

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 636**

51 Int. Cl.:

B01D 71/80 (2006.01)

C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2014 PCT/EP2014/061236**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14195234**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2014 E 14727490 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3003540**

54 Título: **Membranas mejoradas**

30 Prioridad:

03.06.2013 EP 13170235

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

17.10.2019

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 y
JANSSEN, NICOLE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

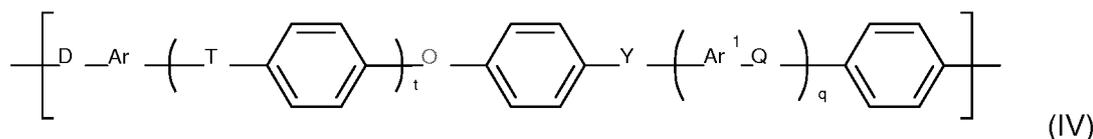
ES 2 727 636 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Membranas mejoradas

- 5 La presente invención se refiere a membranas que comprenden un copolímero en bloque que comprende bloques de éter de poliarileno y bloques de poli(óxido de alquileno), en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden al menos un segmento de poli(óxido de etileno) y al menos un segmento de al menos un poli(óxido de alquileno) que es diferente del poli(óxido de etileno).
- 10 La invención se refiere además a novedosos copolímeros en bloque que comprenden bloques de éter de poliarileno y bloques de poli(óxido de alquileno), en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden al menos un segmento de óxido de poli(óxido de etileno), y al menos un segmento de al menos un poli(óxido de alquileno) que es diferente del poli(óxido de etileno) y se obtiene por ejemplo mediante polimerización de óxido de propileno, óxido de butileno o tetrahidrofurano, o las mezclas de las mismas.
- La presente invención se refiere además a procesos para la fabricación de dichas membranas y copolímeros en bloque.
- 15 Polietersulfonas y polisulfonas que pertenecen al grupo de los 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 polietersulfonas y las polisulfonas se usan también 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).
- 20 La preparación de las polietersulfonas y polisulfonas se efectúa normalmente mediante policondensación de bloques de construcción de monómeros adecuados en disolventes apróticos dipolares 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).
- Se describe la preparación de poliarilenoetersulfonas a partir de bishalosulfonas aromáticas adecuadas y bisfenoles aromáticos o sus sales en presencia de al menos un metal alcalino o un carbonato o bicarbonato de amonio en un disolvente aprótico, por ejemplo, en los documentos US 4.870.153, EP 113 112, EP-A 297 363 y EP-A 135 130.
- 25 Una desventaja de los éteres de poliarileno puros es su baja hidrofiliidad. Para potenciar la hidrofiliidad de los éteres de poliarileno, se han preparado copolímeros en bloque de polietersulfona (PESU) - poli(óxido de etileno) (PEO).
- La síntesis de copolímeros de éter de poliarileno-poli(óxido de alquileno) descritos en Macromolecules 29 (23) p. 7619 (1996) requiere largos tiempos de reacción.
- EP 739 925, US 5.700.902 y US 5.700.903 describen también copolímeros de éter de poliarileno y poli(óxido de alquileno).
- 30 El documento 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 terminados en un lado con un grupo alquilo.
- Los documentos US 5.798.437, Los documentos US 5.834.583, WO 97/22406 desvelan los procesos para la fabricación de copolímeros hidrófilos.
- El documento US 5.911.880 desvela membranas preparadas de polietersulfona que comprenden un aditivo anfifílico.
- 35 El documento EP 739 925 A1 desvela copolicondensados en bloque de polisulfona-poliéter.
- El documento WO97/05190 A1 desvela membranas que comprenden copolímeros en bloque que comprenden bloques de éter de poliarileno y bloque de poli(óxido de alquileno) mezclados.
- Era un objeto de la presente invención proporcionar membranas que son mecánicamente flexibles, que se humectan fácilmente con agua y que tienen una temperatura de transición vítrea muy superior.
- 40 Era otro objeto de la presente invención proporcionar copolímeros en bloque que no muestren los problemas de los copolímeros conocidos a partir de la técnica y que sean mecánicamente flexibles y que sean mecánicamente humectables con agua.
- 45 1. Este objeto se ha resuelto por membranas que comprende copolímeros en bloque que comprenden bloques de éter de poliarileno y bloques de poli(óxido de alquileno), en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden al menos un segmento de poli(óxido de etileno) y al menos un segmento de al menos un poli(óxido de alquileno) que es diferente del poli(óxido de etileno) en el que dichos bloques de éteres de poliarileno corresponden a la fórmula IV



en la que D representa un enlace químico u O, Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = SO₂ e Y = SO₂ y en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden segmentos de óxido de etileno en las posiciones terminales de dichos bloques de óxido de alquileno.

- 5 La expresión "temperatura de transición vítrea superior" debe significar la temperatura de transición vítrea más alta de un polímero.

La expresión "copolímeros en bloque" no debe, a menos que se indique otra cosa, significar una molécula de polímero individual sino la totalidad de todos los componentes en el polímero.

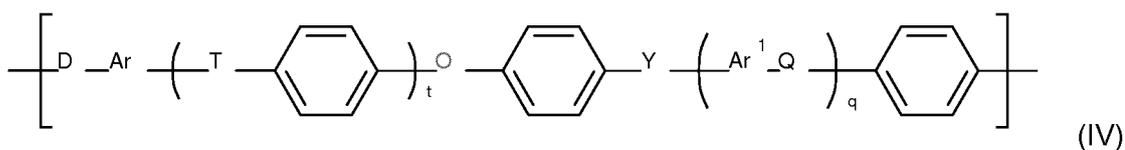
- 10 Cuando se indica en el presente documento que un copolímero en bloque o un poli(óxido de alquileno) comprende un óxido de alquileno o un tetrahidrofurano, esto debe entenderse en el sentido de que dicho poli(óxido de alquileno) comprende dicho óxido de alquileno o tetrahidrofurano en forma polimerizada, es decir, en forma de anillo abierto.

- 15 En el contexto de esta solicitud, una membrana debe entenderse como una estructura semipermeable fina capaz de separar dos fluidos o capaz de separar componentes moleculares y/o iónicos o partículas de un líquido. Una membrana actúa como una barrera selectiva, que permite a algunas partículas, sustancias o productos químicos, pasar a través de ella, aunque reteniendo otras.

Por ejemplo, las membranas de acuerdo con la invención pueden ser 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 membranas son generalmente conocidos en la técnica y se describen a continuación.

- 20 Los copolímeros en bloque adecuados útiles de acuerdo con la invención comprenden bloque de éter de poliarileno y bloques de poli(óxido de alquileno), en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden unidades de óxido de etileno y unidades de al menos un óxido de alquileno que son diferentes del óxido de etileno, cada una en forma polimerizada.

- 25 Los bloques de copolímeros de éter de poliarileno adecuados, útiles de acuerdo con la invención son conocidos como tales por los expertos en la materia y pueden formarse a partir de unidades de éteres de poliarileno de la fórmula general IV



- 30 en la que D representa un enlace químico u O, Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = SO₂ e Y = SO₂ y en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden segmentos de óxido de etileno en las posiciones terminales de dichos bloques de óxido de alquileno.

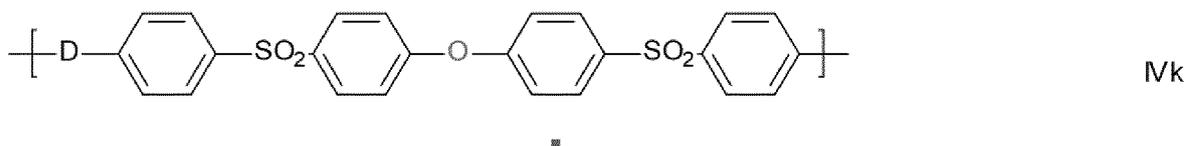
En particular, D es un átomo de oxígeno -O- cuando se une a otra unidad de éter de arileno. D es un enlace químico cuando se une a un bloque de poli(óxido de alquileno).

- 35 Los éteres de poliarileno se preparan normalmente mediante policondensación de los 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).

Se pueden proporcionar bloques de éter de poliarileno adecuados haciendo reaccionar al menos un compuesto de partida de la estructura X-Ar-Y (M1) con al menos un compuesto de partida de la estructura HO-Ar-OH (M2) en presencia de un disolvente (L) y de una base (B), donde

- 40 - Y es un átomo de halógeno,
 - X se selecciona entre átomos de halógeno y OH, preferentemente entre átomos de halógeno, especialmente F, Cl o Br, y
 - Ar es 1,4-fenileno.

Las unidades presentes en el éter de poliarileno son aquellas que comprenden unidades estructurales de repetición IVk, en las que D tiene el mismo significado que se ha definido anteriormente:



Dichos éteres de poliarileno se denominan polietersulfona (PESU).

- 5 Los bloques de éter de poliarileno adecuados tienen preferentemente un peso molecular medio M_n (promedio en número) en el intervalo de 2000 a 70000 g/mol, de forma especialmente preferente 5000 a 40000 g/mol y de forma particularmente preferente 7000 a 30000 g/mol. El peso molecular promedio de los bloques de éteres de poliarileno puede controlarse y calcularse mediante la relación de los monómeros que forman los bloques de éteres de poliarileno, como se describe por H.G. Elias en "An Introduction to Polymer Science" VCH Weinheim, 1997, página 125.
- 10 Los expertos en la materia conocen compuestos de partida adecuados y no están sometidos a ninguna restricción fundamental, con la condición de que los sustituyentes mencionados sean suficientemente reactivos en una sustitución aromática nucleófila.
- Los compuestos de partida preferidos son difuncionales. "Difuncional" significa que el número de grupos reactivos en la sustitución aromática nucleófila 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 en detalle a continuación.
- 15 Se da preferencia a los compuestos de partida monoméricos, lo que significa que la reacción se lleva a cabo preferentemente procediendo de monómeros y no procediendo de prepolímeros.
- El compuesto de partida (M1) utilizado es preferentemente una dihalodifenilsulfona. El compuesto de partida (M2) utilizado es preferentemente una dihidroxidifenilsulfona.
- 20 Los compuestos de partida adecuados (M1) son especialmente dihalodifenilsulfonas tales como 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-difluorodifenilsulfona o 4,4'-dibromodifenilsulfona, proporcionándose preferencia concreta a la 4,4'-diclorodifenilsulfona y 4,4'-difluorodifenilsulfona.
- Los compuestos preferidos (M2) son, por consiguiente, aquellos que tienen dos grupos de hidroxilo fenólico.
- Los grupos OH fenólicos se hacen reaccionar preferentemente en presencia de una base a fin de aumentar la reactividad hacia los sustituyentes de halógeno del compuesto de partida (M1).
- 25 Es preferible, proceder a partir del compuesto de dihidroxilo aromático anteriormente mencionado (M2), mediante la adición de una base (B), para preparar sus sales de dipotasio o disodio y para hacerla reaccionar con el compuesto de partida (M1).
- Se prefiere concretamente dihidroxidifenilsulfona como compuesto de partida (M2).
- 30 Sin embargo, también es posible usar compuestos trifuncionales. En este caso, las estructuras ramificadas son el resultado. Si se usa un compuesto de partida trifuncional (M2), se da preferencia a 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)etano.
- Las relaciones que se van a usar derivan en principio de la estequiometría de la reacción de policondensación que procede con la eliminación teórica del cloruro de hidrógeno, y se establecen por la persona experta en la materia de una manera conocida.
- 35 En una realización preferida, la relación de los grupos finales de halógeno a los grupos finales fenólicos se ajusta mediante el establecimiento controlado de un exceso del compuesto de partida de dihalógeno (M1) en relación a un compuesto difuncional (M2) como compuesto de partida y poli(óxido de alquileo).
- Más preferentemente, la relación molar (M1)/(M2) en esta realización es de 1,001 a 1,3, incluso más preferentemente de 1,003 a 1,25, de forma especialmente preferente de 1,005 a 1,15, lo más preferente de 1,01 a 1,1.
- 40 Preferentemente, la relación molar (M1) / (M2 + poli(óxido de alquileo)) es de 1,002 a 1,25, más preferentemente 1,005 a 1,2.
- Como alternativa, es también posible usar un compuesto de partida (M1) donde X = halógeno e Y = OH. En este caso, la relación de los grupos finales de halógeno a OH usada es preferentemente de 1,001 a 1,25, más preferentemente de 1,003 a 1,2, especialmente de 1,005 a 1,15, lo más preferente de 1,01 a 1,1.
- 45 Preferentemente, la conversión en la policondensación es al menos de 0,9, lo que asegura un peso molecular suficientemente alto.

- Los disolventes (L) preferidos en el contexto de la presente invención son orgánicos, especialmente disolventes polares apróticos. Los disolventes adecuados tienen también un punto de ebullición en el intervalo de 80 a 320 °C, especialmente 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 asimétricamente halogenados, anisol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, N-metil-2-pirrolidona y/o N-etil-2-pirrolidona. También es posible usar mezclas de estos disolventes.
- 5 un disolvente preferido es especialmente N-metil-2-pirrolidona y/o N-etil-2-pirrolidona. Preferentemente, los compuestos de partida (M1) y (M2) y el poli(óxido de alquileo) se hacen reaccionar en los disolventes polares apróticos (L) mencionados, especialmente N-metil-2-pirrolidona.
- 10 Los compuestos de partida (M1) y (M2) y el poli(óxido de alquileo) se hacen reaccionar en presencia de una base (B). Las bases son preferentemente anhídras. Las bases adecuadas son especialmente metales alcalinos anhídras y/o carbonatos de metales alcalinotérreos, preferentemente, carbonato de sodio, carbonato potásico, carbonato de calcio o las mezclas de las mismas, dándose 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 medidor del tamaño de partículas en una suspensión de N-metil-2-pirrolidona.
- 15 Una combinación particularmente preferida es N-metil-2-pirrolidona como disolvente (L) y carbonato potásico como base (B).
- La reacción de los compuestos de partida adecuados (M1) y (M2) y poli(óxido de alquileo) se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 250 °C, preferentemente 100 a 220 °C, determinándose el límite de temperatura superior por el punto de ebullición del disolvente.
- 20 La reacción se efectúa preferentemente en un intervalo de tiempo de 2 a 12 h, especialmente de 3 a 8 h.
- Especialmente, los materiales de partida adecuados, bases, disolventes, relaciones de todos los componentes implicados, tiempos de reacción y parámetros de reacción similares a temperaturas y presiones así como procedimientos de elaboración adecuados se desvelan en el documento US 4.870.153, columna 4, ln. 11 a columna 17, ln. 64, documento EP 113 112, pág. 6, ln. 1 a pág. 9, ln. 14, documento EP-A 297 363, pág. 10, ln. 38 a pág. 11, ln. 24, documento EP-A 135 130, pág. 1, ln. 37 a pág. 4, ln.
- 25 Los bloques de poli(óxido de alquileo) adecuados comprenden unidades de óxido de etileno y unidades de al menos un óxido de alquileo que es diferente del óxido de etileno, cada una en forma polimerizada.
- Los ejemplos de óxidos de alquileo diferentes de los óxidos de etileno incluyen óxido de propileno (PO), óxido de butileno (BO), óxido de estireno (SO) y tetrahidrofurano (THF).
- 30 Preferentemente, dicho al menos un óxido de alquileo que es diferente de óxido de etileno se selecciona entre óxido de propileno, óxido de butileno y tetrahidrofurano, especialmente de forma preferente PO y THF.
- Preferentemente, los bloques de poli(óxido de alquileo) adecuados son copolímeros segmentados por sí mismos que comprenden segmentos de óxido de etileno ("poli(óxido de etileno)") y al menos un segmento de óxido de propileno, óxido de butileno o tetrahidrofurano ("poli(óxido de propileno), poli(óxido de butileno) de politetrahidrofurano"). Un "segmento" es técnicamente también un "bloque". El término "segmentos" se usa en el presente documentos para diferenciar entre "bloques" de copolímeros en bloque (es decir, en bloques de arileno concretos y bloques de poli(óxido de alquileo)) y "segmentos" en un bloque de poli(óxido de alquileo).
- 35 los bloques de poli(óxido de alquileo) comprenden al menos un segmento de poli(óxido de etileno) y al menos un segmento de al menos un poli(óxido de alquileo) que es diferente del poli(óxido de etileno).
- Preferentemente, los bloques de poli(óxido de alquileo) adecuados comprenden al menos un segmento de poli(óxido de etileno) y al menos un segmento de al menos un poli(óxido de alquileo) que es diferente del poli(óxido de etileno), óxido de butileno y/o tetrahidrofurano.
- 40 los bloques de poli(óxido de alquileo) preferentemente adecuados comprenden al menos un segmento de poli(óxido de etileno) y al menos un segmento de al menos un poli(óxido de alquileo) que es diferente del poli(óxido de etileno), óxido de butileno o tetrahidrofurano, o las mezclas de las mismas.
- 45 En una realización, los bloques de poli(óxido de alquileo) adecuados están terminados en un lado con un grupo alquilo o arilo, que conduce a copolímeros en bloque que comprenden moléculas poliméricas individuales de la estructura general AB o ABA, siendo A un bloque de poli(óxido de alquileo) y siendo B un bloque de éter de poliarileno.
- 50 En el caso en el que los bloques de poli(óxido de alquileo) estén terminados en un lado con un grupo alquilo o arilo, normalmente al menos 50 % en moles, preferentemente al menos un 70 % en moles, más preferentemente al menos 90 e incluso más preferentemente al menos 95 % en moles de todas las moléculas poliméricas individuales que comprende un bloque de poli(óxido de alquileo) que están comprendidas en copolímeros en bloque de acuerdo con la invención que tienen la estructura general AB o ABA.

