polivinílico (PVA), Acetato de Celulosa (CA), Triacetato de Celulosa (CTA), mezcla de CA-triacetato, éster de Celulosa, Nitrato de Celulosa, Celulosa regenerada, Poliamida aromática, aromática/alifática o alifática, Poliimida aromática, aromática/alifática o alifática, Polibenzoimidazol (PBI), Polibenzoimidazolona (PBIL), Poliacrilonitrilo (PAN), copolímero de PAN-poli(cloruro de vinilo) (PAN-PVC), copolímero de PAN-sulfonato de metalilo, Poli(óxido de dimetilfenileno) (PPO), Policarbonato, Poliéster, Politetrafluoroetileno (PTFE), Poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), Polipropileno (PP), complejos de Polielectrolito, Poli(metacrilato de metilo) PMMA, Polidimetilsiloxano (PDMS), poliimida uretanos aromáticos, aromáticos/alifáticos o alifáticos, poliimididas aromáticas, aromáticas/alifáticas o alifáticas, poliimididas reticuladas o poliarileno éter, polisulfona, polifenilensulfona o polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención, o mezclas de los mismos en combinación con los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención.

45

50

En otra realización preferente, las membranas de RO comprenden una capa de soporte que comprende como componente principal al menos una polisulfona, polifenilensulfona y/o polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención en combinación con los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención.

55

- En dicho soporte de membrana pueden estar comprendidas nanopartículas tales como zeolitas. Esto se puede conseguir, por ejemplo, por inclusión de tales nanopartículas en la solución de barniz para la preparación de dicha capa de soporte.
- 5 Dicha capa de separación puede tener, por ejemplo, un grosor de 0,02 a 1  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,03 a 0,5  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,05 a 0,3  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, dicha capa de separación puede comprender, por ejemplo, poliamida o acetato de celulosa como componente principal.
- Opcionalmente, las membranas de RO de TFC pueden comprender una capa protectora con un grosor de 5 a 500, preferentemente de 10 a 300 nm. Dicha capa protectora puede comprender, por ejemplo, alcohol polivinílico (PVA) como componente principal. En una realización, la capa protectora comprende una haloamina tal como cloramina.
- 10 En una realización preferente, las membranas adecuadas son membranas de RO de TFC que comprenden tejido de poliéster no tejido, una capa de soporte que comprende los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención, una capa de separación que comprende poliamida como componente principal y opcionalmente una capa protectora que comprende alcohol polivinílico como componente principal.
- En una realización preferente las membranas de RO adecuadas comprenden una capa de separación obtenida a partir de la condensación de una poliamida y un haluro de ácido polifuncional. Dicha capa de separación se puede obtener, por ejemplo, en un procedimiento de polimerización interfacial.
- 15 Los monómeros de poliamina adecuados pueden tener grupos amino primarios o secundarios y pueden ser aromáticos (por ejemplo, un diaminobenceno, un triaminobenceno, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 1,3,5-triaminobenceno, 1,3,4-triaminobenceno, ácido 3,5-diaminobenzoico, 2,4-diaminotolueno, 2,4-diaminoanisol, y xililendiamina) o alifáticos (por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, piperazina, y tris(2-diaminoetil)amina).
- 20 Los haluros de ácido polifuncionales adecuados incluyen cloruro de trimesoilo (TMC), cloruro de ácido trimelítico, cloruro de isoftaloilo, cloruro de tereftaloilo y compuestos similares o mezclas de haluros de ácido adecuados. A modo de ejemplo adicional, el segundo monómero puede ser haluro de ftaloilo.
- En una realización de la invención, se fabrica una capa de separación de poliamida a partir de la reacción de una solución acuosa de meta-fenilendiamina MPD con una solución de cloruro de trimesoilo (TMC) en un disolvente polar.
- 25 Las membranas de NF son especialmente adecuadas normalmente para retirar iones multivalentes e iones monovalentes de gran volumen. Por lo general, las membranas de NF funcionan a través de un mecanismo basado en solución/difusión o/y filtración.
- 30 Las membranas de NF se usan habitualmente en procedimientos de filtración de flujo transversal.
- En una realización de la invención las membranas de NF comprenden los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención como componente principal.
- En otra realización, las membranas de NF comprenden como componente principal al menos una poliamida (PA), alcohol polivinílico (PVA), Acetato de Celulosa (CA), Triacetato de Celulosa (CTA), mezcla de CA-triacetato, éster de Celulosa, Nitrato de Celulosa, Celulosa regenerada, Poliamida aromática, aromática/alifática o alifática, Poliimida aromática, aromática/alifática o alifática, Polibenzimidazol (PBI), Polibenzimidazolona (PBIL), Poliacrilonitrilo (PAN), copolímero de PAN-poli(cloruro de vinilo) (PAN-PVC), copolímero de PAN-sulfonato de metalilo, Poli(óxido de dimetilfenileno) (PPO), Policarbonato, Poliéster, Politetrafluoroetileno (PTFE), Poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), Polipropileno (PP), complejos de Polielectrolito, Poli(metacrilato de metilo) PMMA, Polidimetilsiloxano (PDMS), poliimida uretanos aromáticos, aromáticos/alifáticos o alifáticos, poliamidimidias aromáticas, aromáticas/alifáticas o alifáticas, poliimidias reticuladas o poliarileno éter, polisulfona, polifenilsulfona o polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención, o mezclas de los mismos en combinación con los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención.
- 35 40 45 En otra realización de la invención, las membranas de NF comprenden como componente principal al menos una polisulfona, polifenilsulfona y/o polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención en combinación con los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención.
- Es una realización particularmente preferente, los componentes principales de una membrana NF están cargados positiva o negativamente.
- 50 Las membranas de nanofiltración a menudo comprenden polímeros cargados que comprenden grupos ácidos sulfónico, grupos ácido carboxílico y/o grupos amonio en combinación con los polímeros en bloque de acuerdo con la invención.
- En otra realización, las membranas de NF comprenden como componente principal poliamidas, poliimidias o poliimida uretanos, Polieteretercetona (PEEK) o Polieteretercetona sulfonada (SPEEK), en combinación con los polímeros en bloque de acuerdo con la invención.
- 55

Las membranas de UF son adecuadas normalmente para retirar partículas sólidas suspendidas y solutos de alto peso molecular, por ejemplo, superior a 100.000 Da. En particular, las membranas de UF son adecuadas normalmente para retirar bacterias y virus.

5 Las membranas de UF tienen normalmente un diámetro medio de poro de 0,5 nm a 50 nm, preferentemente de 1 a 40 nm, más preferentemente de 5 a 20 nm.

En una realización de la invención las membranas de UF comprenden los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención como componente principal.

10 En otra realización, las membranas de UF comprenden como componente principal al menos una poliamida (PA), alcohol polivinílico (PVA), Acetato de Celulosa (CA), Triacetato de Celulosa (CTA), mezcla de CA-triacetato, éster de Celulosa, Nitrato de Celulosa, Celulosa regenerada, Poliamida aromática, aromática/alifática o alifática, Poliimida aromática, aromática/alifática o alifática, Polibenzoimidazol (PBI), Polibenzoimidazolona (PBIL), Poliacrilonitrilo (PAN), copolímero de PAN-poli(cloruro de vinilo) (PAN-PVC), copolímero de PAN-sulfonato de metalilo, Poli(óxido de dimetilfenileno) (PPO), Policarbonato, Poliéster, Politetrafluoroetileno PTFE, Poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), Polipropileno (PP), complejos de Polielectrolito, Poli(metacrilato de metilo) PMMA, Poldimetilsiloxano (PDMS),  
15 poliimida uretanos aromáticos, aromáticos/alifáticos o alifáticos, poliamidimidias aromáticas, aromáticas/alifáticas o alifáticas, poliimidias reticuladas o poliarileno éter, polisulfona, polifenilensulfona, o polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención, o mezclas de los mismos en combinación con los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención.

20 En otra realización de la invención, las membranas de UF comprenden como componente principal al menos una polisulfona, polifenilensulfona y/o polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención en combinación con los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención.

25 En una realización preferente, se usan los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención para fabricar las membranas de UF, en la que los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención están comprendidos en una cantidad de un 1 a un 100 % en peso, preferentemente de un 5 a un 95 % en peso, más preferentemente de un 10 a un 70 y de forma especialmente preferente de un 15 a un 50 % en peso.

En una realización, las membranas de UF comprenden además aditivos tales como polivinilpirrolidonas u óxidos de polialquileno tales como óxidos de polietileno.

30 En una realización preferente, las membranas de UF comprenden como componentes principales polisulfonas, polifenilensulfonas o polietersulfona diferentes de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención en combinación con al menos un copolímero en bloque de acuerdo con la invención y con aditivos adicionales tales como polivinilpirrolidona.

35 En una realización preferente, las membranas de UF comprenden de un 99,9 a un 50 % en peso de una combinación de una polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención y los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención y de un 0,1 a un 50 % en peso de polivinilpirrolidona.

En otra realización, las membranas de UF comprenden de un 95 a un 80 % en peso de una polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención y los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención y de un 5 a un 15 % en peso de polivinilpirrolidona.

40 En una realización de la invención, las membranas de UF están presentes en forma de membranas enrolladas en espiral, en forma de almohadas o de membranas de lámina plana.

En otra realización de la invención, las membranas de UF están presentes en forma de membranas tubulares.

En otra realización de la invención, las membranas de UF están presentes en forma de membranas o capilares de fibra hueca.

45 En otra realización de la invención, las membranas de UF están presentes en forma de membranas de fibra hueca de orificio único.

En otra realización de la invención, las membranas de UF están presentes en forma de membranas de fibra hueca de orificios múltiples.

Las membranas de canales múltiples, también denominadas membranas de orificios múltiples, comprenden más de un canal longitudinal también denominados simplemente "canales".

50 En una realización preferente, el número de canales es por lo general de 2 a 19. En una realización, las membranas de canales múltiples comprenden dos o tres canales. En otra realización, las membranas de canales múltiples comprenden de 5 a 9 canales. En una realización preferente, las membranas de canales múltiples comprenden siete canales. En otra realización, el número de canales es de 20 a 100.

55 La forma de tales canales, también denominados "orificios", puede variar. En una realización, tales canales tienen un diámetro básicamente circular. En otra realización, tales canales tienen un diámetro básicamente elipsoidal. En otra realización más, los canales tienen un diámetro básicamente rectangular.

En algunos casos, la forma real de tales canales puede desviarse de la forma circular, elipsoidal o rectangular idealizada.

- Normalmente, tales canales tienen un diámetro (para diámetros básicamente circulares), un diámetro menor (para diámetros básicamente elipsoidales) o un tamaño de alimentación menor (para diámetros básicamente rectangulares) de 0,05 mm a 3 mm, preferentemente de 0,5 a 2 mm, más preferentemente de 0,9 a 1,5 mm. En otra realización preferente, tales canales tienen un diámetro (para diámetros básicamente circulares), un diámetro menor (para diámetros básicamente elipsoidales) o un tamaño de alimentación menor (para diámetros básicamente rectangulares) en el intervalo de 0,2 a 0,9 mm.
- Para canales con una forma básicamente rectangular, estos canales se pueden disponer en una fila.
- Para canales con una forma básicamente circular, estos canales se disponen, en una realización preferente, de un modo tal que un canal central esté rodeado por los demás canales. En una realización preferente, una membrana comprende un canal central y, por ejemplo, cuatro, seis o 18 canales adicionales dispuestos cíclicamente alrededor del canal central.
- El grosor de la pared en tales membranas de canales múltiples es normalmente de 0,02 a 1 mm en la posición más delgada, preferentemente de 30 a 500  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 100 a 300  $\mu\text{m}$ .
- Normalmente, las membranas de acuerdo con la invención y las membranas portadoras tienen un diámetro básicamente circular, elipsoidal o rectangular. Preferentemente, las membranas de acuerdo con la invención son básicamente circulares. En una realización preferente, las membranas de acuerdo con la invención tienen un diámetro (para diámetros básicamente circulares), un diámetro menor (para diámetros básicamente elipsoidales) o un tamaño de alimentación menor (para diámetros básicamente rectangulares) de 2 a 10 mm, preferentemente de 3 a 8 mm, más preferentemente de 4 a 6 mm.
- En otra realización preferente, las membranas de acuerdo con la invención tienen un diámetro (para diámetros básicamente circulares), un diámetro menor (para diámetros básicamente elipsoidales) o un tamaño de alimentación menor (para diámetros básicamente rectangulares) de 2 a 4 mm.
- En una realización, la capa de rechazo se sitúa sobre el interior de cada canal de dicha membrana de canales múltiples.
- En una realización, los canales de una membrana de orificios múltiples pueden incorporar una capa activa con un tamaño de poro diferente que el de la membrana portadora o una capa revestida que forma la capa activa. Los materiales adecuados para la capa revestida son polioxazolina, polietilenglicol, poliestireno, hidrogeles, poliamida, copolímeros en bloque zwitteriónicos, tales como sulfobetaína o carboxibetaína. La capa activa puede tener un grosor en el intervalo de 10 a 500 nm, preferentemente de 50 a 300 nm, más preferentemente de 70 a 200 nm.
- Preferentemente, las membranas de orificios múltiples se diseñan con tamaños de poro entre 0,2 y 0,01  $\mu\text{m}$ . En tales realizaciones, el diámetro interior de los capilares puede estar entre 0,1 y 8 mm, preferentemente entre 0,5 y 4 mm y de forma particularmente preferente entre 0,9 y 1,5 mm. El diámetro exterior de la membrana de orificios múltiples puede estar entre 1 y 26 mm, preferentemente entre 2,3 y 14 mm y de forma particularmente preferente entre 3,6 y 6 mm. Además, la membrana de orificios múltiples puede contener de 2 a 94, preferentemente de 3 a 19 y de forma particularmente preferente entre 3 y 14 canales. A menudo, las membranas de orificios múltiples contienen siete canales. El intervalo de permeabilidad puede estar, por ejemplo, entre 100 y 10000  $\text{l/m}^2\text{hbar}$ , preferentemente entre 300 y 2000  $\text{l/m}^2\text{hbar}$ .
- Por lo general, las membranas de orificios múltiples del tipo descrito anteriormente se fabrican por extrusión de un polímero, que forma una membrana semipermeable después de coagulación a través de una boquilla de extrusión con varias agujas huecas. Se inyecta un líquido de coagulación a través de las agujas huecas en el polímero extruido durante la extrusión, de un modo tal que se formen canales continuos que se prolonguen en la dirección de extrusión en el polímero extruido. Preferentemente, el tamaño de poro sobre una superficie exterior de la membrana extruida se controla poniendo en contacto la superficie exterior después de dejar la boquilla de extrusión con un agente de coagulación suave de un modo tal que se fije la forma sin una capa activa sobre la superficie exterior y posteriormente se pone en contacto la membrana con un agente de coagulación fuerte. Como resultado, se puede obtener una membrana que tiene una capa activa en el interior de los canales y una superficie exterior, que no exhibe ninguna o casi ninguna resistencia frente al flujo de líquido. En el presente documento, los agentes de coagulación adecuados incluyen disolventes y/o no disolventes. La fuerza de las coagulaciones se puede ajustar mediante la combinación y la proporción de no disolvente/disolvente. Los expertos en la materia conocen los disolventes de coagulación y pueden ajustarlos mediante experimentos de rutina. Un ejemplo de un agente de coagulación basado en disolvente es N-metilpirrolidona. Los agentes de coagulación basados en no disolventes son, por ejemplo, agua, isopropanol y propilenglicol.
- Las membranas de MF son adecuadas normalmente para retirar partículas con un tamaño de partícula de 0,1  $\mu\text{m}$  y superior.
- Las membranas de MF tienen normalmente un diámetro medio de poro de de 0,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1,0  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ .
- La microfiltración puede usar un sistema presurizado pero no necesita incluir presión.

Las membranas de MF pueden ser fibras huecas, capilares, lámina plana, tubular, enrollada en espiral, almohadas, fibra fina hueca o pista grabada. Son porosas y permiten que el agua, las especies monovalentes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), la materia orgánica disuelta, los pequeños coloides y los virus pasen a través pero retienen partículas, sedimentos, algas o bacterias de gran tamaño.

5 Los sistemas de microfiltración se diseñan para retirar sólidos suspendidos por debajo de 0,1 micrómetros de tamaño, en una solución de alimentación con hasta un 2-3 % de concentración.

En una realización de la invención las membranas de MF comprenden los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención como componente principal.