En una realización preferida, los polióxidos de alquileno adecuados transportan un grupo OH en ambas posiciones terminales, que conduce a los copolímeros en bloque que pueden comprender múltiples bloques de poli(óxido de alquileno) en una molécula polimérica.

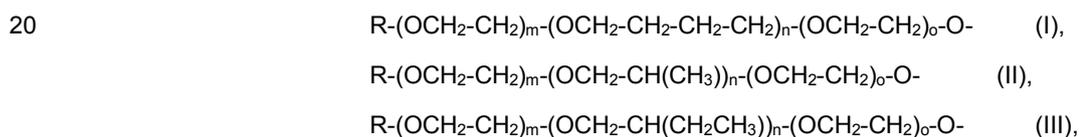
5 Los polióxidos de alquileno adecuados pueden ser lineales o ramificados. La ramificación del poli(óxido de alquileno) puede conseguirse, por ejemplo, incluyendo monómeros que transportan un grupo epóxido y un resto OH o un resto cloro en el poli(óxido de alquileno). Preferentemente, los polióxidos de alquileno adecuados son lineales.

10 Los polióxidos de alquileno comprenden segmentos de poli(óxido de etileno) (PEO) en las posiciones terminales, mientras que los segmentos de polióxidos de alquileno diferentes de poli(óxido de etileno) similares a poli(óxido de propileno) (PPO), poli(óxido de butileno) (PBO) y poli-THF (pTHF) están preferentemente comprendidos en posiciones centrales. Los bloques de poli(óxido de alquileno) preferidos tienen la estructura PEO-PPO-PEO, PEO-PBO-PEO o PEO-pTHF-PEO.

en realizaciones menos preferidas, los bloques de poli(óxido de alquileno) tienen la estructura de PEO-PPO-pTHF-PPO-PEO.

15 En otra realización menos preferida, los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados tienen la estructura PEO-PPO/PBO/pTHF-PEO, lo que significa que los segmentos centrales comprenden al menos dos de los óxidos de alquileno seleccionados entre óxido de butileno, óxido de propileno y/o tetrahidrofurano distribuidos en el segmento o en la forma de subsegmentos.

En las realizaciones especialmente preferidas, los copolímeros en bloque adecuados comprenden bloques de poli(óxido de alquileno) de la fórmula general (I), (II) o (III):



en la que

25 R denota hidrógeno o un resto alifático o aromático o un enlace químico, en el que el promedio de m y o en número sobre todos los bloques de poli(óxido de alquileno) de acuerdo con la fórmula I, II o III respectiva y el transporte del mismo resto R presente en el copolímero en bloque es, de forma independiente 1,1 a 40; y en el que el promedio de n en número sobre todos los bloques de poli(óxido de alquileno) de acuerdo con la fórmula I, II o III respectiva y el soporte del mismo resto R presente en el copolímero en bloque es de 10 a 500.

30 Preferentemente, el promedio de m y o en número sobre todos los bloques de poli(óxido de alquileno) presentes en el copolímero en bloque es idéntico o difieren en no más de 0,5 o incluso más preferentemente 0,1.

Los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden normalmente un número promedio de 12,2 a 580 unidades de óxido de alquileno. Preferentemente, los polióxidos de alquileno adecuados comprenden 15 a 300, más preferentemente 20 a 150, incluso más preferentemente 25 a 100 unidades de óxido de alquileno.

35 Los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden normalmente un promedio en número de 1,1 a 40 unidades de óxido de etileno por segmento de óxido de etileno, preferentemente 1,5 a 30, más preferentemente de 2 a 25, incluso más preferentemente 5 a 10 unidades de óxido de etileno por segmento de óxido de etileno.

40 Los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden normalmente un promedio en número de 10 a 500 unidades de óxido de propileno, óxido de butileno y/o tetrahidrofurano, preferentemente 20 a 400, más preferentemente 30 a 300 e incluso más preferentemente 40 a 150 unidades.

45 En una realización, los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden solo óxido de etileno y óxido de propileno y comprenden un promedio en número de 10 a 500 unidades de óxido de propileno, preferentemente 20 a 400, más preferentemente 30 a 300 e incluso más preferentemente 40 a 150 unidades y la relación molar promedio en número de óxido de propileno a óxido de etileno es de 200:1 a 1:1, preferentemente 150:1 a 1.5:1, más preferentemente 100:1 a 2:1 y aún más preferentemente 50:1 a 5:1. En otra realización, la relación molar promedio en número del óxido de propileno respecto al óxido de etileno puede ser de 40:1 a 10:1 o de 35:1 a 20:1.

50 En una realización, los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden solo óxido de etileno y óxido de butileno y comprende un promedio en número de 10 a 500 unidades de óxido de butileno, preferentemente 20 a 400, más preferentemente 30 a 300 e incluso más preferentemente 40 a 150 unidades y la relación molar promedio en número de óxido de butileno a óxido de etileno es de 200:1 a 1:1, preferentemente 150:1 a 1.5:1, más preferentemente 100:1 a 2:1 y aún más preferentemente 50:1 a 5:1. En otra realización, la relación molar promedio en número del óxido de butileno respecto al óxido etileno es de 40:1 a 10:1 o de 35:1 a 20:1.

- 5 En una realización, los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden solo el óxido de etileno y tetrahidrofurano y comprenden un promedio en número de 10 a 500 unidades de tetrahidrofurano, preferentemente 20 a 400, más preferentemente 30 a 300 e incluso más preferentemente 40 a 150 unidades y la relación molar promedio en número de tetrahidrofurano a óxido de etileno es de 200:1 a 1:1, preferentemente 150:1 a 1.5:1, más preferentemente 100:1 a 2:1 y aún más preferentemente 50:1 a 5:1. En otra realización, la relación molar promedio en número del tetrahidrofurano al óxido de etileno es de 40:1 a 10:1 o de 35:1 a 20:1.
- 10 Los copolímeros en bloque adecuados útiles de acuerdo con la invención comprenden bloques de poli(óxido de alquileno) y bloques de polióxido de éter de poliarileno. Normalmente, al menos 70 % en moles, preferentemente al menos 80 % en moles, y más preferentemente al menos 90 % en moles e incluso más preferentemente al menos 99 % en moles de dichos bloques de óxido de polialquileno están unidos covalentemente a un bloque de éter de poliarileno. En una realización preferida, esencialmente todos los bloques de poli(óxido de alquileno) están unidos covalentemente a un bloque de éter de poliarileno. Normalmente, dichos bloques de poli(óxido de alquileno) están unidos covalentemente a un bloque de éter de poliarileno mediante un grupo -O- (un grupo éter).
- 15 En una realización, los copolímeros en bloque adecuados comprenden moléculas poliméricas individuales de la estructura general AB o ABA, siendo A un bloque de poli(óxido de alquileno) y siendo B un bloque de éter de poliarileno. Normalmente, al menos un 50 % en moles, preferentemente al menos un 70 % en moles, más preferentemente al menos 90 e incluso más preferentemente al menos 95 % en moles de todas las moléculas poliméricas individuales que comprenden un bloque de poli(óxido de alquileno) que está comprendido en copolímeros en bloque adecuados tienen la estructura general AB o ABA.
- 20 En una realización, al menos un 50 % en moles, más preferentemente al menos 70 % en moles, incluso más preferentemente al menos 80 % en moles, de forma especialmente preferente al menos 90 % en moles y de forma particularmente preferente al menos 95 % en moles o al menos 99 % en moles de las moléculas poliméricas individuales comprendidas en copolímeros en bloque adecuados comprenden al menos un bloque de poli(óxido de alquileno) y al menos un bloque de éter de poliarileno.
- 25 En realizaciones preferidas, los bloques de óxido de poliarileno en copolímeros en bloque son, polietersulfonas.
- 30 Normalmente, el peso molecular promedio M_w (determinado mediante GPC de acuerdo con el procedimiento proporcionado en la sección experimental) de copolímeros en bloque adecuados es 5000 a 150.000 g/mol, preferentemente 7500 a 50.000 g/mol, más preferentemente 10.000 a 30.000 g/mol. este era un resultado sorprendente de la presente invención, que los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención pueden prepararse con alto peso molecular, especialmente en comparación con los copolímeros en bloque que comprenden un bloque de poli(óxido de alquileno) que no comprende PEO.
- Los copolímeros en bloque adecuados tienen preferentemente una polidispersidad (M_w/M_n) de 1,5 a 5, más preferentemente 2 a 4 (determinada mediante GPC de acuerdo con el procedimiento suministrado en la sección experimental).
- 35 Normalmente, los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención comprenden dos temperaturas de transición vítrea. Por ejemplo, Los copolímeros en bloque adecuados pueden tener una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -80 a -20 °C y una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 100 a 225 °C (determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), como se describe en la sección experimental).
- 40 Los copolímeros en bloque adecuados son útiles para preparar membranas en la capa de separación de las membranas, especialmente en membranas de ultrafiltración, nanofiltración o microfiltración.
- En una realización, los copolímeros en bloque adecuados se usan para preparar capas de soporte, materiales transportadores, capas estabilizantes de otras partes de las membranas, especialmente en membranas de ósmosis inversa o membranas de ósmosis directa.
- 45 Las membranas de acuerdo con la invención pueden ser, por ejemplo, membranas de ósmosis inversa (RO), membranas de ósmosis directa (FO), membranas de nanofiltración (NF), membranas de ultrafiltración (UF) o membranas de microfiltración (MF).
- 50 Las membranas FO son normalmente adecuadas para el tratamiento del agua de mar, agua salobre, corrientes de aguas residuales o de fangos. Por tanto, el agua pura se retira de aquellas corrientes mediante una membrana FO en los que se denomina una solución de extracción en el lado opuesto de la membrana que tiene una alta presión osmótica.
- En una realización preferida, las membranas FO adecuadas son membranas FO de película fina de material compuesto (TFC). Los procedimientos de preparación y uso de las membranas de película fina de material compuesto son principalmente conocidas y, se describen por ejemplo por R. J. Petersen en Journal of Membrane Science 83 (1993) 81-150.
- 55 En una realización particularmente preferida, 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 puede considerarse un revestimiento adicional para suavizar y/o hidrofilar la superficie.

Dicha capa de tejido puede, por ejemplo, tener un espesor de 10 a 500 μm . Dicha capa de tejido puede ser, por ejemplo, tejida o no tejida, por ejemplo, un poliéster no tejido.

5 Dicha capa de soporte de una membrana FO de TFC comprende normalmente poros con un diámetro promedio de poro de por ejemplo 0,5 a 100 nm, preferentemente 1 a 40 nm, más preferentemente 5 a 20 nm. Dicha capa de soporte puede tener, por ejemplo, un espesor de 5 a 1000 μm , preferentemente 10 a 200 μm . Dicha capa de soporte puede comprender, por ejemplo como el componente principal, una polisulfona, polietersulfona, polifenilensulfona, PVDF, poliiimida, poliiimidauretano o acetato de celulosa.

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

15 En otra realización, Las membranas FO comprenden una capa de soporte que comprende como el componente principal al menos una poliamida (PA), poli(alcohol vinílico) (PVA), Acetato de celulosa (CA), Triacetato de celulosa (CTA), mezcla de CA-triacetato, Éster de celulosa, Nitrato de celulosa, Celulosa regenerada, aromática, Poliamida aromática/alifática o Poliamida alifática, aromática, Poliiimida aromática/alifática o Poliiimida alifática, Polibencimidazol (PBI), Polibencimidazolona (PBIL), Poliacrilonitrilo (PAN), Copolímero de PAN-poli (cloruro de vinilo) (PAN-PVC), Copolímero de sulfonato de PAN-metalilo, Poli(óxido de dimetilfenileno) (PPO), Policarbonato, Poliéster, Politetrafluoroetileno (PTFE), Poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), Polipropileno (PP), Complejos de polielectrolitos, Poli(metacrilato de metilo) PMMA, Polidimetilsiloxano (PDMS), aromática, poliiimida uretanos aromáticos/alifáticos o poliiimida uretanos alifáticos, aromática, poliamidimidas aromáticas/alifáticas o poliamidimidas alifáticas, poliiimidas reticuladas o éter de poliarileno, polisulfona (PSU), polifenilensulfona (PPSU) o polietersulfona (PESU) diferente de los copolímeros en bloque como se ha descrito anteriormente, o sus mezclas en combinación con los copolímeros en bloque adecuados útiles de acuerdo con la invención.

25 En otra realización preferida, las membranas FO comprenden una capa de soporte que comprende como los componentes principales al menos una polisulfona, polifenilensulfona y/o polietersulfona diferentes de los copolímeros en bloque descritos anteriormente en combinación con los copolímeros en bloque adecuados útiles de acuerdo con la invención.

30 Nanopartículas tales como zeolitas, pueden estar comprendidas en dicha membrana de soporte. Esto puede, por ejemplo, conseguirse incluyendo dichas nanopartículas en la solución dopada para la preparación de dicha capa de soporte.

Dicha capa de separación de una membrana FO puede, por ejemplo, tener un espesor de 0,05 a 1 μm , preferentemente 0,1 a 0,5 μm , más preferentemente 0,15 a 0,3 μm . Preferentemente, dicha capa de separación puede, por ejemplo, comprender poliamida o acetato de celulosa como el componente principal.

35 Opcionalmente, las membranas FO de TFC pueden comprender una capa protectora con un espesor de 30-500, de forma preferible 100-300 nm. Dicha capa protectora puede, por ejemplo, comprender poli(alcohol vinílico) (PVA) como el componente principal. En una realización, la capa protectora comprende una haloamina de tipo cloramina.