10 En otra realización, las membranas de MF comprenden como componente principal al menos una poliamida (PA), alcohol polivinílico (PVA), Acetato de Celulosa (CA), Triacetato de Celulosa (CTA), mezcla de CA-triacetato, éster de Celulosa, Nitrato de Celulosa, Celulosa regenerada, Poliamida aromática, aromática/alifática o alifática, Poliimida aromática, aromática/alifática o alifática, Polibenzoimidazol (PBI), Polibenzoimidazolona (PBIL), Poliacrilonitrilo (PAN), copolímero de PAN-poli(cloruro de vinilo) (PAN-PVC), copolímero de PAN-sulfonato de metalilo, Poli(óxido de dimetilfenileno) (PPO), Policarbonato, Poliéster, Politetrafluoroetileno PTFE, Poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF),  
15 Polipropileno (PP), complejos de Polielectrolito, Poli(metacrilato de metilo) PMMA, Polidimetilsiloxano (PDMS), poliimida uretanos aromáticos, aromáticos/alifáticos o alifáticos, poliamidimidias aromáticas, aromáticas/alifáticas o alifáticas, poliimidias reticuladas o poliarileno éter, polisulfona, polifenilensulfona o polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención, o mezclas de los mismos en combinación con los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención.

20 En otra realización de la invención, las membranas de MF comprenden como componente principal al menos una polisulfona, polifenilensulfona y/o polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención en combinación con los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención.

25 En una realización preferente, los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención se usan para fabricar las membranas de MF, en la que los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención están comprendidos en una cantidad de un 1 a un 100 % en peso, preferentemente de un 5 a un 95 % en peso, más preferentemente de un 10 a un 70 y de forma especialmente preferente de un 15 a un 50 % en peso.

30 Las membranas de acuerdo con la invención tienen una elevada temperatura de transición vítrea. En particular, las membranas de acuerdo con la invención tienen una temperatura de transición vítrea que es mayor que la de las membranas que no comprenden los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención. Las membranas de acuerdo con la invención son fáciles de fabricar y manipular, son capaces de soportar altas temperaturas y, por ejemplo, se pueden someter a esterilización con vapor.

35 Además, las membranas de acuerdo con la invención tienen estabilidades dimensionales muy buenas, alta resistencia a la distorsión térmica, buenas propiedades mecánicas y buenas propiedades de resistencia a la llama y biocompatibilidad. Se pueden procesar y manipular a temperaturas elevadas, permitiendo la fabricación de membranas y módulos de membrana que se exponen a altas temperaturas y, por ejemplo, se someten a desinfección usando vapor, vapor de agua o temperaturas superiores, por ejemplo superiores a 100 °C o superiores a 125 °C.

Las membranas de acuerdo con la invención muestran excelentes propiedades con respecto a la disminución de flujo a través de una membrana a lo largo del tiempo y a sus propiedades de obstrucción y bioobstrucción.

40 Las membranas de acuerdo con la invención son fáciles y económicas de fabricar. Los sistemas de filtración y las membranas de acuerdo con la invención se pueden fabricar usando sistemas acuosos o alcohólicos y de ese modo son ecológicas. Además, la lixiviación de sustancias tóxicas no es problemática con las membranas de acuerdo con la invención. Las membranas de acuerdo con la invención tienen una durabilidad prolongada.

45 Otro aspecto de la invención son elementos de membrana que comprenden un copolímero de acuerdo con la invención.

50 Se ha de entender que un "elemento de membrana", también denominado en el presente documento "elemento de filtración", significa una disposición de membrana de al menos un cuerpo de membrana individual. Un elemento de filtración se puede usar directamente como módulo de filtración o se puede incluir en un módulo de membrana. Un módulo de membrana, también denominado en el presente documento módulo de filtración, comprende al menos un elemento de filtración. Un módulo de filtración es normalmente una parte lista para el uso que además de un elemento de filtración comprende componentes adicionales requeridos para usar el módulo de filtración en la aplicación deseada, tal como un alojamiento del módulo y conectores. De ese modo, se ha de entender que un módulo de filtración significa una unidad individual que se puede instalar en un sistema de membrana o en una  
55 planta de tratamiento de membrana. Un sistema de membrana, también denominado en el presente documento sistema de filtración, es una disposición de más de un módulo de filtración que están conectados entre sí. Un sistema de filtración se implementa en una planta de tratamiento de membrana.

En muchos casos, los elementos de filtración comprenden más de una disposición de membrana y pueden comprender además más componentes tales como un alojamiento del elemento, uno o más tubos de circunvalación, una o más placas deflectoras, uno o más tubos interiores perforados y uno o más tubos de recogida de filtrado. Para las membranas de fibra hueca u orificios múltiples, por ejemplo, un elemento de filtración comprende normalmente más de una disposición de membrana de fibra hueca u orificios múltiples que se ha fijado una carcasa o alojamiento exterior mediante un procedimiento de encapsulamiento. Los elementos de filtración que se han sometido a encapsulamiento se pueden fijar en un extremo o en ambos extremos de la disposición de membrana a la carcasa o alojamiento exterior.

En una realización, los elementos de filtración o los módulos de filtración de acuerdo con la invención descargan permeato directamente a través de una abertura en el alojamiento del tubo o indirectamente a través de un tubo de descarga situado en el elemento de membrana. Particularmente, cuando se facilita la descarga indirecta, el tubo de descarga se puede situar, por ejemplo, en el centro del elemento de membrana y los capilares del elemento de membranas se disponen en conjuntos que rodean al tubo de descarga.

En otra realización, un elemento de filtración para filtrar comprende un alojamiento del elemento, en el que se disponen al menos una disposición de membrana y al menos un tubo de recogida de permeato en el alojamiento del elemento y en el que se dispone al menos un tubo de recogida de permeato en la parte exterior del elemento de filtración.

El tubo de recogida de permeato del interior de los elementos de filtración o los módulos de filtración puede tener, en una realización, forma cilíndrica, en la que la sección transversal puede tener cualquier forma tal como redonda, ovalada, triangular, cuadrada o alguna forma poligonal. Es preferente una forma redonda, que conduce a mejorar la resistencia a la presión. Preferentemente, la línea central longitudinal del al menos un tubo de recogida de permeato se dispone paralela a la línea central longitudinal del elemento de membrana y el alojamiento del elemento. Además, se puede elegir una sección transversal del tubo de recogida de permeato de acuerdo con el volumen de permeato producido por el elemento de membrana y las pérdidas de presión que se producen en el tubo de recogida de permeato. El diámetro del tubo de recogida de permeato puede ser menos de la mitad, preferentemente menos de un tercio y de forma particularmente preferente menos de un cuarto del diámetro del alojamiento del elemento.

El tubo de recogida de permeato y el elemento de membrana pueden tener una forma diferente o igual. Preferentemente, el tubo de recogida de permeato y el elemento de membrana tienen la misma forma, particularmente una forma redonda. De ese modo, el al menos un tubo de recogida de permeato se puede disponer en el anillo circunferencial que se extiende desde el radio del alojamiento del elemento hasta la mitad, preferentemente un tercio y de forma particularmente preferente un cuarto del radio del alojamiento del elemento.

En una realización, el tubo de recogida de permeato se sitúa en el elemento de filtración de un modo tal que el tubo de recogida de permeato toque al menos parcialmente el alojamiento del elemento. Esto permite colocar el elemento de filtración en el módulo o sistema de filtración de un modo tal que el tubo de recogida de permeato se disponga básicamente en la parte superior del elemento de filtración en disposición horizontal. En este contexto, básicamente en la parte superior incluye cualquier posición en la parte exterior de la membrana que descansa a  $\pm 45^\circ$ , preferentemente a  $\pm 10^\circ$  de un eje central vertical en un plano transversal del elemento de filtración. Aquí, el eje central vertical en un plano transversal es perpendicular al eje central horizontal en el plano transversal y al eje central longitudinal que se extiende a lo largo del eje mayor del elemento de filtración. Mediante la disposición del tubo de recogida de permeato de este modo, el aire que reside en el elemento de membrana antes de la puesta en marcha del módulo o sistema de filtración se puede recoger en el tubo de recogida de permeato, que a continuación se puede purgar fácilmente tras la puesta en marcha al iniciar la operación de filtración. En particular, se pueden desplazar pequeñas bolsas de aire mediante el permeato que se alimenta al módulo o sistema de filtración y se filtra mediante el elemento de membrana en la puesta en marcha. Mediante la liberación del aire del módulo o sistema de filtración, el área activa del elemento de membrana aumenta, aumentando de ese modo el efecto de filtración. Además, el riesgo de obstrucción debido a las pequeñas bolsas de aire atrapadas disminuye y la presión aumenta así como se minimiza el riesgo de ruptura del elemento de membrana.

En otra realización del elemento de filtración, se pueden disponer al menos dos tubos de recogida de permeato en el elemento de filtración, particularmente en el alojamiento del elemento. Mediante la provisión de más de un tubo de recogida de permeato, se puede aumentar el volumen de producción del permeato a una presión constante y se puede ajustar al volumen de permeato producido por el elemento de membrana. Además, la pérdida de presión se reduce si se requieren flujos elevados de lavado a contracorriente. Aquí, se dispone al menos un primer tubo de recogida de permeato en la parte exterior del elemento de filtración y se puede disponer al menos un segundo tubo de recogida de permeato en la parte interior o exterior del elemento de filtración. Por ejemplo, se pueden disponer dos tubos de recogida de permeato en la parte exterior o se puede disponer un primer tubo de recogida de permeato en la parte exterior y se puede disponer otro segundo tubo de recogida de permeato en la parte interior del elemento de filtración.

Preferentemente, se disponen al menos dos tubos de recogida de permeato opuestos entre sí en la parte exterior o en el anillo circunferencial exterior del elemento de filtración. Mediante la provisión de al menos dos tubos de recogida de permeato opuestos entre sí en la parte exterior del elemento de filtración, el elemento de filtración se

puede colocar en un módulo o sistema de filtración de un modo tal que uno de los tubos se disponga básicamente en la parte superior del elemento mientras que el otro tubo se disponga en la parte inferior. De este modo, se puede conseguir una ventilación a través del tubo superior, mientras que el tubo inferior adicional aumenta el volumen de producción a presión constante.

5 En otra realización, el elemento de filtración comprende además un tubo perforado dispuesto alrededor del elemento de membrana, componiendo en particular al menos una disposición de membrana que comprende al menos una membrana de fibra hueca. Las perforaciones pueden estar formadas por orificios u otras aberturas situadas a distancias regulares o irregulares a lo largo del tubo. Preferentemente, el elemento de membrana, en particular la disposición de membrana, está encerrado por el tubo perforado. Con el tubo perforado, la distribución de presión axial a lo largo del elemento de filtración se puede igualar en la filtración y la operación de lavado a contracorriente. De ese modo, el flujo de permeato se distribuye de forma regular a lo largo del elemento de filtración y por lo tanto se puede aumentar el efecto de filtración.

10 En otra realización, el tubo perforado se dispone de un modo tal que se forme una separación anular entre el alojamiento del elemento y el tubo perforado. Los elementos de membrana conocidos no tienen un límite definido y el elemento de membrana está directamente embebido en el alojamiento del elemento de filtración. Esto conduce a una distribución de presión irregular en la dirección axial dado que el flujo axial está interrumpido por el elemento de membrana.

15 En otra realización, el elemento de membrana comprende membranas de orificios múltiples. Las membranas de orificios múltiples comprenden preferentemente más de un capilar, que recorre un canal a lo largo del eje longitudinal del elemento de membrana o el elemento de filtración. Particularmente, la membrana de orificios múltiples comprende al menos un sustrato que forma los canales y al menos una capa activa dispuesta en los canales que forman los capilares. El embebido de los capilares en un sustrato permite formar una membrana de orificios múltiples, que son considerablemente más fáciles de montar y más estables mecánicamente que las membranas basadas en fibras huecas individuales. Como resultado de la estabilidad mecánica, la membrana de orificios múltiples es particularmente adecuada para limpieza mediante lavado a contracorriente, donde la dirección de filtración se invierte de un modo tal que se desprenda una posible capa de obstrucción formada en los canales y se pueda retirar. En combinación con las disposiciones del tubo de recogida de permeato que conducen a una distribución de presión regular en el elemento de membrana, además aumentan el rendimiento y la estabilidad globales del elemento de filtración.

20 A diferencia de los diseños con un tubo de descarga central y membranas de orificio individual, la distribución de las membranas de orificios múltiples es ventajosa en términos de producir menor pérdida de presión en los modos operacionales tanto de filtración como de lavado a contracorriente. Tales diseños aumentan además la estabilidad de los capilares al igualar el flujo o la distribución de presión a través del elemento de membrana. De ese modo, tales diseños evitan efectos adversos en la distribución de presión entre los capilares del elemento de membrana. Para los diseños con un tubo de recogida de permeato central, el permeato fluye en modo de filtración desde los capilares exteriores de la membrana a los capilares interiores y tiene que pasar por una sección transversal decreciente. En el modo de lavado a contracorriente el efecto se invierte en ese sentido, dado que el volumen de flujo disminuye hacia los capilares exteriores y de ese modo también disminuye el efecto de limpieza hacia el exterior. De hecho, el flujo y la distribución de presión irregulares en el elemento de membrana conduce a que los capilares exteriores tengan un mayor flujo en modo de filtración y por lo tanto acumulen una capa más obstruida que los capilares interiores. Sin embargo, en el modo de lavado a contracorriente, esto se invierte en la dirección opuesta, con un mayor efecto de limpieza para los capilares interiores, mientras que los exteriores exhiben una mayor acumulación. De ese modo, la combinación del tubo recogida de permeato en la parte exterior del elemento de filtración y el uso de la membrana de orificios múltiples conduce de forma sinérgica a una mayor estabilidad a largo plazo del elemento de filtración.

Otro aspecto de la invención son módulos de membrana que comprenden membranas o elementos de membrana de acuerdo con la invención.

25 En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención comprenden un elemento de filtración que está dispuesto en un alojamiento de módulo. El agua de partida se filtra al menos parcialmente a través del elemento de filtración y se recoge el permeato del interior del módulo de filtración y se retira del módulo de filtración a través de un puerto de salida. En una realización, el filtrado (también denominado "permeato") se recoge del interior del modo de filtración en un tubo de recogida de permeato. Normalmente, el alojamiento del elemento, opcionalmente el tubo de recogida de permeato y la disposición de membrana se fijan en cada extremo en soportes de membrana que comprenden una resina, preferentemente una resina epoxi, en la que están embebidos el alojamiento del elemento de filtración, las membranas, preferentemente membranas de orificios múltiples, y opcionalmente el tubo de recogida de filtrado.

30 En una realización, los módulos de membrana, por ejemplo, pueden tener forma cilíndrica, en la que la sección transversal puede tener cualquier forma tal como redonda, ovalada, triangular, cuadrada o alguna forma poligonal. Es preferente una forma redonda, que conduce a un flujo y una distribución de presión más irregulares en el elemento de membrana y evitar la recogida del material filtrado en ciertas áreas tales como esquinas para, por

ejemplo, las formas cuadradas o triangulares.

5 En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención tienen una configuración interior-exterior ("alimentación interior") fluyendo el filtrado desde el interior de una membrana de fibra hueca u orificios múltiples al exterior. En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con invención tienen una configuración de filtración exterior-interior ("alimentación exterior").

En una realización preferente, las membranas, los elementos de filtración, los módulos de filtración y los sistemas de filtración de acuerdo con la invención se configuran de un modo tal que se puedan someter a operaciones de lavado a contracorriente, en las que los filtrados se lavan abundantemente a través de membranas en dirección opuesta al modo de filtración.

10 En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con invención están encerrados. En otra realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención están sumergidos en el fluido que se va a someter a filtración.

En una realización, las membranas, los elementos de filtración, los módulos de filtración y los sistemas de filtración de acuerdo con la invención se usan en biorreactores de membrana.

15 En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención tienen una configuración de callejón sin salida y/o se pueden operar en un modo de callejón sin salida.

En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención tienen una configuración de flujo transversal y/o se pueden operar en un modo de flujo transversal.

20 En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención tienen una configuración de flujo directo y/o se pueden operar en un modo de flujo directo.

En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención tienen una configuración que permite que el módulo se lave y se limpie con aire.