40 En una realización preferida, las membranas adecuadas son membranas FO de TFC que comprenden una capa de soporte que comprende copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención, una capa de separación que comprende poliamida como componente principal y, opcionalmente, una capa protectora que comprende poli(alcohol vinílico) como el componente principal.

En una realización preferida, las membranas FO adecuadas comprenden una capa de separación obtenida a partir de la condensación de una poliamina y un haluro de acilo polifuncional. Dicha capa de separación puede, por ejemplo, obtenerse en un proceso de polimerización interfacial.

45 Las membranas RO son normalmente adecuadas para eliminar moléculas e iones, en particular iones monovalentes. Normalmente, las membranas RO separan mezclas basándose en un mecanismo de solución/difusión.

En una realización preferida, las membranas adecuadas son membranas RO de película fina de material compuesto (TFC). Los procedimientos de preparación y uso de las membranas de película fina de material compuesto son principalmente conocidas y, se describen por ejemplo por R. J. Petersen en Journal of Membrane Science 83 (1993) 81-150.

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

Dicha capa de tejido puede, por ejemplo, tener un espesor de 10 a 500 μm . Dicha capa de tejido puede ser, por ejemplo, tejida o no tejida, por ejemplo, un poliéster no tejido.

- Dicha capa de soporte de una membrana RO de TFC comprende normalmente poros con un diámetro promedio de poros de por ejemplo 0.5 a 100 nm, preferentemente 1 a 40 nm, más preferentemente 5 a 20 nm. Dicha capa de soporte puede tener, por ejemplo, un espesor de 5 a 1000 μm , preferentemente 10 a 200 μm . Dicha capa de soporte puede, por ejemplo, comprender un componente principal de una polisulfona, polietersulfona, polifenilensulfona, PVDF, poliimida, poliimidauretano o acetato de celulosa.
- 5 En una realización preferida, Las membranas RO comprenden una capa de soporte que comprende como el componente principal al menos un copolímero en bloque útil de acuerdo con la invención.
- En otra realización, Las membranas RO comprenden una capa de soporte que comprende como el componente principal al menos una poliamida (PA), poli(alcohol vinílico) (PVA), Acetato de celulosa (CA), Triacetato de celulosa (CTA), mezcla de CA-triacetato, Éster de celulosa, Nitrato de celulosa, Celulosa regenerada, aromática, Poliamida aromática/alifática o Poliamida alifática, aromática, Poliimida aromática/alifática o Poliimida alifática, Polibencimidazol (PBI), Polibencimidazolona (PBIL), Poliacrilonitrilo (PAN), Copolímero de PAN-poli (cloruro de vinilo) (PAN-PVC), Copolímero de sulfonato de PAN-metalilo, Poli(óxido de dimetilfenileno) (PPO), Policarbonato, Poliéster, Politetrafluoroetileno (PTFE), Poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), Polipropileno (PP), Complejos de polielectrolitos, Poli(metacrilato de metilo) PMMA, Polidimetilsiloxano (PDMS), aromática, poliimida uretanos aromáticos/alifáticos o poliimida uretanos alifáticos, aromática, poliamidimidias aromáticas/alifáticas o poliamidimidias alifáticas, poliimidias reticuladas o éter de poliarileno, polisulfona, polifenilsulfona o polietersulfona diferentes de los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención, o las mezclas de las mismas en combinación con los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención.
- 10 En otra realización preferida, las membranas RO comprenden una capa de soporte que comprende como los componentes principales al menos una polisulfona, polifenilensulfona y/o polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención en combinación con los copolímeros en bloque adecuados útiles de acuerdo con la invención.
- 15 Las nanopartículas tales como zeolitas, pueden estar comprendidas en dicha membrana de soporte. Esto puede, por ejemplo, conseguirse incluyendo dichas nanopartículas en la solución dopada para la preparación de dicha capa de soporte.
- 20 Dicha capa de separación puede tener, por ejemplo, un espesor de 0,02 a 1 μm , preferentemente 0,03 a 0,5 μm , más preferentemente 0,05 a 0,3 μm . Preferentemente, dicha capa de separación puede, por ejemplo, comprender poliamida o acetato de celulosa como el componente principal.
- 25 Opcionalmente, las membranas RO de TFC pueden comprender una capa protectora con un espesor de 5 a 500, de forma preferible 10 a 300 nm. Dicha capa protectora puede, por ejemplo, comprender poli(alcohol vinílico) (PVA) como el componente principal. En una realización, la capa protectora comprende una haloamina de tipo cloramina.
- En una realización preferida, las membranas adecuadas son membranas RO de TFC que comprenden un tejido de poliéster no tejido, una capa de soporte que comprende copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención, una capa de separación que comprende poliamida como componente principal y, opcionalmente, una capa protectora que comprende poli(alcohol vinílico) como el componente principal.
- 35 En una realización preferida, las membranas RO adecuadas comprenden una capa de separación obtenida a partir de la condensación de una poliamina y un haluro de acilo polifuncional. Dicha capa de separación puede, por ejemplo, obtenerse en un proceso de polimerización interfacial.
- 40 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).
- 45 Los haluros de acilo polifuncionales adecuados incluyen cloruro de trimesoílo (TMC), cloruro de ácido trimelítico, cloruro de isoftaloílo, cloruro de tereftaloílo y compuestos o mezclas similares de haluros de acilo adecuados. Como ejemplo adicional, el segundo monómero puede ser haluro de ftaloílo.
- En una realización de la invención, se prepara 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 trimesoílo (TMC) en un disolvente apolar.
- 50 Las membranas NF son de forma normal especialmente adecuadas para eliminar iones multivalentes y grandes iones monovalentes. Normalmente, las membranas NF funcionan a través de un mecanismo basado en solución/difusión y/o filtración.
- Las membranas NF se usan normalmente en procesos de filtración de flujo cruzado.
- En una realización de la invención, las membranas NF comprenden copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la

invención como componente principal.

5 En otra realización, las membranas NF comprenden como el componente principal al menos una poliamida (PA), poli(alcohol vinílico) (PVA), Acetato de celulosa (CA), Triacetato de celulosa (CTA), mezcla de CA-triacetato, Éster de celulosa, Nitrato de celulosa, Celulosa regenerada, aromática, Poliamida aromática/alifática o Poliamida alifática, aromática, Poliimida aromática/alifática o Poliimida alifática, Polibencimidazol (PBI), Polibencimidazolona (PBIL), Poliacrilonitrilo (PAN), Copolímero de PAN-poli (cloruro de vinilo) (PAN-PVC), Copolímero de sulfonato de PAN-metalilo, Poli(óxido de dimetilfenileno) (PPO), Policarbonato, Poliéster, Politetrafluoroetileno (PTFE), Poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), Polipropileno (PP), Complejos de polielectrolitos, Poli(metacrilato de metilo) PMMA, Polidimetilsiloxano (PDMS), aromática, poliimida uretanos aromáticos/alifáticos o poliimida uretanos alifáticos, aromática, poliamidimidias aromáticas/alifáticas o poliamidimidias alifáticas, poliimidias reticuladas o éter de poliarileno, polisulfona, polifenilsulfona o polietersulfona diferentes de los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención, o las mezclas de las mismas en combinación con los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención.

15 En otra realización de la invención, las membranas NF comprenden como la capa principal al menos una polisulfona, polifenilensulfona y/o polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención en combinación con los copolímeros en bloque adecuados útiles de acuerdo con la invención.

En una realización particularmente preferida, los componentes principales de una membrana NF están cargados positiva o negativamente.

20 Las membranas de nanofiltración comprenden a menudo polímeros cargados que comprende grupos de ácido sulfónico, grupos de ácido carboxílico y/o grupos de amonio en combinación con copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención.

En otra realización, las membranas NF comprenden como el componente principal poliamidas, poliimidias o poliimida uretanos, Polieteretercetona (PEEK) o polieteretercetona sulfonada (SPEEK), en combinación con los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención.

25 Las membranas UF son normalmente adecuadas para eliminar las partículas sólidas en suspensión y los solutos de alto peso molecular, por ejemplo, por encima de 100.000 Da. En particular, Las membranas UF son normalmente adecuadas para eliminar bacterias y virus.

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

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

35 En otra realización, las membranas UF comprenden como el componente principal al menos una poliamida (PA), poli(alcohol vinílico) (PVA), Acetato de celulosa (CA), Triacetato de celulosa (CTA), mezcla de CA-triacetato, Éster de celulosa, Nitrato de celulosa, Celulosa regenerada, aromática, Poliamida aromática/alifática o Poliamida alifática, aromática, Poliimida aromática/alifática o Poliimida alifática, Polibencimidazol (PBI), Polibencimidazolona (PBIL), Poliacrilonitrilo (PAN), Copolímero de PAN-poli (cloruro de vinilo) (PAN-PVC), Copolímero de sulfonato de PAN-metalilo, Poli(óxido de dimetilfenileno) (PPO), Policarbonato, Poliéster, Politetrafluoroetileno PTFE, Poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), Polipropileno (PP), Complejos de polielectrolitos, Poli(metacrilato de metilo) PMMA, Polidimetilsiloxano (PDMS), aromática, poliimida uretanos aromáticos/alifáticos o poliimida uretanos alifáticos, aromática, poliamidimidias aromáticas/alifáticas o poliamidimidias alifáticas, poliimidias reticuladas o éter de poliarileno, polisulfona, polifenilsulfona o polietersulfona diferentes de los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención, o las mezclas de las mismas en combinación con los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención.

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

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

En una realización, las membranas UF comprenden aditivos adicionales similares a polivinilpirrolidonas u óxidos de polialquileno similares a óxidos de polietileno.

55 En una realización preferida, Las membranas UF comprenden como componentes principales polisulfonas, polifenilensulfonas o polietersulfonas diferentes de los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención en combinación con al menos un copolímero en bloque útil de acuerdo con la invención y con aditivos adicionales

similares a polivinilpirrolidona.

5 En una realización preferida, Las membranas UF comprenden 99,9 a 50 % en peso de una combinación de polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención y los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención y 0,1 a 50 % en peso de polivinilpirrolidona. En otra realización, las membranas UF comprenden 95 a 80 % en peso de polietersulfona diferente de los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención y los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención y 5 a 15 % en peso de polivinilpirrolidona.

En una realización de la invención, Las membranas UF están presentes como membranas enrolladas en espiral, como almohadas o membranas de lámina plana.

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

10 En otra realización de la invención, Las membranas UF están presentes como membranas o capilares de fibra hueca.

En otra realización más de la invención, Las membranas UF están presentes como membranas de fibra hueca con un orificio individual.

En otra realización más de la invención, Las membranas UF están presentes como membranas de fibra hueca de muchos orificios.

15 Las membranas de canal múltiple, se denominan también membranas de muchos orificios, comprenden más de un canal longitudinal, denominándose también simplemente "canales".

20 En una realización preferida, el número de canales es normalmente 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 5 a 9 canales. En una realización preferida, las membranas de canales múltiples comprenden siete canales.

En otra realización, el número de canales es de 20 a 100.

La forma de dichos canales, denominados también "orificios", puede variar. En una realización, dichos canales tienen esencialmente diámetro circular. En otra realización, dichos canales tienen un diámetro esencialmente elipsoide. En otra realización más, los canales tienen un diámetro esencialmente rectangular.

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

30 Normalmente, dichos canales tienen un diámetro (para diámetros esencialmente circulares), diámetro más pequeño (para diámetros esencialmente elipsoidales) o tamaño de alimentación más pequeño (para diámetros esencialmente rectangulares) de 0,05 mm a 3 mm, preferentemente 0,5 a 2 mm, más preferentemente 0,9 a 1,5 mm. En otra realización preferida, dichos canales tienen un diámetro (para diámetros esencialmente circulares), diámetro más pequeño (para diámetros esencialmente elipsoidales) o tamaño de alimentación más pequeño (para diámetros esencialmente rectangulares) de 0,2 mm a 0,9 mm.

Para canales con una forma esencialmente rectangular, estos canales pueden disponerse en una hilera.

35 Para los canales con una forma esencialmente circular, estos canales están, en una realización preferida dispuestos de tal manera que un canal central está rodeado por otros canales. En una realización preferida, una membrana comprende un canal central y, por ejemplo, cuatro, seis o 18 canales adicionales dispuestos cíclicamente alrededor del canal central.

el espesor de la pared en dichas membranas de canales múltiples es normalmente de 0,02 a 1 mm en la posición más fina, preferentemente 30 a 500 μm , más preferentemente 100 a 300 μm .

40 Normalmente, las membranas de acuerdo con la invención y las membranas transportadoras un diámetro esencialmente circular, elipsoidal o rectangular. Preferentemente, las membranas de acuerdo con la invención son esencialmente circulares.

45 En una realización preferida, las membranas de acuerdo con la invención tienen un diámetro (para diámetros esencialmente circulares), diámetro más pequeño (para diámetros esencialmente elipsoidales) o tamaño de alimentación más pequeño (para diámetros esencialmente rectangulares) de 2 a 10 mm, preferentemente 3 a 8 mm, más preferentemente de 4 a 6 mm.

En otra realización preferida, las membranas de acuerdo con la invención tienen un diámetro (para diámetros esencialmente circulares), diámetro más pequeño (para diámetros esencialmente elipsoidales) o tamaño de alimentación más pequeño (para diámetros esencialmente rectangulares) de 2 a 4 mm.

50 En una realización, la capa de rechazo se localiza en el interior de cada canal de dicha membrana de canales múltiples.

En una realización, los canales de la membrana multiorificios pueden incorporar una capa activa con un tamaño de poro diferente al de la membrana transportadora 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 de iones híbridos, tales como sulfobetaina o carboxibetaina. La capa activa puede tener un espesor en el intervalo de 10 a 500 nm, preferentemente de 50 a 300 nm, más preferentemente de 70 a 200 nm.

Se diseñan preferentemente membranas multiorificios con tamaños de poro entre 0,2 y 0,01 μm . en dichas realizaciones, el diámetro interno de los capilares puede aparecer 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 externo de la membrana multiorificios puede aparecer entre 1 y 26 mm, prefiriéndose 2,3 y 14 mm y prefiriéndose particularmente entre 3,6 y 6 mm. Además, la membrana multiorificios puede contener 2 a 94, preferentemente 3 a 19, y de forma particularmente preferida entre 3 y 14 canales. A menudo, las membranas multiorificios contienen 7 canales. La permeabilidad puede variar, por ejemplo, entre 100 y 10000 $\text{L}/\text{m}^2\text{hbar}$, preferentemente, entre 300 y 2000 $\text{L}/\text{m}^2\text{hbar}$.

Normalmente, las membranas multiorificios del tipo descrito anteriormente se fabrican extruyendo un polímero, que forma una membrana semipermeable tras la coagulación a través de una boquilla de extrusión con algunas agujas huecas. Se inyecta un líquido coagulante a través de las agujas huecas en el polímero extruido durante la extrusión, de tal manera que los canales continuos paralelos que se extienden en la dirección de extrusión se forman en el polímero extruido. preferentemente, el tamaño del poro sobre la superficie externa de la membrana extruida se controla poniendo la superficie exterior después de dejar la boquilla de extrusión en contacto con un agente de coagulación suave de tal manera que la muestra se fija sin la capa activa sobre la superficie externa y posteriormente, la membrana se pone en contacto 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 externa, que no presenta, o presenta poca resistencia contra el flujo líquido. En el presente documento, los agentes de coagulación adecuados incluyen disolventes y no disolventes. La resistencia a las coagulaciones puede ajustarse por la combinación y la relación del no disolvente/disolvente. Los disolventes de la coagulación son conocidos por las personas expertas en la materia y se pueden aplicar sin más preámbulos. Un ejemplo para un agente de coagulación basado en disolvente es N-metil pirrolidona. Los agentes de coagulación basados en no disolventes son por ejemplo agua, isopropanol y propilenglicol.