25 En una realización, los módulos de filtración incluyen un alojamiento de módulo, en el que se dispone al menos un elemento de filtración como se ha descrito anteriormente en el alojamiento del módulo. De ese modo, el elemento de filtración se dispone vertical u horizontalmente. El alojamiento del módulo se fabrica, por ejemplo, con plástico reforzado con fibra (FRP) o acero inoxidable.

30 En una realización, el al menos un elemento de filtración se dispone en el alojamiento del módulo de un modo tal que se superpongan el eje central longitudinal del elemento de filtración y el eje central longitudinal del alojamiento. Preferentemente, el elemento de filtración está encerrado por el alojamiento del módulo, de un modo tal que se forme una separación anular entre el alojamiento del módulo y el alojamiento del elemento. La separación anular entre el alojamiento del elemento y el alojamiento del módulo en operación permite una distribución de presión regular en dirección axial a lo largo del módulo de filtración.

35 En otra realización, el elemento de filtración se dispone de un modo tal que se sitúe el al menos un tubo de recogida de permeato básicamente en la parte superior del módulo de filtración o el elemento de filtración. En este contexto, básicamente en la parte superior incluye cualquier posición en la parte exterior del elemento de membrana que descansa a  $\pm 45^\circ$ , preferentemente a  $\pm 10^\circ$ , de forma particularmente preferente a  $\pm 5^\circ$  de un eje central vertical en un plano transversal del elemento de filtración. Además, el eje central vertical en un plano transversal es perpendicular al eje central horizontal en el plano transversal y al eje central longitudinal que se extiende a lo largo del eje mayor del elemento de filtración. Mediante la disposición del tubo de recogida de permeato de este modo, se puede recoger el aire que reside en el módulo o sistema de filtración antes de la puesta en marcha en el tubo de recogida de permeato, que a continuación se puede purgar fácilmente tras la puesta en marcha mediante el inicio de la operación de filtración. En particular, se pueden desplazar pequeñas bolsas de aire mediante el permeato, que se alimenta al módulo o sistema de filtración en la puesta en marcha. Mediante la liberación del aire del módulo o sistema de filtración, aumenta el área activa del elemento de membrana, aumentando de ese modo el efecto de filtración. 40 Además, disminuye el riesgo de obstrucción debido a las pequeñas bolsas de aire atrapadas. De forma adicionalmente preferente, el módulo de filtración se monta horizontalmente con el fin de orientar el tubo de recogida de permeato de forma acorde.

50 En otra realización, elemento de filtración se dispone de un modo tal que se dispongan al menos dos tubos de recogida de permeato opuestos entre sí en la parte exterior del elemento de filtración. En esta realización, el módulo de filtración se puede orientar de un modo tal que se disponga uno de los tubos de recogida de permeato básicamente en la parte superior del elemento de filtración, mientras que el otro tubo se dispone básicamente en la parte inferior del elemento de filtración. De esta forma, se puede conseguir la ventilación a través del tubo superior, mientras que el tubo inferior permite un mayor volumen de producción a presión constante. Además, los tubos de recogida de permeato pueden tener menores dimensiones en comparación con las demás configuraciones proporcionando que se llene más espacio con el elemento de membrana y aumentando de ese modo la capacidad de filtración. 55

En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención pueden tener una configuración como se desvela en el documento de Patente WO 2010/121628, S. 3, Z. 25 a la página 9, línea 5 y como se muestra

especialmente en la Figura 2 y la Figura 3 del documento de Patente WO 2010/121628.

En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención pueden tener una configuración como se desvela en el documento de Patente EP 937 492, [0003] a [0020].

5 En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención son módulos de membrana de filtración capilar que comprenden un alojamiento de filtro provisto con un puerto de entrada, un puerto de salida y un compartimento de membrana que acomoda un haz de membranas de acuerdo con la invención, estando dichas membranas encerradas en ambos extremos del módulo de membrana en soportes de membrana y proporcionándose dicho compartimento de membrana con conductos de descarga acoplados al puerto de salida para el transporte de permeato. En una realización, dichos conductos de descarga comprenden al menos una lámina de descarga provista en el compartimento de membrana que se extiende básicamente en la dirección longitudinal de las membranas de filtración. Otro aspecto de la invención son sistemas de filtración que comprenden los módulos de membrana de acuerdo con la invención. La conexión de múltiples módulos de filtración aumenta normalmente la capacidad del sistema de filtración. Preferentemente, los módulos de filtración y los elementos de filtración incluidos se montan horizontalmente y se usan adaptadores para conectar los módulos de filtración de forma acorde.

15 En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con invención comprenden conjuntos de módulos en paralelo. En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden conjuntos de módulos en posición horizontal. En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden conjuntos de módulos en posición vertical.

20 En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden un vaso de recogida de filtrado (tal como un tanque, recipiente).

En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención usan el filtrado recogido en un tanque de recogida de filtrado para el lavado a contracorriente de los módulos de filtración.

En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención usan el filtrado de uno o más módulos de filtración para lavar a contracorriente otro módulo de filtración.

25 En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden un tubo de recogida de filtrado.

En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden un tubo de recogida de filtrado al que se puede aplicar aire presurizado para aplicar un lavado a contracorriente de gran intensidad.

30 En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención tienen una configuración como se desvela en el documento de Patente EP 1 743 690, de la columna 2, línea 37 a la columna 8, línea 14 y de la Figura 1 a la Figura 11 del documento de Patente EP 1 743 690; el documento de Patente EP 2 008 704, de la columna 2, línea 30 a la columna 5, línea 36 y de la Figura 1 a la Figura 4; el documento de Patente EP 2 158 958, de la columna 3, línea 1 a la columna 6, línea 36 y la Figura 1.

35 En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden más de un módulo de filtración dispuesto verticalmente en una fila, sobre ambos de cuyos lados se dispone un tubo de entrada de flujo para que se filtre el fluido y que abre hacia afuera tubos de recogida asignados individualmente que recorren longitudinalmente la fila, mediante lo cual cada módulo de filtración tiene para el filtrado al menos un puerto de salida que vacía el tubo de recogida de filtrado, mediante lo cual recorriendo a lo largo los lados de cada fila de módulos de filtración se encuentra un tubo de recogida que tiene tubos de ramificación asignados a cada tubo en cada lado del módulo de filtración a través de los que el módulo de filtración asignado es directamente conectable, en la que el tubo de recogida de filtrado corre por encima y paralelo a los dos tubos de recogida adyacentes superiores.

40 En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden un tubo de recogida de filtrado que está conectado a cada uno de los módulos de filtración del respectivo sistema de filtración y que está diseñado como un depósito para lavado a contracorriente del sistema de filtración, en la que el sistema de filtración está configurado de un modo tal que en el modo de lavado a contracorriente se aplique aire presurizado al tubo de recogida de filtrado para empujar el agua del permeato desde el tubo de recogida de permeato a través de los módulos de membrana en dirección inversa.

45 En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden una pluralidad de filas de módulos dispuestas en paralelo con un bastidor de módulos y suministrable con agua de partida a través de puertos de suministro/drenaje y cada extremo se orienta a través de líneas de suministro/drenaje asociadas respectivamente e incluyendo cada una un puerto de drenaje en una pared lateral para el filtrado, a las que se conecta una línea de recogida de filtrado para drenar el filtrado, en la que se proporcionan medios de válvula para controlar al menos un modo de filtración y lavado a contracorriente, en la que, en el modo de lavado a contracorriente, la válvula de control lateral de suministro de la primera línea de suministro/drenaje que aporta agua de partida de una fila de módulos está cerrada, pero una válvula de control lateral de drenaje asociada de la otra línea de suministro/drenaje de una fila de módulos que sirve para drenar el agua de lavado a contracorriente está abierta, mientras que las restantes filas de módulos están abiertas, para asegurar el lavado a contracorriente de una fila de módulos del bastidor de módulos mediante el filtrado producido simultáneamente mediante las otras filas de módulos.

50 En lo sucesivo en el presente documento, cuando se hace referencia al uso de "membranas" para ciertas aplicaciones, esto incluirá el uso de las membranas así como los elementos de filtración, los módulos de filtración y

60

los sistemas de filtración que comprenden tales membranas y/o módulos de filtración.

En una realización preferente, las membranas de acuerdo con la invención se usan para el tratamiento de agua de mar o agua salobre.

5 En una realización preferente de la invención, las membranas de acuerdo con la invención, particularmente las membranas de RO, FO o NF se usan para la desalinización de agua de mar o agua salobre.