Las membranas MF son normalmente adecuadas para eliminar partícula con un tamaño de partículas de 0.1 μm y por encima.

Las membranas MF tienen normalmente un diámetro promedio de poro de 0,05 μm a 10 μm , preferentemente 10 μm a 5 μm .

La microfiltración puede usar un sistema presurizados, pero no necesita incluir presión.

Las membranas MF pueden ser fibras huecas, capilares, láminas planas, tubulares, espirales enrolladas, almohadillas, fibra fina hueca o pistas grabadas. Son porosas y permiten el paso del agua, especies monovalentes (Na^+ , Cl^-), materia orgánica disuelta, coloides y virus pequeños a su través, pero retienen partículas, sedimentos, algas o bacterias grandes.

Los sistemas de microfiltración se diseñan para eliminar los sólidos en suspensión por debajo de 0,1 micrómetros de tamaño, en una solución de alimentación con hasta 2-3 % de concentración.

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

En otra realización, las membranas MF comprenden como el componente principal al menos una poliamida (PA), poli(alcohol vinílico) (PVA), Acetato de celulosa (CA), Triacetato de celulosa (CTA), mezcla de CA-triacetato, Éster de celulosa, Nitrato de celulosa, Celulosa regenerada, aromática, Poliamida aromática/alifática o Poliamida alifática, aromática, Poliimida aromática/alifática o Poliimida alifática, Polibencimidazol (PBI), Polibencimidazolona (PBIL), Poliacrilonitrilo (PAN), Copolímero de PAN-poli (cloruro de vinilo) (PAN-PVC), Copolímero de sulfonato de PAN-metalilo, Poli(óxido de dimetilfenileno) (PPO), Policarbonato, Poliéster, Politetrafluoroetileno PTFE, Poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), Polipropileno (PP), Complejos de polielectrolitos, Poli(metacrilato de metilo) PMMA, Polidimetilsiloxano (PDMS), aromática, poliimida uretanos aromáticos/alifáticos o poliimida uretanos alifáticos, aromática, poliamidimidias aromáticas/alifáticas o poliamidimidias alifáticas, poliimidias reticuladas o éter de poliarileno, polisulfona, polifenilsulfona o polietersulfona diferentes de los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención, o las mezclas de las mismas en combinación con los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención.

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

En una realización preferida, los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención se usan para preparar membranas MF, en la que los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención están comprendidos en una cantidad de 1 a 100 % en peso, preferentemente del 5 al 95 % en peso, más preferentemente de 10 a 70 y, de forma

especialmente preferente, de 15 a 50 % en peso.

Las membranas de acuerdo con la invención tienen alta flexibilidad.

Además, las membranas de acuerdo con la invención muestran un ángulo de contacto bajo cuando entra en contacto con agua. Por lo tanto, las membranas de acuerdo con la invención son fácilmente humectables con agua.

- 5 Las membranas de acuerdo con la invención tienen una temperatura de transición vítrea muy superior. Las membranas de acuerdo con la invención son fáciles de preparar y manipular, son capaces de soportar altas temperatura y pueden, por ejemplo, someterse a esterilización por vapor.

- 10 Además, las membranas de acuerdo con la invención tienen muy buenas estabildades dimensionales, alta resistencia de distorsión al calor, buenas propiedades mecánicas y buenas propiedades ignifugas y biocompatibilidad. Se pueden procesar y manipular a altas temperatura, permitiendo la fabricación de membranas y módulos de membrana que se exponen a altas temperatura y se someten, por ejemplo a la desinfección usando vapor, vapor de agua o temperaturas elevadas, por ejemplo, por encima de 100 °C o por encima de 125 °C.

Las membranas de acuerdo con la invención muestran excelentes propiedades con respecto a la disminución del flujo a través de una membrana en el tiempo y sus propiedades de ensuciamiento y ensuciamiento biológico.

- 15 Las membranas de acuerdo con la invención son fáciles y económicas de fabricar.

Pueden prepararse sistemas y membranas de filtración de acuerdo con la invención utilizando sistemas acuosos o alcohólicos, y son por tanto, respetuosos con el medio ambiente. Además, el lixiviado de sustancias tóxicas no es problemático con las membranas de acuerdo con la invención.

Las membranas de acuerdo con la invención tienen una larga vida útil.

- 20 Otro aspecto de la invención son los elementos de membrana que comprenden un copolímero de acuerdo con la invención.

- 25 Un "elemento de membrana, denominado también en el presente documento "elemento de filtración", debe entenderse que significa una disposición de membrana de al menos un único cuerpo de membrana. Un elemento de filtración puede utilizarse tanto directamente como en un módulo de filtración o incluirse en un módulo de membrana. un módulo de membrana, denominado también en el presente documento módulo de filtración, comprende al menos un elemento de filtración. Un módulo de filtración normalmente es una pieza lista para el uso que además de un elemento de filtración comprende componentes adicionales requeridos para el uso del módulo de filtración en la aplicación deseada, tal como la carcasa y los conectores del módulo. Un módulo de filtración debe, por tanto, entenderse que significa una unidad individual que se puede instalar en un sistema de membrana o en una planta de tratamiento de membranas.
- 30 Un sistema de membranas se denomina también en el presente documento a un sistema de filtración que está en una disposición de más de unos módulos de filtración que están conectados entre sí. Un sistema de filtración está implementado en una planta de tratamiento de membranas.

- 35 En muchos casos, los elementos de filtración comprenden más de una disposición de membrana y pueden comprender además más componentes similares a una carcasa del elemento, uno o más tuberías de derivación, una o más placas deflectoras, una o más tuberías internas perforadas o una o más tuberías de recogida de filtrados. Para la fibra hueca o las membranas multiorificios, por ejemplo, un elemento de filtración comprende normalmente más de una fibra hueca o disposición de membrana de muchos orificios que haya sido fijada a una lámina externa o carcasa mediante un procedimiento de moldeo. Los elementos de filtración que se han sometido al moldeo pueden fijarse en un extremo o en ambos extremos de la disposición de membrana a la lámina externa o carcasa.

- 40 En una realización, los elementos de filtración o los módulos de filtración de acuerdo con la invención descargan el permeato directamente en una abertura en la carcasa de la tubería o directamente a través de una tubería de descarga localizada en el elemento de membrana. Concretamente, cuando está facilitada la descarga indirecta, la tubería de descarga, puede, por ejemplo, colocarse en el centro del elemento de membrana y los capilares del elemento de membrana se disponen en haces que rodean la tubería de descarga.

- 45 En otra realización, el elemento de filtración para filtrar comprende un elemento de carcasa, en el que al menos una disposición de membrana y al menos una tubería de recogida del permeato se dispones con el elemento de carcasa y en el que al menos una tubería de recogida del permeato se dispone en una parte externa del elemento de filtración.

- 50 La tubería de recogida del permeato en el interior de los elementos de filtración o los módulos de filtración puede, en una realización, tener forma cilíndrica, en la que la sección transversal puede tener cualquier forma, tal como redondeada, oval, triangular, cuadrada o con forma de polígono. Se prefiere la forma redonda, que conduce a una resistencia mejorada a la presión. Preferentemente, la línea central longitudinal de al menos una tubería de recogida del permeato se dispone paralela a la línea central longitudinal del elemento de membrana y el elemento de carcasa. Además, la sección transversal de la tubería de recogida del permeato puede seleccionarse de acuerdo con el volumen del permeato producido por el elemento de membrana y se producen pérdidas de presión en la tubería de recogida

del permeato. El diámetro de la tubería de recogida del permeato puede ser menor de la mitad, preferido menos de una tercera y particularmente preferido menos de un cuarto del diámetro del elemento de la carcasa.

5 La tubería de recogida del permeato y el elemento de membrana puede tener forma diferente o la misma forma. Preferentemente, la tubería de recogida del permeato y el elemento de membrana tienen la misma forma, particularmente una forma redonda. Por lo tanto, la al menos una tubería de recogida del permeato puede disponerse en el anillo perimetral que se extiende desde el radio del elemento de carcasa hasta la mitad, prefiriéndose un tercio y prefiriéndose particularmente un cuarto del radio del elemento de la carcasa.

10 En una realización, el tubo de recogida del permeato se localiza en el elemento de filtración de tal manera que el tubo de recogida del permeato toca, al menos parcialmente, el elemento de carcasa. Esto permite colocar el elemento de filtración en el módulo o sistema de filtración de tal manera que la tubería de recogida del permeato se dispone sustancialmente en la parte superior en la parte superior del elemento de filtración en disposición horizontal. En este contexto, sustancialmente en la tapa superior incluye cualquier posición en la parte externa de la membrana que se dispone a $\pm 45^\circ$, prefiriéndose 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 longitudinal del elemento de filtración. Disponiéndose la tubería de recogida del permeato de esta manera, el aire que reside en el elemento de membrana antes de entrar en el módulo o sistema de filtración puede recogerse en la tubería de recogida del permeato, que a continuación puede ventearse después del arranque cuando empieza la operación de filtración. En particular, el permeato puede desplazar las bolsas de aire que se alimentan al módulo o sistema de filtración y filtrarse por el elemento de membrana en el arranque. Liberando aire desde el módulo o sistema de filtración aumenta el área activa del elemento de membrana, aumentando por tanto el efecto de filtración. Además, el riesgo de ensuciamiento debido a las bolsas de aire atrapado disminuye y las puntas de presión, así como el riesgo de rotura del elemento de membrana se minimizan.

25 En otra realización del elemento de filtración al menos pueden disponerse dos tubos de recogida del permeato en el elemento de filtración, particularmente en el elemento de carcasa. Proporcionando más de una tubería de recogida del permeato del volumen de salida del permeato a presión constante puede aumentarse y ajustarse al volumen del permeato producido por el elemento de membrana. Además, se reduce la pérdida de presión si se requiere un flujo alto de contralavado. Aquí, se dispone al menos una primera tubería de recogida de permeato en la parte externa del elemento de filtración y al menos una segunda tubería de recogida del permeato puede disponerse en la parte interna o la parte externa del elemento de filtración. Por ejemplo, dos tuberías de recogida del permeato pueden disponerse en la parte externa o una primera tubería de recogida de permeato puede disponerse en la parte externa y otra segunda tubería de recogida del permeato puede disponerse en la parte interna del elemento de filtración.

35 Preferentemente, al menos dos tuberías de recogida del permeato se disponen opuestas entre sí en la parte externa del anillo externo perimetral del elemento de filtración. Proporcionando al menos dos tuberías de recogida del permeato opuestas entre sí en la parte externa del elemento de filtración, el elemento de filtración puede colocarse en un módulo o sistema de filtración de tal manera que una de las tuberías se dispone sustancialmente en la parte superior del elemento mientras que la otra tubería se dispone sustancialmente en la parte inferior. Este modo de ventilación puede conseguirse a través de la tuberías superior, mientras que la tubería inferior adicional aumenta del volumen de salida a presión constante.

40 En otra realización, el elemento de filtración comprende además una tubería perforada dispuesta alrededor del elemento de membrana, que compone en particular al menos una disposición de membrana que comprende al menos una membrana de fibra hueca. Las perforaciones pueden formarse por orificios u otras aberturas localizadas a distancias regulares o irregulares a lo largo del tubo. Preferentemente, el elemento de membrana, en particular, la disposición de membrana está encerrada por la tubería perforada. Con la tubería perforada, la distribución de presión axial a lo largo del elemento de filtración puede igualarse en las operaciones de filtración y contralavado. Por lo tanto, el flujo del permeato se distribuye uniformemente a lo largo del elemento de filtración, y por tanto, puede aumentarse el efecto de filtración.

50 En otra realización, la tubería perforada se dispone de tal manera que se forma una junta anular entre el elemento de carcasa y el tubo perforado. Los elementos de membrana conocidos no tienen un borde distinto y el elemento de membrana se incluye directamente en un alojamiento del elemento de filtración. Esto conduce a una distribución de presión desigual en la dirección axial a medida que el flujo axial se interrumpe por el elemento de membrana.

55 En otra realización, el elemento de membrana comprende membranas multiorificios. Las membranas multiorificios comprenden preferentemente más de un capilar, que discurren en un canal a lo largo del eje longitudinal del elemento de membrana o el elemento de filtración. En particular, la membrana multiorificios comprende al menos un sustrato que forma los canales y al menos una capa activa dispuesta en los canales que forman los capilares. Incluyéndose los capilares en un sustrato que les permite formar una membrana multiorificios, que son considerablemente más fáciles de montar y mecánicamente más estables que las membranas basadas en fibras huecas individuales. Como resultado de la estabilidad mecánica, la membrana multiorificios es particularmente adecuada para la limpieza por contralavado, donde la dirección de filtración se invierte de tal manera que se eleva y se puede eliminar una posible capa de ensuciamiento formada en los canales. en combinación con las disposiciones de la tubería de recogida del permeato que conduce a una distribución de presión uniforme en el elemento de membrana, el comportamiento y

estabilidad global del elemento de filtración se potencia además.

En contraste con los diseños con una tubería de descarga central y membranas de orificios individuales, la distribución de las membranas multiorificios es ventajosa en términos de producir pérdidas de presión más bajas en ambos modos operativos de filtración y contralavado. Dichos diseños aumentan además la estabilidad de los capilares igualando la distribución de flujo o presiones a través del elemento de membrana. Por lo tanto, dichos diseños evitan los efectos adversos sobre la distribución de presión entre los capilares del elemento de membrana. Para los diseños con una tubería central de recogida de permeato, el permeato fluye en modo filtración desde los capilares externos de la membrana a los capilares internos y ha de pasar a disminuir la sección transversal. En el modo de contralavado el efecto se invierte en el sentido, de que el volumen del flujo disminuye hacia los capilares externos y por tanto, el efecto de limpieza disminuye también hacia el exterior. De hecho, la distribución de flujo y presiones desigual en el elemento de membrana conduce a que los capilares internos tengan un flujo mayor en el modo de filtración y acumulen por tanto más capa de ensuciamiento que los capilares internos. En el modo de contralavado, sin embargo, esto se convierte en los contrarios con un efecto de limpieza mayor para los capilares internos, mientras que el externo presenta una acumulación mayor. Por tanto, la combinación de la tubería de recogida del permeato en la parte externa del elemento de filtración y el uso de la membrana multiorificios conduce sinérgicamente a una mayor estabilidad a largo plazo del elemento de filtración.

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

En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención comprenden un elemento de filtración que se dispone en un módulo de carcasa. El agua bruta se filtra al menos parcialmente a través del elemento de filtración y se recoge el permeato en el interior del módulo de filtración y se elimina del módulo de filtración a través de una salida. En una realización, el filtrado (denominado también "permeato") se recoge en el interior del módulo de filtración en una tubería de recogida del permeato. Normalmente el elemento de carcasa, opcionalmente, la tubería de recogida del permeato y la disposición de la membrana se fijan a cada extremo en los soportes de membrana que comprenden una resina, preferentemente una resina epoxi, en la que se incluyen el elemento de filtración de la carcasa, las membranas, preferentemente las membranas multiorificios, y, opcionalmente, la tubería de recogida del filtrado.

Los módulos de membrana pueden, en una realización, por ejemplo, tener forma cilíndrica, en el que la sección transversal puede tener cualquier forma, tal como redondeada, oval, triangular, cuadrada o con forma de polígono. Se prefiere la forma redonda, que conduce a una distribución de flujo y presiones más uniforme en el elemento de membrana y evita la recogida de material filtrado en determinadas áreas tales como esquinas, por ejemplo, formas cuadradas o triangulares.

En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención tienen una configuración de dentro hacia fuera ("alimentación interior") con el filtrado fluyendo desde el interior de una fibra hueca o membrana multiorificios hacia el exterior.

En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención tienen una configuración e infiltración desde el exterior ("alimentación exterior").

En una realización preferida, membranas, elementos de filtración, módulos de filtración y sistemas de filtración de acuerdo con la invención se configuran de tal manera que pueden someterse a operaciones de contralavado, en las que el filtrado se lava a través de membranas en la dirección opuesta al modo de filtración.

En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención se encajan.

En otra realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención se sumergen en el fluido que se va a someter a la filtración.

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

En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención tienen una configuración de final muerto y pueden hacerse funcionar en un modo de final muerto.

En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención tienen e una configuración en flujo cruzado y/o se pueden hacer funcionar en modo de flujo cruzado.

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

En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención tienen una configuración que permite al módulo limpiarse y fregarse con aire.

En una realización, los módulos de filtración incluyen un módulo de carcasa, en el que se dispone al menos un elemento de filtración como se ha descrito anteriormente en el módulo de carcasa. Por lo cual, el elemento de filtración

se dispone vertical u horizontalmente. El módulo de carcasa se prepara, por ejemplo, de plástico reforzado con fibra (FRP) o acero inoxidable.

5 En una realización, el al menos un elemento de filtración se dispone en el módulo de carcasa de tal manera que el eje central longitudinal del elemento de filtración y el eje central longitudinal de la carcasa se superponen. preferentemente, el elemento de filtración está encerrado en el módulo de carcasa, de tal manera que se forma una junta anular entre el módulo de carcasa y el elemento de carcasa. La junta anular entre el elemento de carcasa y el módulo de carcasa en funcionamiento permite una distribución de presiones uniforme en la dirección axial a lo largo del módulo de filtración.

10 En otra realización, el elemento de filtración se dispone de tal manera que la al menos una tubería de recogida del permeato se localiza sustancialmente en la parte posterior del módulo de filtración o elemento de filtración. En este contexto, sustancialmente en la parte superior, incluye cualquier posición en la parte externa de la membrana que se dispone a $\pm 45^\circ$, prefiriéndose $\pm 10^\circ$, prefiriéndose particularmente 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 longitudinal del elemento de filtración. Disponiéndose la tubería de recogida del permeato de esta manera, el aire que reside en el módulo o sistema de filtración antes de entrar puede recogerse en la tubería de recogida del permeato, que a continuación puede ventearse después del arranque cuando empieza la operación de filtración. En particular, las bolsas de aire pueden desplazarse por el permeato, que se alimenta al módulo o sistema de filtración al comienzo. Liberando aire desde el módulo o sistema de filtración aumenta el área activa del elemento de membrana, aumentando por tanto el efecto de filtración. Además, disminuye el riesgo de ensuciamiento debido a las bolsas de aire atrapado. Además, el módulo de filtración preferido se monta horizontalmente a fin de orientar la tubería de recogida del permeato de acuerdo con ello.

25 En otra realización, el elemento de filtración se dispone de tal manera que las al menos dos tuberías de recogida del permeato se localizan opuestas entre sí en la parte externa del elemento de filtración. En esta realización, el módulo de filtración puede orientarse de tal manera que una de las tuberías de recogida del permeato se dispone sustancialmente en la parte superior del elemento de filtración, mientras que el otro tubo se dispone sustancialmente en la parte inferior del elemento de filtración. Este modo de ventilación puede conseguirse a través de la tubería superior, mientras que la tubería inferior permite un volumen de salida mayor a una presión constante. Además, las tuberías de recogida del permeato pueden tener dimensiones más pequeñas en comparación con las otras configuraciones que proporcionan más espacio a para rellenar con el elemento de membrana y aumentan por tanto la capacidad de filtración.

30 En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención pueden tener una configuración como se desvela en el documento WO 2010/121628, pág. 3, ln. 25. a pág. 9, ln 5, y especialmente como se muestra en la Fig. 2 y la Fig. 3 del documento WO 2010/121628.

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

40 En una realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención son módulos de membrana de filtración capilar que comprenden un filtro de carcasa proporcionado con una entrada, una salida y un compartimento de membrana que se acomoda a un haz de membranas de acuerdo con la invención, dichas membranas se encajan en ambos extremos del módulo de membrana en soportes de membrana y se proporciona dicho compartimento de membrana con conductos de descarga acoplados a la salida para el transporte del permeato. En una realización, dichos conductos de descarga comprenden al menos una lamela de descarga proporcionada en el compartimento de membrana que se extiende sustancialmente en la dirección longitudinal de las membranas de filtración.

45 Otro aspecto de la invención son los sistemas de filtración que comprenden elementos de membrana de acuerdo con la invención. Al conectar múltiples módulos de filtración normalmente aumenta la capacidad del sistema de filtración. preferentemente, los módulos de filtración y los elementos de filtración abarcados se montan horizontalmente y los adaptadores se usan, por consiguiente, para conectar los módulos de filtración.

En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden matrices de módulos en paralelo.

50 En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden matrices de módulos en posición horizontal.

En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden matrices de módulos en posición vertical.

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

En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención utilizan el filtrado recogido en un tanque de

recogida de filtrado para contralavar los módulos de filtración.

En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención utilizan el filtrado recogido de uno o más módulos de filtración para contralavar otro módulo de filtración.

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

5 En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden un tubo de recogida del filtrado al que se puede aplicar aire presurizado para aplicar un contralavado de alta intensidad.

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

15 En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden más un módulo de filtración dispuestos verticalmente en una fila, en ambos de cuyos lados se dispone una tubería de entrada para el fluido a filtrar y que se abre a tuberías de recogida individualmente asignadas que están dispuestas a lo largo de una fila, donde cada módulo de filtración tiene para el filtrado al menos un puerto de salida que se vacía en una tubería de recogida de filtrado, por lo que, situada a lo largo de los laterales de cada fila de módulos de filtración, hay una tubería de recogida que tiene ramas de tubería asignadas a dicha tubería a cada lado del módulo de filtración mediante la cual se puede conectar directamente el módulo de filtración asignado, en la que la tubería de recogida de filtrado corre por encima y paralela a las dos tuberías de recogida superiores adyacentes.

20 En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden una tubería de recogida de filtrado que está conectada a cada uno de los módulos de filtración del respectivo sistema de filtración y que está diseñada como un depósito del agua para contralavar el sistema de filtración, en el que el sistema de filtración está configurado de tal forma que, durante el modo de contralavado, se aplica aire presurizado a la tubería de recogida de filtrado para empujar el agua de permeato desde la tubería de recogida de permeato a través de los módulos de membrana en dirección inversa.

25 En una realización, los sistemas de filtración de acuerdo con la invención comprenden una pluralidad de filas de módulos dispuestas en paralelo dentro de una estructura de soporte para módulos y que se puede alimentar con agua bruta a través de puertos de suministro/drenaje y cada cara final respectivamente líneas de suministro/drenaje asociadas respectivamente e incluyendo cada una un puerto de drenaje sobre una pared lateral del filtrado, a la que se conecta una línea de recogida del filtrado para drenar el filtrado, en el que se proporcionan medios de válvula para controlar al menos un modo de filtración y contralavado, en el que, en el modo de contralavado, una válvula de control en el suministro secundario de la primera línea de suministro/drenaje que lleva agua bruta de una fila de módulos está cerrada, pero una válvula de control en el lado de drenaje asociado de la otra línea de suministro/drenaje de una fila de módulos que sirva para drenar el agua de contralavado está abierta, mientras que el resto de las filas del módulo están abiertas, para garantizar que el contralavado de una fila de módulos de la estructura de módulos con el filtrado simultáneamente producido por la otra fila de módulos.

30

35

A partir de ahora en el presente documento, cuando se hace referencia al uso de "membranas" para determinadas aplicaciones, esto debería incluir el uso tanto de membranas como de elementos de filtración, módulos de membrana y sistemas de filtración que comprenden dichas membranas y/o módulos de membrana.

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

En una realización preferida de la invención, las membranas de acuerdo con la invención, especialmente las membranas de RO, FO o NF se utilizan para la desalación de agua de mar o agua salobre.

45 Las membranas de acuerdo con la invención, especialmente las membranas de RO, FO o NF se utilizan para la desalación de agua con un contenido de sales en peso elevado de, por ejemplo, 3 a 8 % en peso. Por ejemplo, las membranas de acuerdo con la invención son adecuadas para la desalación de agua procedente de la minería y producción de petróleo/gas y procesos de fracturación geológica, para obtener altos rendimientos en estas aplicaciones.

50 También se pueden usar diferentes tipos de membranas de acuerdo con la invención conjuntamente en sistemas híbridos combinando 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.

En otra realización preferida, las membranas de acuerdo con la invención, especialmente las membranas de NF, UF o MF se utilizan para el tratamiento del agua antes de la desalación de agua de mar o agua salobre.

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

Las membranas de acuerdo con la invención, especialmente las membranas de RO y/o FO se pueden utilizar en el procesamiento de alimentos, por ejemplo, para concentrar, desalar o deshidratar alimentos líquidos (tales como zumos de frutas), para la producción de proteínas de lactosuero en polvo y para la concentración de la leche, el permeato UF para fabricar lactosuero en polvo, que contiene lactosa, se puede concentrar mediante RO, procesamiento de vinos, provisión de agua para lavado de vehículos, fabricación de jarabe de arce, en la producción electroquímica de hidrógeno para evitar la formación de minerales sobre la superficie del electrodo, para suministrar agua para llenar acuarios.

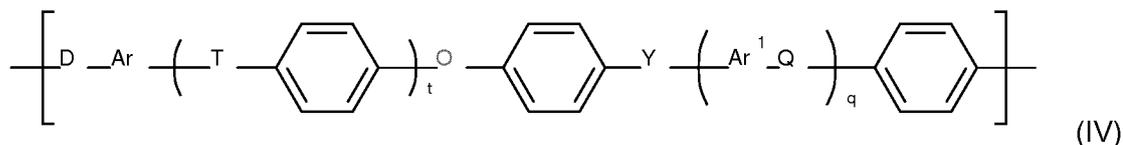
Las membranas de acuerdo con la invención, especialmente las membranas de UF, se pueden usar en aplicaciones médicas tales como la diálisis y otros tratamientos de la sangre, procesamiento de alimentos, concentración para fabricar queso, procesamiento de proteínas, desalación e intercambio de disolventes de proteínas, fraccionamiento de proteínas, clarificación de zumo de fruta, recuperación de vacunas y antibióticos de caldo de fermentación, purificación de agua calidad de laboratorio, desinfección de agua de bebida (incluida la eliminación de virus), eliminación de sustancias endocrinas y pesticidas combinado con un pretratamiento con carbón activo en suspensión.

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

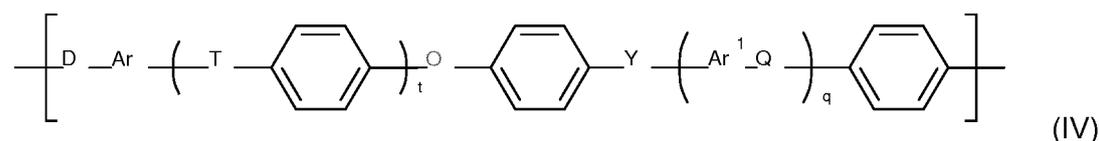
Las membranas de acuerdo con la invención, especialmente las membranas NF, se pueden usar para separar iones divalentes y/o iones de metales radioactivos, por ejemplo, en aplicaciones de minería, recuperación de catalizadores homogéneos, procesos de reacción con desalación.

Otro aspecto de la presente invención son copolímeros de bloques que comprenden bloques de éter de poliarileno y bloques de poli(óxido de alquileno), en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden unidades de óxido de etileno y unidades de al menos un óxido de alquileno seleccionado entre poli(óxido de propileno), óxido de butileno o tetrahidrofurano.

Los bloques de copolímeros de éter de poliarileno adecuados de acuerdo con la invención son conocidos como tales por expertos en la materia y pueden formarse a partir de unidades de éteres de poliarileno de la fórmula general IV



en el que dichos bloques de éter de poliarileno corresponden a la fórmula IV



en la que D representa un enlace químico u O, Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = SO₂ e Y = SO₂ y en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden segmentos de óxido de etileno en las posiciones terminales de dichos bloques de óxido de alquileno.

En particular, D es un átomo de oxígeno -O- cuando se une a otra unidad de éter de arileno. D es un enlace químico cuando se une a un bloque de poli(óxido de alquileno).

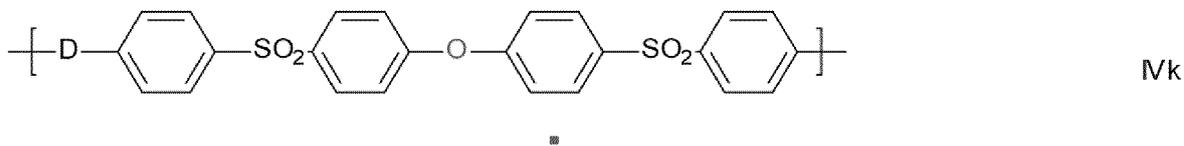
Los éteres de poliarileno se preparan normalmente mediante policondensación de los compuestos de partida adecuados en disolventes apróticos dipolares a temperatura elevada (véase, por ejemplo, R.N. Johnson y col., J. Polym. Sci. A-1 5 (1967) 2375, J.E. McGrath y col., Polymer 25 (1984) 1827).

Se pueden proporcionar bloques de éter de poliarileno adecuados haciendo reaccionar al menos un compuesto de partida de la estructura X-Ar-Y (M1) con al menos un compuesto de partida de la estructura HO-Ar-OH (M2) en presencia de un disolvente (L) y de una base (B), donde

- Y es un átomo de halógeno,
- X se selecciona entre átomos de halógeno y OH, preferentemente entre átomos de halógeno, especialmente F, Cl o Br, y
- Ar es 1,4-fenileno.

En una realización, un éter de poliarileno que está formado a partir de unidades de la fórmula general IVk con las definiciones anteriores se proporciona en presencia de un disolvente (L):

Las unidades presentes con preferencia dentro del éter de poliarileno son las que comprenden al menos una de las siguientes unidades estructurales de repetición IVk:



Dichos éteres de poliarileno se denominan polietersulfona (PESU).