10 Las membranas de acuerdo con la invención, particularmente las membranas de RO, FO o NF se usan para la desalinización de agua con un contenido de sal particularmente elevado, por ejemplo, de un 3 a un 8 % en peso. Por ejemplo, las membranas de acuerdo con la invención son adecuadas para la desalación de agua de minería y producción de petróleo/gas y procedimientos de fracturación, para obtener un mayor rendimiento en estas aplicaciones.

También se pueden usar diferentes tipos de membrana de acuerdo con la invención conjuntamente en sistemas híbridos que combinan, por ejemplo, membranas de RO y FO, membranas de RO y UF, membranas de RO y NF, membranas de RO y NF y UF, membranas de NF y UF.

15 En otra realización preferente, las membranas de acuerdo con la invención, particularmente las membranas de NF, UF o MF se usan en una etapa de tratamiento de agua anterior a la desalinización de agua de mar o agua salobre.

En otra realización preferente, las membranas de acuerdo con la invención, particularmente las membranas de NF, UF o MF se usan para el tratamiento de aguas residuales industriales o municipales.

20 Las membranas de acuerdo con la invención, particularmente las membranas de RO y/o FO se pueden usar para el procesamiento de alimentos, por ejemplo para la concentración, desalación o deshidratación de líquidos alimentarios (tales como zumos de fruta), para la producción de polvos de proteínas de suero y para la concentración de leche, el permeato de UF de la fabricación de polvo de suero, que contiene lactosa, se puede concentrar mediante RO, procesamiento de vino, provisión de agua para lavado de automóviles, fabricación de jarabe de arce, durante la producción electroquímica de hidrógeno para prevenir la formación de minerales en la superficie del electrodo, para suministrar agua a acuarios de arrecife.

25 Las membranas de acuerdo con la invención, particularmente las membranas de UF, se pueden usar en aplicaciones médicas tales como diálisis y otros tratamientos de la sangre, procesamiento de alimentos, concentración para fabricar queso, procesamiento de proteínas, desalación e intercambio de disolvente de proteínas, fraccionamiento de proteínas, clarificación de zumo de fruta, recuperación de vacunas y antibióticos del caldo de fermentación, purificación de agua de calidad de laboratorio, desinfección de agua potable (incluyendo retirada del virus), retirada de sustancias endocrinas y plaguicidas en combinación con pretratamiento con carbón activado suspendido.

Las membranas de acuerdo con la invención, particularmente las membranas de RO, FO, NF se pueden usar para la rehabilitación de minas, recuperación de catalizadores homogéneos, procedimientos de reacción de desalación.

35 Las membranas de acuerdo con la invención, particularmente las membranas de NF, se pueden usar para separar iones divalentes o iones metálicos pesados y/o radiactivos, por ejemplo en aplicaciones de minería, recuperación de catalizadores homogéneos, procedimientos de reacción de desalación.

## Ejemplos

Abreviaturas:

40 DCDPS 4,4'-Diclorodifenilsulfona  
DHDPS 4,4'-Dihidroxidifenilsulfona  
NMP N-metilpirrolidona  
DMAc Dimetilacetamida  
PWP Permeación con agua pura  
MWCO Corte de peso molecular

45 La viscosidad de los copolímeros se midió como una solución al 1 % en peso del copolímero en NMP a 25 °C de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1.

50 Los copolímeros se aislaron de su solución por precipitación de las soluciones de los copolímeros en agua a temperatura ambiente (altura del reactor de pulverización de 0,5 m, flujo: 2,5 l/h). Las perlas obtenidas de ese modo se extrajeron a continuación con agua a 85 °C durante 20 horas (flujo de agua de 160 l/h). A continuación, las perlas se secaron hasta un contenido de agua de menos de un 0,1 % en peso.

La distribución de peso molecular y el peso molecular promedio de los copolímeros se determinaron mediante mediciones de GPC en DMAc.

Las mediciones de GPC se realizaron usando dimetilacetamida/LiBr al 0,5 % el peso como eluyente. La

5 concentración de la solución de polímero fue de 4 mg/ml. Después de la filtración (tamaño de poro de 0,2 µm), se inyectaron 100 µl de esta solución en el sistema de GPC. Para la separación, se usaron 4 columnas diferentes (calentadas a 80 °C) (precolumna GRAM, GRAM 30A, GRAM 1000A, GRAM 1000A, material de separación: copolímeros de poliéster). El sistema se operó con un caudal de 1 ml/min. Se usó como sistema de detección un equipo DRI Agilent 1100.

La calibración se realizó con patrones de PMMA con pesos moleculares (Mn) de 800 a 1820000 g/mol.

Los pesos moleculares de los polímeros obtenidos se determinaron por comparación de la viscosidad obtenida de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 como una solución al 1 % en peso en NMP.

10 El contenido de óxido de polialquileño en el copolímero en bloque se determinó usando RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>. La intensidad de señal de las señales de resonancia para los átomos de H de los grupos polialquileño se comparó con la intensidad de señal de las señales de resonancia para los átomos de H de los grupos aromáticos comprendidos en los bloques de poliarileno éter. Esta comparación proporciona la proporción de óxido de polialquileño con respecto a poliarileno éter que se puede usar para calcular el contenido de óxido de polialquileño en el copolímero en peso.

15 La temperatura de transición vítrea de los productos se determinó mediante análisis por DSC. Todas las mediciones de DSC se realizaron usando un equipo DSC 2000 de TA Instruments con una velocidad de calentamiento de 20 K/min. Se colocaron aproximadamente 5 mg de material en un vaso de aluminio y se selló. En el primer proceso, las muestras se calentaron a 250 °C, se enfriaron rápidamente a -100 °C y a continuación en el segundo proceso se calentaron a 250 °C. Los valores de T<sub>g</sub> dados se determinaron en el segundo proceso.

20 Los resultados de todas las mediciones se dan en la tabla 1.

Preparación de los copolímeros:

#### Ejemplo Comparativo 1: copolímero de PESU-PEO

25 En un reactor de vidrio de 4 litros equipado con un termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa de Dean-Stark, se suspendieron 574,16 g de DCDPS, 490,33 g de DHDPS, 80 g de α-metil,ω-hidroxi-poli(etilenglicol) con una masa molecular promedio en número Mn de 2000 g/mol y 290,24 g de carbonato potásico con un tamaño de partícula promedio en volumen de 32,4 µm en 1053 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

La mezcla se calentó a 190 °C en una hora. En lo sucesivo, se ha de entender que el tiempo de reacción es el tiempo durante el que la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

30 El agua que se formó en la reacción se retiró de forma continua por destilación. El nivel de disolvente en el interior del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de NMP adicional.

Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo mediante la adición de 1947 ml de NMP con una temperatura de 23 °C.

Se hizo burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante una hora con un caudal de 20 l/h y se dejó que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente. El cloruro potásico formado en la reacción se retiró por filtración.

#### 35 Ejemplo Comparativo 2: copolímero de PESU-PEO

En un reactor de vidrio de 4 litros equipado con un termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa de Dean-Stark, se suspendieron 574,16 g de DCDPS, 487,83 g de DHDPS, 100 g de α-metil,ω-hidroxi-poli(etilenglicol) con una masa molecular promedio en número Mn de 2000 g/mol y 290,24 g de carbonato potásico con un tamaño de partícula promedio en volumen de 32,4 µm en 1053 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

40 La mezcla se calentó a 190 °C en una hora. En lo sucesivo, se ha de entender que el tiempo de reacción es el tiempo durante el que la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

El agua que se formó en la reacción se retiró de forma continua por destilación. El nivel de disolvente en el interior del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de NMP adicional.

45 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo mediante la adición de 1947 ml de NMP con una temperatura de 23 °C.

Se hizo burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante una hora con un caudal de 20 l/h y se dejó que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente. El cloruro potásico formado en la reacción se retiró por filtración.

#### Ejemplo Comparativo 3: copolímero de PESU-PEO

50 En un reactor de vidrio de 4 litros equipado con un termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa de Dean-Stark, se suspendieron 574,16 g de DCDPS, 487,83 g de DHDPS, 210 g de α-metil,ω-hidroxi-poli(etilenglicol) con una masa molecular promedio en número Mn de 4200 g/mol y 290,24 g de carbonato potásico con un tamaño de partícula promedio en volumen de 32,4 µm en 1053 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

La mezcla se calentó a 190 °C en una hora. En lo sucesivo, se ha de entender que el tiempo de reacción es el tiempo durante el que la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

55 El agua que se formó en la reacción se retiró de forma continua por destilación. El nivel de disolvente en el interior del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de NMP adicional.

Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo mediante la adición de 1947 ml de NMP con una temperatura de 23 °C.

Se hizo burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante una hora con un caudal de 20 l/h y se dejó que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente. El cloruro potásico formado en la reacción se retiró por filtración.

#### 5 Ejemplo Comparativo 4: copolímero de PESU-PEO

En un reactor de vidrio de 4 litros equipado con un termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa de Dean-Stark, se suspendieron 574,16 g de DCDPS, 487,83 g de DHDPS, 220 g de  $\alpha$ -estearil, $\omega$ -hidroxi-poli(etilenglicol) con una masa molecular promedio en número Mn de 4400 g/mol y 290,24 g de carbonato potásico con un tamaño de partícula promedio en volumen de 32,4  $\mu$ m en 1053 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

10 La mezcla se calentó a 190 °C en una hora. En lo sucesivo, se ha de entender que el tiempo de reacción es el tiempo durante el que la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

El agua que se formó en la reacción se retiró de forma continua por destilación. El nivel de disolvente en el interior del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de NMP adicional.

15 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo mediante la adición de 1947 ml de NMP con una temperatura de 23 °C.

Se hizo burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante una hora con un caudal de 20

l/h y se dejó que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente. El cloruro potásico formado en la reacción se retiró por filtración.

#### Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención): copolímero de PESU-PEO

20 En un reactor de vidrio de 4 litros equipado con un termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa de Dean-Stark, se suspendieron 574,16 g de DCDPS, 492,83 g de DHDPS, 93 g de  $\alpha$ -alquil  $C_{16}/C_{18}$ , $\omega$ -hidroxi-poli(etilenglicol) con una proporción molar de restos de  $C_{16}/C_{18}$  de 55:45 y con una masa molecular promedio en número Mn de 3100 g/mol y 290,24 g de carbonato potásico con un tamaño de partícula promedio en volumen de 32,4  $\mu$ m en 1053 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

25 La mezcla se calentó a 190 °C en una hora. En lo sucesivo, se ha de entender que el tiempo de reacción es el tiempo durante el que la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

El agua que se formó en la reacción se retiró de forma continua por destilación. El nivel de disolvente en el interior del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de NMP adicional.

30 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo mediante la adición de 1947 ml de NMP con una temperatura de 23 °C.

Se hizo burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante una hora con un caudal de 20 l/h y se dejó que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente. El cloruro potásico formado en la reacción se retiró por filtración.

#### Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención): copolímero de PESU-PEO

35 En un reactor de vidrio de 4 litros equipado con un termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa de Dean-Stark, se suspendieron 574,16 g de DCDPS, 485,33 g de DHDPS, 186 g de  $\alpha$ -alquil  $C_{16}/C_{18}$ , $\omega$ -hidroxi-poli(etilenglicol) con una proporción molar de restos de  $C_{16}/C_{18}$  de 55:45 y con una masa molecular promedio en número Mn de 3100 g/mol y 290,24 g de carbonato potásico con un tamaño de partícula promedio en volumen de 32,4  $\mu$ m en 1053 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

40 La mezcla se calentó a 190 °C en una hora. En lo sucesivo, se ha de entender que el tiempo de reacción es el tiempo durante el que la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

El agua que se formó en la reacción se retiró de forma continua por destilación. El nivel de disolvente en el interior del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de NMP adicional.

45 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo mediante la adición de 1947 ml de NMP con una temperatura de 23 °C.

Se hizo burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante una hora con un caudal de 20 l/h y se dejó que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente. El cloruro potásico formado en la reacción se retiró por filtración.

#### Ejemplo Comparativo 7: copolímero de PESU-PEO

50 En un reactor de vidrio de 4 litros equipado con un termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa de Dean-Stark, se suspendieron 574,16 g de DCDPS, 475,32 g de DHDPS, 205 g de poli(etilenglicol) con una masa molecular promedio en número Mn de 2050 g/mol y 290,24 g de carbonato potásico con un tamaño de partícula promedio en volumen de 32,4  $\mu$ m en 1053 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

La mezcla se calentó a 190 °C en una hora. En lo sucesivo, se ha de entender que el tiempo de reacción es el tiempo durante el que la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

55 El agua que se formó en la reacción se retiró de forma continua por destilación. El nivel de disolvente en el interior del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de NMP adicional.

Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo mediante la adición de 1947 ml de NMP con una temperatura de 23 °C.

Se hizo burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante una hora con un caudal de 20 l/h y se dejó que la mezcla

se enfriara a temperatura ambiente. El cloruro potásico formado en la reacción se retiró por filtración.

**Tabla 1: Datos analíticos de los copolímeros preparados en los experimentos 1 a 7**

	1	2	3	4	5	6	7
Número de viscosidad [ml/g]	62,1	57,4	56,4	57,9	78	64,7	75,4
Contenido de óxido de polialquileno (% en peso)	8,0	9,7	18,9	19,1	8,5	15,7	18,2
Mw/Mn	2,9	3,2	3,4	3,4	3,2	3,2	2,9
Tg[°C]	174	165	120	119	194	156	122

5 Los copolímeros de acuerdo con la invención mostraron mayores temperaturas de transición vítrea que las de los conocidos en la técnica.

#### Preparación de membranas

##### **Ejemplo M1: Preparación de membranas de lámina plana de PESU (membrana de referencia M1)**

10 En un matraz de tres bocas equipado con un agitador magnético se añadieron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g de polietersulfona (PESU, Ultrason® E 6020P). La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución viscosa trasparente homogénea. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después de eso, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se fundió en una placa de vidrio con una cuchilla de fundición (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina de revestimiento Erichsen que operaba a una velocidad de 5 mm/min. Se dejó que la película de membrana reposara durante 30 segundos antes de la inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

15 Después de que la membrana se desprendiera de la placa de vidrio, la membrana se transfirió cuidadosamente a un baño de agua durante 12 h. Después, la membrana se transfirió a un baño que contenía 2000 ppm de NaOCl a 50 °C durante 4,5 h para retirar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y a continuación una vez con una solución al 0,5 % en peso de bisulfito sódico para retirar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta que se inició la caracterización.

20 Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características microestructurales de las membranas de UF que tenía unas dimensiones de al menos 10 x 15 de tamaño. La membrana comprendía una capa superior de piel delgada (1-3 micrómetros) y una capa porosa inferior (grosor: 100-150 micrómetros).

##### **Ejemplo M2: Membranas de lámina plana en base a copolímeros**

25 En un matraz de tres bocas equipado con un agitador magnético se añadieron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g del copolímero en bloque obtenido en el ejemplo 5. La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución viscosa trasparente homogénea. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después de eso, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se fundió en una placa de vidrio con una cuchilla de fundición (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina de revestimiento Erichsen que operaba a una velocidad de 5 mm/min. Se dejó que la película de membrana reposara durante 30 segundos antes de la inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos. Después de que la membrana se desprendiera de la placa de vidrio, la membrana se transfirió cuidadosamente a un baño de agua durante 12 h. Después, la membrana se transfirió a un baño que contenía 2000 ppm de NaOCl a 50 °C durante 4,5 h para retirar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y a continuación una vez con una solución al 0,5 % en peso de bisulfito sódico para retirar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta que se inició la caracterización.

35

Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características microestructurales de las membranas de UF que tenía unas dimensiones de al menos 10 x 15 de tamaño. La membrana comprendía una capa superior de piel delgada (1-3 micrómetros) y una capa porosa inferior (grosor: 100-150 micrómetros).

##### **Ejemplo M3: Membranas de lámina plana en base a copolímeros**

40 En un matraz de tres bocas equipado con un agitador magnético se añadieron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g del copolímero en bloque obtenido en el ejemplo 6. La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución viscosa trasparente homogénea. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después de eso, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se fundió en una placa de vidrio con una cuchilla de fundición (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina de revestimiento Erichsen que operaba a una velocidad de 5 mm/min. Se dejó que la película de membrana reposara durante 30 segundos antes de la inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos. Después de que la membrana se desprendiera de la placa de vidrio, la membrana se transfirió cuidadosamente a un baño de agua durante 12 h. Después, la membrana se transfirió a un baño que contenía

45

2000 ppm de NaOCl a 50 °C durante 4,5 h para retirar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y a continuación una vez con una solución al 0,5 % en peso de bisulfito sódico para retirar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta que se inició la caracterización.