- 5 Los bloques de éter de poliarileno adecuados tienen preferentemente un peso molecular medio M_n (promedio en número) en el intervalo de 2000 a 70000 g/mol, de forma especialmente preferente 5000 a 40000 g/mol y de forma particularmente preferente 7000 a 30000 g/mol. El peso molecular promedio de los bloques de éteres de poliarileno puede controlarse y calcularse mediante la relación de los monómeros que forman los bloques de éteres de poliarileno, como se describe por H.G. Elias en "An Introduction to Polymer Science" VCH Weinheim, 1997, página 125.
- 10 Los expertos en la materia conocen compuestos de partida adecuados y no están sometidos a ninguna restricción fundamental, con la condición de que los sustituyentes mencionados sean suficientemente reactivos en una sustitución aromática nucleófila.
- Los compuestos de partida preferidos son difuncionales. "Difuncional" significa que el número de grupos reactivos en la sustitución aromática nucleófila 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 en detalle a continuación.
- 15 Se da preferencia a los compuestos de partida monoméricos, lo que significa que la reacción se lleva a cabo preferentemente procediendo de monómeros y no procediendo de prepolímeros.
- El compuesto de partida (M1) utilizado es preferentemente una dihalodifenilsulfona. El compuesto de partida (M2) utilizado es preferentemente una dihidroxidifenilsulfona.
- 20 Los compuestos de partida adecuados (M1) son especialmente dihalodifenilsulfonas tales como 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-difluorodifenilsulfona, 4,4'-dibromodifenilsulfona, proporcionándose preferencia concreta a la 4,4'-diclorodifenilsulfona y 4,4'-difluorodifenilsulfona.
- Los compuestos preferidos (M2) son, por consiguiente, aquellos que tienen dos grupos de hidroxilo fenólico.
- Los grupos OH fenólicos se hacen reaccionar preferentemente en presencia de una base a fin de aumentar la reactividad hacia los sustituyentes de halógeno del compuesto de partida (M1).
- 25 Es preferible, proceder a partir del compuesto de dihidroxilo aromático anteriormente mencionado (M2), mediante la adición de una base (B), para preparar sus sales de dipotasio o disodio y para hacerla reaccionar con el compuesto de partida (M1). Los compuestos anteriormente mencionados se pueden usar además individualmente o en combinación de dos o más de los compuestos anteriormente mencionados.
- 30 Se prefiere concretamente dihidroxidifenilsulfona como compuesto de partida (M2).
- Sin embargo, también es posible usar compuestos trifuncionales. En este caso, las estructuras ramificadas son el resultado. Si se usa un compuesto de partida trifuncional (M2), se da preferencia a 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)etano.
- Las relaciones que se van a usar derivan en principio de la estequiometría de la reacción de policondensación que procede con la eliminación teórica del cloruro de hidrógeno, y se establecen por la persona experta en la materia de una manera conocida.
- 35 En una realización preferida, la relación de los grupos finales de halógeno a los grupos finales fenólicos se ajusta mediante el establecimiento controlado de un exceso del compuesto de partida de dihalógeno (M1) en relación a un compuesto difuncional (M2) como compuesto de partida y poli(óxido de alquileno).
- Más preferentemente, la relación molar (M1)/(M2) en esta realización es de 1,001 a 1,3, incluso más preferentemente de 1,003 a 1,25, de forma especialmente preferente de 1,005 a 1,15, lo más preferente de 1,01 a 1,1.
- 40 Preferentemente, la relación molar (M1) / (M2 + poli(óxido de alquileno)) es de 1,002 a 1,25, más preferentemente 1,005 a 1,2.
- Como alternativa, es también posible usar un compuesto de partida (M1) donde X = halógeno e Y = OH. En este caso, la relación de los grupos finales de halógeno a OH usada es preferentemente de 1,001 a 1,25, más preferentemente de 1,003 a 1,2, especialmente de 1,005 a 1,15, lo más preferente de 1,01 a 1,1.
- 45

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

5 Los disolventes (L) preferidos en el contexto de la presente invención son orgánicos, especialmente disolventes polares apróticos. Los disolventes adecuados tienen también un punto de ebullición en el intervalo de 80 a 320 °C, especialmente 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 asimétricamente halogenados, anisol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, N-metil-2-pirrolidona y/o N-etil-2-pirrolidona. También es posible usar mezclas de estos disolventes.

un disolvente preferido es especialmente N-metil-2-pirrolidona y/o N-etil-2-pirrolidona.

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

15 Los compuestos de partida (M1) y (M2) y el poli(óxido de alquileno) se hacen reaccionar en presencia de una base (B). Las bases son preferentemente anhidras. Las bases adecuadas son especialmente metales alcalinos anhidros y/o carbonatos de metales alcalinotérreos, preferentemente, carbonato de sodio, carbonato potásico, carbonato de calcio o las mezclas de las mismas, dándose 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 medidor del tamaño de partículas en una suspensión de N-metil-2-pirrolidona.

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

20 La reacción de los compuestos de partida adecuados (M1) y (M2) y poli(óxido de alquileno) se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 250 °C, preferentemente 100 a 220 °C, determinándose el límite de temperatura superior por 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.

25 Especialmente, los materiales de partida adecuados, bases, disolventes, relaciones de todos los componentes implicados, tiempos de reacción y parámetros de reacción similares a temperaturas y presiones así como procedimientos de elaboración adecuados se desvelan en el documento US 4.870.153, columna 4, ln. 11 a columna 17, ln. 64, documento EP 113 112, pág. 6, ln. 1 a pág. 9, ln. 14, documento EP-A 297 363, pág. 10, ln. 38 a pág. 11, ln. 24, documento EP-A 135 130, pág. 1, ln. 37 a pág. 4, ln. 20.

30 Los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden unidades de óxido de etileno y unidades de al menos un óxido de alquileno que es diferente del óxido de etileno, cada una en forma polimerizada.

Los ejemplos de óxidos de alquileno diferentes de los óxidos de etileno incluyen óxido de propileno (PO), óxido de butileno (BO), óxido de estireno (SO) y tetrahidrofurano (THF).

Preferentemente, dicho al menos un óxido de alquileno que es diferente de óxido de etileno se selecciona entre óxido de propileno, óxido de butileno y tetrahidrofurano, especialmente de forma preferente PO y THF.

35 Preferentemente, los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados son copolímeros segmentados por sí mismos que comprenden segmentos de óxido de etileno ("poli(óxido de etileno)") y al menos un segmento de óxido de propileno, óxido de butileno o tetrahidrofurano ("poli(óxido de propileno), poli(óxido de butileno) de politetrahidrofurano").

Los bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden al menos un segmento de poli(óxido de etileno) y al menos un segmento de al menos un poli(óxido de alquileno) que es diferente del poli(óxido de etileno).

40 Preferentemente, los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden al menos un segmento de poli(óxido de etileno) y al menos un segmento de al menos un poli(óxido de alquileno) que es diferente del poli(óxido de etileno), óxido de butileno y/o tetrahidrofurano.

45 los bloques de poli(óxido de alquileno) preferentemente adecuados comprenden al menos un segmento de poli(óxido de etileno) y al menos un segmento de al menos un poli(óxido de alquileno) que es diferente del poli(óxido de etileno), óxido de butileno o tetrahidrofurano, o las mezclas de las mismas.

50 En una realización, los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados están terminados en un lado con un grupo alquilo o arilo, que conduce a copolímeros en bloque que comprenden moléculas poliméricas individuales de la estructura general AB o ABA, siendo A un bloque de poli(óxido de alquileno) y siendo B un bloque de éter de poliarileno. En el caso en el que los bloques de poli(óxido de alquileno) estén terminados en un lado con un grupo alquilo o arilo, normalmente al menos 50 % en moles, preferentemente al menos un 70 % en moles, más preferentemente al menos 90 e incluso más preferentemente al menos 95 % en moles de todas las moléculas poliméricas individuales que comprende un bloque de poli(óxido de alquileno) que están comprendidas en copolímeros en bloque de acuerdo con la invención que tienen la estructura general AB o ABA.

En una realización preferida, los polióxidos de alquileno adecuados transportan un grupo OH en ambas posiciones terminales, que conduce a los copolímeros en bloque que pueden comprender múltiples bloques de poli(óxido de alquileno) en una molécula polimérica individual.

5 En una realización, al menos un 50 % en moles, más preferentemente al menos 70 % en moles, incluso más preferentemente al menos 80 % en moles, de forma especialmente preferente al menos 90 % en moles y de forma particularmente preferente al menos 95 % en moles o al menos 99 % en moles de las moléculas poliméricas individuales comprendidas en los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden al menos un bloque de poli(óxido de alquileno) y al menos un bloque de éter de poliarileno.

10 Los polióxidos de alquileno adecuados pueden ser lineales o ramificados. La ramificación del poli(óxido de alquileno) puede conseguirse, por ejemplo, incluyendo monómeros que transportan un grupo epóxido y un resto OH o un resto cloro en el poli(óxido de alquileno). Preferentemente, los polióxidos de alquileno adecuados son lineales.

15 Los polióxidos de alquileno comprenden segmentos de poli(óxido de etileno) (PEO) en las posiciones terminales, mientras que los segmentos de polióxidos de alquileno diferentes de poli(óxido de etileno) similares a poli(óxido de propileno) (PPO), poli(óxido de butileno) (PBO) y poli-THF (pTHF) están preferentemente comprendidos en posiciones centrales. Los bloques de poli(óxido de alquileno) preferidos tienen la estructura PEO-PPO-PEO, PEO-PBO-PEO o PEO-pTHF-PEO.

en realizaciones menos preferidas, los bloques de poli(óxido de alquileno) tienen la estructura de PEO-PPO-pTHF-PPO-PEO.

20 En otra realización menos preferida, los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados tienen la estructura PEO-PPO/PBO/pTHF-PEO, lo que significa que los segmentos centrales comprenden al menos dos de los óxidos de alquileno seleccionados entre óxido de butileno, óxido de propileno y/o tetrahidrofurano distribuidos en el segmento o en la forma de subsegmentos.

En las realizaciones especialmente preferidas, los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención comprenden bloques de poli(óxido de alquileno) de la fórmula general (I), (II) o (III):

25
$$R-(OCH_2-CH_2)_m-(OCH_2-CH_2-CH_2-CH_2)_n-(OCH_2-CH_2)_o-O- \quad (I),$$

$$R-(OCH_2-CH_2)_m-(OCH_2-CH(CH_3))_n-(OCH_2-CH_2)_o-O- \quad (II),$$

$$R-(OCH_2-CH_2)_m-(OCH_2-CH(CH_2CH_3))_n-(OCH_2-CH_2)_o-O- \quad (III),$$

en la que

30 R denota hidrógeno o un resto alifático o aromático o un enlace químico, en el que el promedio en número de m y o para todos los bloques de poli(óxido de alquileno) de acuerdo con la correspondiente fórmula I, II o III y tiene el mismo resto R presente en el copolímero de bloques es independientemente de 1,1 a 40;

y en el que el promedio en número de n para todos los bloques de poli(óxido de alquileno) de acuerdo con la correspondiente fórmula I, II o III y tiene el mismo resto R presente en el copolímero de bloques es de 10 a 500.

35 Preferentemente, el promedio de m y o en número sobre todos los bloques de poli(óxido de alquileno) presentes en el copolímero en bloque es idéntico o difieren en no más de 0,5 o incluso más preferentemente 0,1.

Los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden normalmente un número promedio de 12,2 a 580 unidades de óxido de alquileno. Preferentemente, los polióxidos de alquileno adecuados comprenden 15 a 300, más preferentemente 20 a 150, incluso más preferentemente 25 a 100 unidades de óxido de alquileno.

40 Los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden normalmente un promedio en número de 1,1 a 40 unidades de óxido de etileno por segmento de óxido de etileno, preferentemente 1,5 a 30, más preferentemente de 2 a 25, incluso más preferentemente 5 a 10 unidades de óxido de etileno por segmento de óxido de etileno.

45 Los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden normalmente un promedio en número de 10 a 500 unidades de óxido de propileno, óxido de butileno y/o tetrahidrofurano, preferentemente 20 a 400, más preferentemente 30 a 300 e incluso más preferentemente 40 a 150 unidades.

50 En una realización, los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden solo óxido de etileno y óxido de propileno y comprenden un promedio en número de 10 a 500 unidades de óxido de propileno, preferentemente 20 a 400, más preferentemente 30 a 300 e incluso más preferentemente 40 a 150 unidades y la relación molar promedio en número de óxido de propileno a óxido de etileno es de 200:1 a 1:1, preferentemente 150:1 a 1.5:1, más preferentemente 100:1 a 2:1 y aún más preferentemente 50:1 a 5:1. En otra realización, la relación molar promedio en número del óxido de propileno respecto al óxido de etileno puede ser de 40:1 a 10:1 o de 35:1 a 20:1.

En una realización, los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden solo óxido de etileno y óxido de

- 5 butileno y comprende un promedio en número de 10 a 500 unidades de óxido de butileno, preferentemente 20 a 400, más preferentemente 30 a 300 e incluso más preferentemente 40 a 150 unidades y la relación molar promedio en número de óxido de butileno a óxido de etileno es de 200:1 a 1:1, preferentemente 150:1 a 1.5:1, más preferentemente 100:1 a 2:1 y aún más preferentemente 50:1 a 5:1. En otra realización, la relación molar promedio en número del óxido de butileno respecto al óxido etileno es de 40:1 a 10:1 o de 35:1 a 20:1.
- 10 En una realización, los bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados comprenden solo el óxido de etileno y tetrahidrofurano y comprenden un promedio en número de 10 a 500 unidades de tetrahidrofurano, preferentemente 20 a 400, más preferentemente 30 a 300 e incluso más preferentemente 40 a 150 unidades y la relación molar promedio en número de tetrahidrofurano a óxido de etileno es de 200:1 a 1:1, preferentemente 150:1 a 1.5:1, más preferentemente 100:1 a 2:1 y aún más preferentemente 50:1 a 5:1. En otra realización, la relación molar promedio en número del tetrahidrofurano al óxido de etileno es de 40:1 a 10:1 o de 35:1 a 20:1.
- 15 Los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden bloques de poli(óxido de alquileno) y bloques de polióxido de éter de poliarileno. Normalmente, al menos 70 % en moles, preferentemente al menos 80 % en moles, y más preferentemente al menos 90 % en moles e incluso más preferentemente al menos 99 % en moles de dichos bloques de óxido de polialquileno están unidos covalentemente a un bloque de éter de poliarileno. En una realización preferida, esencialmente todos los bloques de poli(óxido de alquileno) están unidos covalentemente a un bloque de éter de poliarileno. Normalmente, dichos bloques de poli(óxido de alquileno) están unidos covalentemente a un bloque de éter de poliarileno mediante un grupo -O- (un grupo éter).
- 20 En una realización, los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención comprenden moléculas poliméricas individuales de la estructura general AB o ABA, siendo A un bloque de poli(óxido de alquileno) y siendo B un bloque de éter de poliarileno. Normalmente, al menos un 50 % en moles, preferentemente al menos un 70 % en moles, más preferentemente al menos 90 e incluso más preferentemente al menos 95 % en moles de todas las moléculas poliméricas individuales que comprende un bloque de poli(óxido de alquileno) que están comprendidas en copolímeros en bloque de acuerdo con la invención que tienen la estructura general AB o ABA.
- 25 En una realización, al menos un 50 % en moles, más preferentemente al menos 70 % en moles, incluso más preferentemente al menos 80 % en moles, de forma especialmente preferente al menos 90 % en moles y de forma particularmente preferente al menos 95 % en moles o al menos 99 % en moles de las moléculas poliméricas individuales comprendidas en los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención comprenden al menos un bloque de poli(óxido de alquileno) y al menos un bloque de éter de poliarileno.
- 30 En realizaciones preferidas, los bloques de óxido de poliarileno en copolímeros en bloque son, polietersulfonas.
- 35 Normalmente, el peso molecular promedio M_w (determinado mediante GPC de acuerdo con el procedimiento proporcionado en la sección experimental) de los copolímeros en bloque de acuerdo con la invención es 5000 a 150.000 g/mol, preferentemente 7500 a 50.000 g/mol, más preferentemente 10.000 a 30.000 g/mol. este era un resultado sorprendente de la presente invención, que los copolímeros en bloque útiles de acuerdo con la invención pueden prepararse con alto peso molecular, especialmente en comparación con los copolímeros en bloque que comprenden un bloque de poli(óxido de alquileno) que no comprende PEO.
- 40 Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención tienen preferentemente una polidispersidad (M_w/M_n) de 1,5 a 5, más preferentemente 2 a 4 (determinada mediante GPC de acuerdo con el procedimiento suministrado en la sección experimental).
- 45 Normalmente, los os copolímeros de bloques de acuerdo con la invención comprenden dos temperaturas de transición vítrea. Por ejemplo, los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención pueden tener una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -80 a -20 °C y una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 100 a 225 °C (determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), como se describe en la sección experimental).
- Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención son útiles para fabricar membranas o la capa que separa las membranas, especialmente en membranas de ultrafiltración, nanofiltración o microfiltración.
- 50 En una realización, los os copolímeros de bloques de acuerdo con la invención se usan para preparar capas de soporte, materiales transportadores, capas estabilizantes de otras partes de las membranas, especialmente en membranas de ósmosis inversa u ósmosis directa.
- Otro aspecto de la presente invención son los procesos para preparar los os copolímeros de bloques de acuerdo con la invención.
- 55 En una realización menos preferida de la invención, los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención se preparan a partir de bloques de éter de arileno que se preparan fácilmente y bloques de poli(óxido de alquileno) adecuados que se tratan con un disolvente adecuado en condiciones de reacción adecuadas.
- En otra realización menos preferida de la invención, los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención se preparan a partir de polialquilenglicoles terminados en α,ω -Cl haciendo reaccionar dichos polialquilenglicoles

terminados en α,ω -Cl con los monómeros que forman los bloques de éter de arileno. Dichos procesos se desvelan por ejemplo en el documento EP 781795 de la pág. 5, ln. 42. a pág. 7, ln 52.