- 5 Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características microestructurales de las membranas de UF que tenía unas dimensiones de al menos 10 x 15 de tamaño. La membrana comprendía una capa superior de piel delgada (1-3 micrómetros) y una capa porosa inferior (grosor: 100-150 micrómetros).

**Caracterización de la membrana:**

- 10 Usando una celda de presión con un diámetro de 60 mm, se sometió a ensayo la permeación de agua pura de las membranas usando agua ultrapura (agua exenta de sal, filtrada además con un sistema de UF de Millipore). En un ensayo posterior, se filtró una solución de diferentes patrones de PEG a una presión de 0,15 bar. Mediante la medición por GPC de la alimentación y el permeato, se determinó el corte de peso molecular. Los datos obtenidos se resumen en la tabla 2.

**Tabla 2: Caracterización de las membranas obtenidas en los ejemplos M1 a M3**

Muestra	M1 (referencia)	M2	M3
PWP [l/m <sup>2</sup> *h*bar]	460	720	850
MWCO [kg/mol]	90	89	92

- 15 Las membranas que comprenden los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención muestran una mayor permeabilidad de agua con un rendimiento de separación comparable o ligeramente mejorado que la membrana referencia.

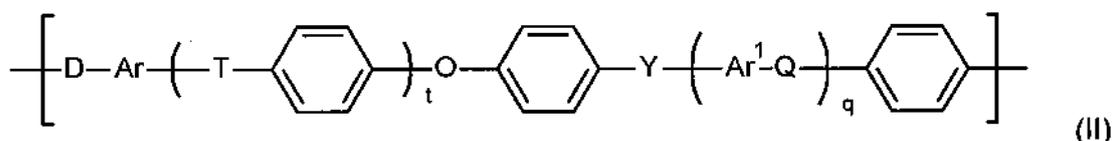
## REIVINDICACIONES

1. Copolímero en bloque que comprende bloques de poliarileno éter y bloques de óxido de polialquileno, en el que dicho copolímero en bloque comprende al menos dos bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con diferentes grupos cobertores de extremos.
- 5 2. Copolímero en bloque de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichos grupos cobertores de extremos son grupos alquilo.
3. Copolímero en bloque de acuerdo con la reivindicación al menos una de las reivindicaciones previas, en el que dicho copolímero en bloque comprende al menos dos bloques de óxido de polialquileno que están cubiertos en los extremos con grupos alquilo diferentes y que por lo demás son idénticos.
- 10 4. Copolímero en bloque que comprende bloques de poliarileno éter y bloques de óxido de polialquileno, en el que dicho copolímero en bloque comprende al menos dos bloques diferentes de óxido de polialquileno de fórmula general



en la que

- 15 x es un número índice y tiene un valor idéntico en cada bloque de polialquileno que comprende el mismo resto  $R^A$ ,  
 $R^{xA}$  representa un resto alifático o aromático,  
 $R^B$  representa hidrógeno o un resto alifático o aromático,  
k es un número de 1 a 500,
- 20 en el que dichos al menos dos bloques diferentes de óxido de polialquileno difieren al menos con respecto a  $R^{xA}$ , y en el que dicho bloque de óxido de polialquileno está unido covalentemente al resto de dicho copolímero en bloque.
5. Copolímero en bloque de acuerdo con la reivindicación 4, en el que  $R^B$  es H.
- 25 6. Copolímero en bloque de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones previas, en el que  $R^{1A}$  es alquilo  $C_{16}$  y  $R^{2A}$  es alquilo  $C_{18}$ .
7. Copolímero en bloque de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones previas, en el que dicho copolímero en bloque comprende al menos dos conjuntos de bloques de polialquileno que están presentes cada uno en una cantidad de al menos un 5 % en moles con respecto a la cantidad molar de todos los bloques de óxido de polialquileno presentes en el copolímero en bloque, en el que un conjunto de bloques de polialquileno comprende
- 30 todos los bloques de óxido de polialquileno presentes en un copolímero en bloque que están cubiertos en los extremos con el mismo grupo cobertor de extremos.
8. Copolímero en bloque de acuerdo con la reivindicación al menos una de las reivindicaciones previas, en el que dichos bloques de poliarileno éter corresponden con la fórmula II

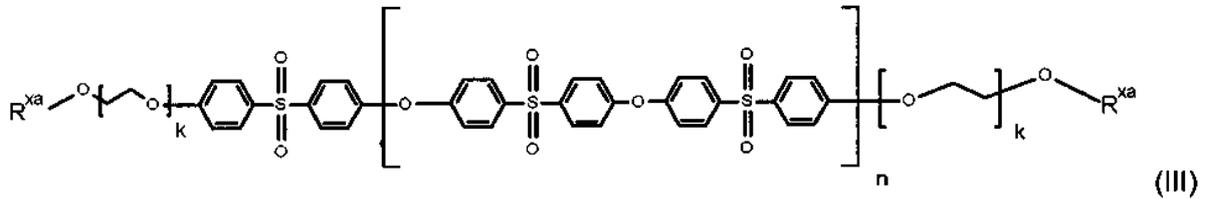


35 con las siguientes definiciones:

- t, q: cada uno independientemente 0, 1, 2 o 3,  
Q, T, Y: cada uno independientemente un enlace químico o un grupo seleccionado entre -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, S=O, C=O, -N=N-, -CR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>- en la que R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, en la que al menos uno de Q, T e Y no es -O-, y al menos uno de Q, T e Y es -SO<sub>2</sub>-, y
- 40 Ar, Ar<sup>1</sup>: cada uno independientemente un grupo arileno que tiene de 6 a 18 átomos de carbono,  
D: un enlace químico o -O-.

9. Copolímero en bloque de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones previas, en el que dicho poliarileno éter es una polisulfona, polietersulfona o polifenilensulfona.
- 45 10. Copolímero en bloque de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones previas, en el que dicho copolímero en bloque comprende moléculas de polímero individuales de estructura general AB o ABA, siendo A un bloque de óxido de polialquileno y siendo B un bloque de poliarileno éter.

11. Copolímero en bloque de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones previas que comprende al menos dos conjuntos diferentes de moléculas de polímero individuales de acuerdo con la fórmula III



en la que

- 5 x es un número índice y tiene un valor idéntico en cada bloque de polialquilenos que comprende el mismo resto  $R^A$ ,  
 $R^{xA}$  representa un resto alifático o aromático,  
 k es un número de 1 a 500,  
 n es un número de 4 a 150,  
 10 y en el que dichos al menos dos conjuntos diferentes de moléculas de polímero individuales difieren al menos con respecto a  $R^{xA}$ .
12. Procedimiento para fabricar copolímeros en bloque de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones previas, en el que se hacen reaccionar compuestos de bishalógeno aromáticos y bifenoles aromáticos o sales de los mismos en presencia de al menos una base adecuada y en presencia de al menos dos conjuntos de óxidos de polialquilenos.
- 15 13. Uso de los copolímeros en bloque de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 en membranas.
14. Uso de los copolímeros en bloque de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 en membranas para ultrafiltración, microfiltración, ósmosis inversa, ósmosis directa, nanofiltración.
15. Uso de los copolímeros en bloque de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 en membranas para aplicaciones de tratamiento de agua, tratamiento de aguas residuales industriales o municipales, desalinización de agua de mar o salobre, diálisis, plasmólisis, procesamiento de alimentos.
- 20 16. Membrana que comprende los copolímeros en bloque de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11.
17. Membrana de acuerdo con la reivindicación 16, en la que dichas membranas comprenden dichos copolímeros en bloque en una cantidad de un 0,01 % en peso a un 100 % en peso.
- 25 18. Membrana de acuerdo con las reivindicaciones 16 a 17, en la que dicha membrana es una membrana de UF, MF, RO, FO o NF.
19. Elemento de membrana que comprende las membranas de acuerdo con las reivindicaciones 16 a 18.
20. Módulo de membrana que comprende las membranas de acuerdo con las reivindicaciones 16 a 18.
21. Sistema de filtración que comprende los módulos de membrana de acuerdo con la reivindicación 20 o los elementos de membrana que comprende la reivindicación 19.