En una realización preferida de la invención, los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención se preparan preparando éteres de poliarileno adecuados en presencia de poli(óxidos de alquileno) adecuados.

- 5 Por ejemplo, los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención se pueden preparar haciendo reaccionar compuestos de bishalogeno y bifenoles aromáticos o sales de los mismos en presencia de al menos una base adecuada en presencia de poli(óxidos de alquileno). Los poli(óxidos de alquileno) adecuados ("bloques de poli(óxido de alquileno)") para los copolímeros de acuerdo con la invención se han descrito anteriormente.

Las bases adecuadas para estos procesos son, por ejemplo, carbonatos o hidróxidos inorgánicos.

- 10 Por ejemplo, los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención se pueden preparar a partir de la reacción de compuestos de bishalogeno aromáticos y bisfenoles aromáticos o sales de los mismos en presencia de poli(óxidos de alquileno) y en presencia de al menos un metal alcalino o carbonato de amonio o hidrogenocarbonato en un disolvente aprótico, como se describe el documento US 4.870.153, columna 4, ln. 11 a columna 17, ln. 64, documento EP 113 112, pág. 6, ln. 1 a pág. 9, ln. 14, documento EP-A 297 363, pág. 10, ln 38 a la pág. 11, ln. 24, documento EP-A 135 130, pág. 1, ln 37 a la pág. 4, ln.

Los procesos de acuerdo con la invención permiten la preparación de copolímeros de bloques de acuerdo con la invención con un tiempo de reacción relativamente corto y con elevada pureza.

- 20 Los procesos de acuerdo con la invención permiten la preparación de copolímeros de bloques de acuerdo con la invención con un elevado peso molecular, especialmente en comparación con los copolímeros en bloque que comprenden bloques de poli(óxido de alquileno) que no comprende PEO.

Los procesos de acuerdo con la invención normalmente no necesitan ninguna etapa de destilación ni el uso de equipos de arrastre.

Los procesos de acuerdo con la invención normalmente no requieren ninguna etapa de secado.

- 25 Otro aspecto de la invención son copolímeros de bloques que se obtienen usando procesos de acuerdo con la invención.

Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención tienen alta flexibilidad.

Además, los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención muestran un ángulo de contacto bajo cuando entra en contacto con agua. Por lo tanto, los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención son fácilmente humectables con agua.

- 30 Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención tienen una temperatura de transición vítrea muy superior.

Además, los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención tienen muy buenas estabilidades dimensionales, alta resistencia de distorsión al calor, buenas propiedades mecánicas y buenas propiedades ignífugas y biocompatibilidad. Se pueden procesar y manipular a altas temperatura, permitiendo la fabricación de productos que se exponen a altas temperaturas y se someten, por ejemplo a la desinfección usando vapor, vapor de agua o temperaturas elevadas, por ejemplo, por encima de 100 °C o por encima de 125 °C. Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención son adicionalmente adecuados en aplicaciones que implican el moldeo por inyección.

- 35 Además, los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención se pueden producir eficazmente con tiempos de reacción cortos y uso de equipo simple. Tienen elevados números de viscosidad y elevadas masas moleculares y comprenden una elevada relación de del poli(óxido de alquileno) utilizado.

- 40 Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención son útiles para fabricar productos con exigencias elevadas por sus propiedades químicas y mecánicas. Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención son especialmente útiles para fabricar membranas.

Ejemplos

Abreviaturas:

- 45 DCDPS 4,4'-Diclorodifenilsulfona
 DHDPS 4,4'-Dihidroxifenilsulfona
 NMP N-metilpirrolidona
 DMAc Dimetilacetamida
 PWP permeación de agua pura
 50 MWCO corte de pesos moleculares

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

5 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 0,5 m, flujo: 2,5 l/h). Las perlas así obtenidas se extrajeron a continuación con agua a 85 °C durante 20 horas (caudal de agua 160 l/h). A continuación, las perlas se secaron hasta un contenido en agua menor del 0,1 % en peso.

La distribución de pesos moleculares y el peso molecular promedio de los copolímeros se determinó por mediciones con en DMAc.

10 Las mediciones por GPC se realizaron usando dimetilacetamida/0,5 % en peso LiBr como eluyente. La concentración de la solución de polímero fue de 4 mg/ml. Tras la filtración (tamaño de poro 0,2 µm), se inyectaron 100 µl de esta solución en el sistema GPC. Para la separación, se utilizaron 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. Como sistema de detección, se usó un DRI Agilent 1100.

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

15 El contenido de poli(óxido de alquileo) en total o de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o politetrahidrofurano en el copolímero de bloques se determinó usando RMN ¹H en CDCl₃. La intensidad de señal de las señales de resonancia para los átomos de H de los grupos de polialquileo se comparó con la intensidad de la señal de las señales de resonancia de los átomos de H de los grupos aromáticos comprendido en bloques de éter de poliarileno. Esta comparación proporciona la relación de poli(óxido de alquileo) a éter de poliarileno que se puede usar para calcular el contenido de poli(óxido de alquileo) en el copolímero en peso.

20 La relación del poli(óxido de alquileo) incorporado al copolímero de bloque es la relación entre la masa de poli(óxido de alquileo) comprendido en el copolímero de bloque (determinado mediante RMN, véase anteriormente) y la masa de poli(óxido de alquileo) usada como material de partida.

25 La temperatura de transición vítrea de los productos se determinó mediante análisis por DSC. Todas las mediciones por DSC se realizaron usando un DSC 2000 de TA Instruments con una velocidad de calentamiento de 20 K/min. Aproximadamente 5 mg de material se introdujeron en un recipiente de aluminio y se cerró herméticamente. En el primer ciclo, las muestras se calentaron a 250 °C, se enfriaron rápidamente a -100 °C y después en un segundo ciclo se calentaron a 250 °C. Los valores de T_g proporcionados se determinaron durante el segundo ciclo.

30 Los ángulos de contacto entre el agua y la superficie de las películas preparadas mediante compresión en fundido de las muestras se obtuvieron usando un instrumento de medición del ángulo de contacto (sistema de análisis de forma de gota DSA 10 MK 2 de Krüss GmbH Alemania).

Para la medición del ángulo de contacto, una muestra de 2 cm² se fijó a un portaobjetos. Una gota de agua se colocó sobre las muestras con una pistola de microlitros. La forma de la gota se registró mediante una cámara CCD. Un programa informático de reconocimiento de imágenes analizó el ángulo de contacto.

35 Preparación de los copolímeros:

Ejemplo comparativo 1: Copolímero PESU-PPO

40 En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 430,62 g de DCDPS, 367,75 g de DHDPS, 136,83 g de poli(óxido de propileno) con una masa molecular promedio en número Mn de 4561 g/mol y 217,68 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 789,5 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 190 °C durante una hora. En lo sucesivo, se debe entender que el tiempo de reacción es el tiempo durante el cual la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

45 Después de un tiempo de reacción de ocho horas, la reacción se detuvo por adición de 1460 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

Ejemplo comparativo 2: Copolímero PESU-pTHF

50 En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 574,16 g de DCDPS, 475,32 g de DHDPS, 200 g de politetrahidrofurano con una masa molecular promedio en número Mn de 2000 g/mol y 297,15 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 1053 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

- 5 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1947 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

Ejemplo 3: Copolímero PESU-(PEO-PPO-PEO)

- 10 En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 430,62 g de DCDPS, 364,00 g de DHDPS, 90 g de un copolímero segmentado con la estructura PEO-PPO-PEO con una masa molecular promedio en número Mn de 2001 g/mol y con un promedio en número de dos unidades de óxido de etileno por segmento de PEO y 217,68 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 790 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

- 20 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1400 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

Ejemplo 4: Copolímero PESU-(PEO-PPO-PEO)

- 25 En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 430,62 g de DCDPS, 367,75 g de DHDPS, 87 g de un polímero segmentado con la estructura PEO-PPO-PEO con una masa molecular promedio en número Mn de 2900 g/mol y con un promedio en número de seis unidades de óxido de etileno por segmento de PEO y 217,68 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 790 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

- 30 El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1400 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

Ejemplo 5: Copolímero PESU-(PEO-pTHF-PEO)

- 35 En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 574,16 g de DCDPS, 485,33 g de DHDPS, 144 g de un copolímero segmentado con la estructura PEO-pTHF-PEO con una masa molecular promedio en número Mn de 2404 g/mol y con un promedio en número de cinco unidades de óxido de etileno por segmento de PEO y 290,24 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 1333 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

- 45 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1667 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

Ejemplo 6: Copolímero PESU-(PEO-pTHF-PEO)

- 50 En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 520,94 g de DCDPS, 431,13 g de DHDPS, 218,05 g de un copolímero segmentado con la estructura PEO-pTHF-PEO con una masa molecular promedio en número Mn de 2404 g/mol y con un promedio en número de cinco unidades de óxido de

etileno por segmento de PEO y 269,53 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 1209 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

- 5 El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1511 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

10 **Ejemplo 7: Copolímero PESU-(PEO-pTHF-PEO)**

En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 574,16 g de DCDPS, 474,32 g de DHDPDS, 372 g de un polímero segmentado con la estructura PEO-pTHF-PEO con una masa molecular promedio en número Mn de 3720 g/mol y con un promedio en número de 22 unidades de óxido de etileno por segmento de PEO y 297,15 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 1333 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

- 20 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1667 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

Ejemplo comparativo 8: Copolímero PESU-PEO

En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 574,16 g de DCDPS,

475,32 g de DHDPDS, 205 g de PEO con una masa molecular promedio en número Mn de 2050 g/mol y 290,24 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 1053 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1947 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

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

	1	2	3	4	5	6	7	8
número de viscosidad [ml/g]	47,7	33,9	61,0	85,3	71,9	73,6	60,2	75,4
Contenido de PEO (% en peso)			0,5	1,9	2,3	3,5	13,7	18,2
Contenido de PPO (% en peso)	9,7	---	11,2	9,0	---	---	---	---
Contenido de pTHT (% en peso)	---	7,0	---	---	10,6	16	12,6	---
Relación de incor. de poli(óxido de alquileno) [%]	58	38	98	98	95	92	90	99
Mw/Mn	3,1	2,9	2,8	2,9	3,0	2,8	2,9	2,9
Tg [°C]	-73/188	n.d./165	-67/211	-66/179	-66/197	-67/189	-67/142	129
ángulo de contacto con l agua [°]	67	69	38	31	35	31	27	56

Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención mostraron un número de viscosidad más alto que los ejemplos comparativos. La relación de poli(óxido de alquileno) incorporado al copolímero de bloques respecto del uso del poli(óxido de alquileno) como material de partida es muy alto.

- 40 Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención mostraron un ángulo de contacto con el agua reducido respecto de los ejemplos comparativos.

Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención tenían dos temperaturas de transición vítrea diferentes y mostraron una estructura de fases diferenciadas.

Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención mostraron temperaturas de transición vítrea muy superiores.

Preparación de membranas

5 Ejemplo M1: Preparación de membranas de lámina plana PESU

10 En un matraz de tres bocas provisto de agitador magnético, se introdujeron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g de poliétersulfona (PESU, Ultrason® E 6020P). La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea viscosa transparente. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se coló sobre una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina Erichsen Coating funcionando a una velocidad de 5 mm/min. la película de membrana se dejó reposar durante 30 segundos antes de su inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

15 Una vez que la membrana se hubo despegado 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 eliminar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y después una vez con una solución de NaBisulfito al 0,5 % en peso para eliminar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta comenzar la caracterización.

20 Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características estructurales de las membranas de UF con una dimensión de al menos 10x15 cm de tamaño. La membrana comprendía una capa de piel superior fina (1-3 micrómetros) y una capa porosa por debajo (espesor: 100-150 micrómetros).

Ejemplo M2: Membranas de lámina plana basadas en el Copolímero 1

25 En un matraz de tres bocas provisto de agitador magnético, se introdujeron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g del copolímero de bloques obtenido en el Ejemplo 1. La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea viscosa transparente. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se coló sobre una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina Erichsen Coating funcionando a una velocidad de 5 mm/min. la película de membrana se dejó reposar durante 30 segundos antes de su inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

30 Una vez que la membrana se hubo despegado 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 eliminar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y después una vez con una solución de NaBisulfito al 0,5 % en peso para eliminar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta comenzar la caracterización.

35 Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características estructurales de las membranas de UF con una dimensión de al menos 10x15 cm de tamaño. La membrana comprendía una capa de piel superior fina (1-3 micrómetros) y una capa porosa por debajo (espesor: 100-150 micrómetros).

Ejemplo M3: Membranas de lámina plana basadas en el Copolímero 4

40 En un matraz de tres bocas provisto de agitador magnético, se introdujeron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g del copolímero de bloques obtenido en el Ejemplo 46. La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea viscosa transparente. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se coló sobre una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina Erichsen Coating funcionando a una velocidad de 5 mm/min. la película de membrana se dejó reposar durante 30 segundos antes de su inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

45 Una vez que la membrana se hubo despegado 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 eliminar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y después una vez con una solución de NaBisulfito al 0,5 % en peso para eliminar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta comenzar la caracterización.

50 Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características estructurales de las membranas de UF con una dimensión de al menos 10x15 cm de tamaño. La membrana comprendía una capa de piel superior fina (1-3 micrómetros) y una capa porosa por debajo (espesor: 100-150 micrómetros).

Ejemplo M4: Membranas de lámina plana basadas en el Copolímero 6

En un matraz de tres bocas provisto de agitador magnético, se introdujeron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g del copolímero de bloques obtenido en el Ejemplo 6. La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea viscosa transparente. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se coló sobre una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina Erichsen Coating funcionando a una velocidad de 5 mm/min. la película de membrana se dejó reposar durante 30 segundos antes de su inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

Una vez que la membrana se hubo despegado 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 eliminar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y después una vez con una solución de NaBisulfito al 0,5 % en peso para eliminar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta comenzar la caracterización.

Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características estructurales de las membranas de UF con una dimensión de al menos 10x15 cm de tamaño. La membrana comprendía una capa de piel superior fina (1-3 micrómetros) y una capa porosa por debajo (espesor: 100-150 micrómetros).

Ejemplo M5: Membranas de lámina plana basadas en el Copolímero 8

En un matraz de tres bocas provisto de agitador magnético, se introdujeron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g del copolímero de bloques obtenido en el Ejemplo 46. La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea viscosa transparente. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se coló sobre una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina Erichsen Coating funcionando a una velocidad de 5 mm/min. la película de membrana se dejó reposar durante 30 segundos antes de su inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

Una vez que la membrana se hubo despegado 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 eliminar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y después una vez con una solución de NaBisulfito al 0,5 % en peso para eliminar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta comenzar la caracterización.

Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características estructurales de las membranas de UF con una dimensión de al menos 10x15 cm de tamaño. La membrana comprendía una capa de piel superior fina (1-3 micrómetros) y una capa porosa por debajo (espesor: 100-150 micrómetros).

Caracterización de las membranas:

Usando una celda de presión con un diámetro de 60 mm, se estudió la permeación de agua pura en las membranas usando agua ultrapura (agua exenta de sales, adicionalmente filtrada con un sistema Millipore UF). En un ensayo posterior, se filtró una solución de diferentes patrones de PEG a una presión de 0,15 bares (15 kPa). Según las mediciones por GPC de la alimentación y el permeato, se determinó el corte de peso molecular (MWCO). En la tabla 2 se resumen los datos obtenidos.

Para simular el estrés térmico que se produce durante la esterilización con vapor, las membranas se introdujeron en un horno precalentado fijado a 120 °C durante 5 minutos. El acortamiento de las membranas con respecto al tamaño inicial de la muestra (40 mm*40 mm) y el aspecto también se proporcionan en la tabla 2.

Tabla 2: Caracterización de las membranas obtenidas en los ejemplos M1 a M5

Muestra	M1 (referencia)	M2 (referencia)	M3	M4	M5 (referencia)
PWP [l/m ² *h*bar]	490	>2500 (defectos)	850	940	620
MWCO [kg/mol]	90	> 1000	100	100	95
Acortamiento [%]	5	>50, arrugado	12	9	27

Las membranas que comprenden copolímeros de bloques útiles de acuerdo con la invención muestran mayor permeabilidad al agua para una separación comparable o incluso algo mejor que la membrana de referencia. Además, Las membranas que comprenden copolímeros útiles de acuerdo con la invención muestran una estabilidad térmica muy superior que otros copolímeros hidrófilos.

masa molecular promedio en número Mn de 4561 g/mol y 217,68 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 789,5 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 190 °C durante una hora. En lo sucesivo, se debe entender que el tiempo de reacción es el tiempo durante el cual la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

Después de un tiempo de reacción de ocho horas, la reacción se detuvo por adición de 1460 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

Ejemplo comparativo 2: Copolímero PESU-pTHF

5 En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 574,16 g de DCDPS, 475,32 g de DHDPS, 200 g de politetrahidrofurano con una masa molecular promedio en número Mn de 2000 g/mol y 297,15 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 1053 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

15 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1947 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

Ejemplo 3: Copolímero PESU-(PEO-PPO-PEO)

20 En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 430,62 g de DCDPS, 364,00 g de DHDPS, 90 g de un copolímero segmentado con la estructura PEO-PPO-PEO con una masa molecular promedio en número Mn de 2001 g/mol y con un promedio en número de dos unidades de óxido de etileno por segmento de PEO y 217,68 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 790 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

25 El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1400 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

Ejemplo 4: Copolímero PESU-(PEO-PPO-PEO)

30 En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 430,62 g de DCDPS, 367,75 g de DHDPS, 87 g de un polímero segmentado con la estructura PEO-PPO-PEO con una masa molecular promedio en número Mn de 2900 g/mol y con un promedio en número de seis unidades de óxido de etileno por segmento de PEO y 217,68 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 790 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

40 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1400 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

Ejemplo 5: Copolímero PESU-(PEO-pTHF-PEO)

45 En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 574,16 g de DCDPS, 485,33 g de DHDPS, 144 g de un copolímero segmentado con la estructura PEO-pTHF-PEO con una masa molecular promedio en número Mn de 2404 g/mol y con un promedio en número de cinco unidades de óxido de etileno por segmento de PEO y 290,24 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 1333 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

50 El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor

se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1667 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

5 Ejemplo 6: Copolímero PESU-(PEO-pTHF-PEO)

En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 520,94 g de DCDPS, 431,13 g de DHDPS, 218,05 g de un copolímero segmentado con la estructura PEO-pTHF-PEO con una masa molecular promedio en número Mn de 2404 g/mol y con un promedio en número de cinco unidades de óxido de etileno por segmento de PEO y 269,53 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 1209 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

15 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1511 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

Ejemplo 7: Copolímero PESU-(PEO-pTHF-PEO)

20 En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 574,16 g de DCDPS, 474,32 g de DHDPS, 372 g de un polímero segmentado con la estructura PEO-pTHF-PEO con una masa molecular promedio en número Mn de 3720 g/mol y con un promedio en número de 22 unidades de óxido de etileno por segmento de PEO y 297,15 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 1333 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

30 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1667 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

Ejemplo comparativo 8: Copolímero PESU-PEO

35 En un reactor de vidrio de 4 litros provisto de termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean Stark, 574,16 g de DCDPS, 475,32 g de DHDPS, 205 g de PEO con una masa molecular promedio en número Mn de 2050 g/mol y 290,24 g de carbonato de potasio con un tamaño de partículas promedio en volumen de 32,4 µm se suspendieron en 1053 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

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

El agua que se formó en la reacción se eliminó continuamente por destilación. El nivel de disolvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de más cantidad de NMP.

40 Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo por adición de 1947 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una tasa a un caudal de 20 l/h y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se retiró por filtración.

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

	1	2	3	4	5	6	7	8
número de viscosidad [ml/g]	47,7	33,9	61,0	85,3	71,9	73,6	60,2	75,4
Contenido de PEO (% en peso)			0,5	1,9	2,3	3,5	13,7	18,2
Contenido de PPO (% en peso)	9,7	---	11,2	9,0	---	---	---	---
Contenido de pTHT (% en peso)	---	7,0	---	---	10,6	16	12,6	---

Relación de incor. de poli(óxido de alquileo) [%]	58	38	98	98	95	92	90	99
Mw/Mn	3,1	2,9	2,8	2,9	3,0	2,8	2,9	2,9
Tg [°C]	-73/188	n.d./165	-67/211	-66/179	-66/197	-67/189	-67/142	129
ángulo de contacto con l agua [°]	67	69	38	31	35	31	27	56

Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención mostraron un número de viscosidad más alto que los ejemplos comparativos. La relación de poli(óxido de alquileo) incorporado al copolímero de bloques respecto del uso del poli(óxido de alquileo) como material de partida es muy alto.

5 Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención mostraron un ángulo de contacto con el agua reducido respecto de los ejemplos comparativos.

Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención tenían dos temperaturas de transición vítrea diferentes y mostraron una estructura de fases diferenciadas.

Los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención mostraron temperaturas de transición vítrea muy superiores.

Preparación de membranas

10 Ejemplo M1: Preparación de membranas de lámina plana PESU

En un matraz de tres bocas provisto de agitador magnético, se introdujeron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g de poliétersulfona (PESU, Ultrason® E 6020P). La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea viscosa transparente. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se coló sobre una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina Erichsen Coating funcionando a una velocidad de 5 mm/min. la película de membrana se dejó reposar durante 30 segundos antes de su inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

20 Una vez que la membrana se hubo despegado 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 eliminar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y después una vez con una solución de NaBisulfito al 0,5 % en peso para eliminar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta comenzar la caracterización.

25 Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características estructurales de las membranas de UF con una dimensión de al menos 10x15 cm de tamaño. La membrana comprendía una capa de piel superior fina (1-3 micrómetros) y una capa porosa por debajo (espesor: 100-150 micrómetros).

Ejemplo M2: Membranas de lámina plana basadas en el Copolímero 1

30 En un matraz de tres bocas provisto de agitador magnético, se introdujeron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g del copolímero de bloques obtenido en el Ejemplo 1. La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea viscosa transparente. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se coló sobre una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina Erichsen Coating funcionando a una velocidad de 5 mm/min. la película de membrana se dejó reposar durante 30 segundos antes de su inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

35 Una vez que la membrana se hubo despegado 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 eliminar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y después una vez con una solución de NaBisulfito al 0,5 % en peso para eliminar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta comenzar la caracterización.

40 Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características estructurales de las membranas de UF con una dimensión de al menos 10x15 cm de tamaño. La membrana comprendía una capa de piel superior fina (1-3 micrómetros) y una capa porosa por debajo (espesor: 100-150 micrómetros).

Ejemplo M3: Membranas de lámina plana basadas en el Copolímero 4

En un matraz de tres bocas provisto de agitador magnético, se introdujeron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g del copolímero de bloques obtenido en el Ejemplo 46. La mezcla se

5 calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea viscosa transparente. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se coló sobre una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina Erichsen Coating funcionando a una velocidad de 5 mm/min. la película de membrana se dejó reposar durante 30 segundos antes de su inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

10 Una vez que la membrana se hubo despegado 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 eliminar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y después una vez con una solución de NaBisulfito al 0,5 % en peso para eliminar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta comenzar la caracterización.

Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características estructurales de las membranas de UF con una dimensión de al menos 10x15 cm de tamaño. La membrana comprendía una capa de piel superior fina (1-3 micrómetros) y una capa porosa por debajo (espesor: 100-150 micrómetros).

Ejemplo M4: Membranas de lámina plana basadas en el Copolímero 6

15 En un matraz de tres bocas provisto de agitador magnético, se introdujeron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g del copolímero de bloques obtenido en el Ejemplo 6. La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea viscosa transparente. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se coló sobre una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina Erichsen Coating funcionando a una velocidad de 5 mm/min. la película de membrana se dejó reposar durante 30 segundos antes de su inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

20 Una vez que la membrana se hubo despegado 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 eliminar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y después una vez con una solución de NaBisulfito al 0,5 % en peso para eliminar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta comenzar la caracterización.

25 Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características estructurales de las membranas de UF con una dimensión de al menos 10x15 cm de tamaño. La membrana comprendía una capa de piel superior fina (1-3 micrómetros) y una capa porosa por debajo (espesor: 100-150 micrómetros).

30 Ejemplo M5: Membranas de lámina plana basadas en el Copolímero 8

35 En un matraz de tres bocas provisto de agitador magnético, se introdujeron 80 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 15 g del copolímero de bloques obtenido en el Ejemplo 46. La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea viscosa transparente. La solución se desgasificó durante una noche a temperatura ambiente. Después, la solución de membrana se recalentó a 60 °C durante 2 horas y se coló sobre una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 60 °C usando una máquina Erichsen Coating funcionando a una velocidad de 5 mm/min. la película de membrana se dejó reposar durante 30 segundos antes de su inmersión en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

40 Una vez que la membrana se hubo despegado 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 eliminar el PVP. Después de ese procedimiento, la membrana se lavó con agua a 60 °C y después una vez con una solución de NaBisulfito al 0,5 % en peso para eliminar el cloro activo. Después de varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta comenzar la caracterización.

45 Se obtuvo una película continua de lámina plana con las características estructurales de las membranas de UF con una dimensión de al menos 10x15 cm de tamaño. La membrana comprendía una capa de piel superior fina (1-3 micrómetros) y una capa porosa por debajo (espesor: 100-150 micrómetros).

Caracterización de las membranas:

50 Usando una celda de presión con un diámetro de 60 mm, se estudió la permeación de agua pura en las membranas usando agua ultrapura (agua exenta de sales, adicionalmente filtrada con un sistema Millipore UF). En un ensayo posterior, se filtró una solución de diferentes patrones de PEG a una presión de 0,15 bares (15 kPa). Según las mediciones por GPC de la alimentación y el permeato, se determinó el corte de peso molecular (MWCO). En la tabla 2 se resumen los datos obtenidos.

Para simular el estrés térmico que se produce durante la esterilización con vapor, las membranas se introdujeron en un horno precalentado fijado a 120 °C durante 5 minutos. El acortamiento de las membranas con respecto al tamaño inicial de la muestra (40 mm*40 mm) y el aspecto también se proporcionan en la tabla 2.

Tabla 2: Caracterización de las membranas obtenidas en los ejemplos M1 a M5

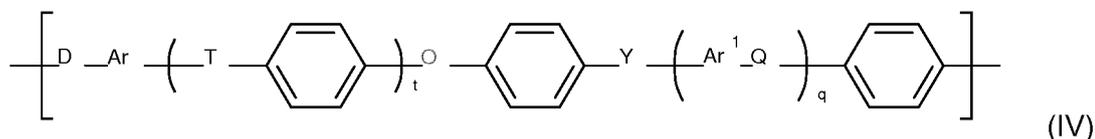
Muestra	M1 (referencia)	M2 (referencia)	M3	M4	M5 (referencia)
PWP [l/m ² *h*bar]	490	>2500 (defectos)	850	940	620
MWCO [kg/mol]	90	> 1000	100	100	95
Acortamiento [%]	5	>50, arrugado	12	9	27

Las membranas que comprenden copolímeros de bloques útiles de acuerdo con la invención muestran mayor permeabilidad al agua para una separación comparable o incluso algo mejor que la membrana de referencia. Además, Las membranas que comprenden copolímeros útiles de acuerdo con la invención muestran una estabilidad térmica muy superior que otros copolímeros hidrófilos.

5

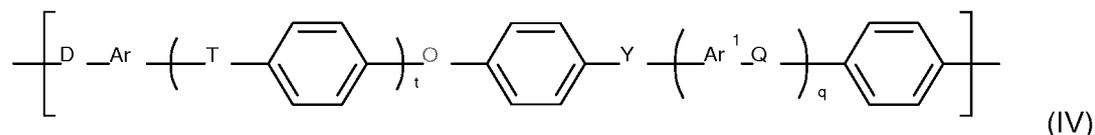
REIVINDICACIONES

1. Membrana que comprende un copolímero de bloques que comprende bloques de éter de poliarileno y bloques de poli(óxido de alquileno), en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden al menos un segmento de poli(óxido de etileno) y al menos un segmento de al menos un poli(óxido de alquileno) que es diferente del poli(óxido de etileno), en el que dichos bloques de éter de poliarileno corresponden a la fórmula IV

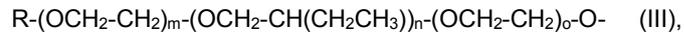
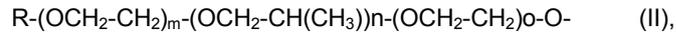
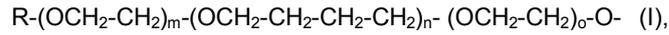


en la que D representa un enlace químico u O, Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = SO₂ e Y = SO₂ y en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden segmentos de óxido de etileno en las posiciones terminales de dichos bloques de óxido de alquileno.

2. Membrana de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho al menos un bloque de poli(óxido de alquileno) que es diferente del poli(óxido de etileno) se selecciona entre poli(óxido de propileno), poli(óxido de butileno) y tetrahidrofurano.
3. Membrana de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que dichas membranas comprenden dicho copolímero de bloques en una cantidad del 0,01 % en peso al 100 % en peso.
4. Membrana de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha membrana es una membrana de UF, MF, RO, FO o NF.
5. Elemento de membrana que comprende membranas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4.
6. Módulo de membrana que comprende membranas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4.
7. Sistema de filtración que comprende módulos de membrana de acuerdo con la reivindicación 6 o elementos de membrana de acuerdo con la reivindicación 5.
8. Uso de membranas, elementos de membrana, módulos de membrana o sistemas de filtración de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores para aplicaciones de tratamiento de aguas, tratamiento de aguas residuales industriales o municipales, desalación del agua de mar o de agua salobre, diálisis, plasmolisis, procesamiento de alimentos.
9. Copolímero de bloques que comprende bloques de éter de poliarileno y bloques de poli(óxido de alquileno), en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden al menos un segmento de poli(óxido de etileno) y al menos un segmento de al menos un poli(óxido de alquileno) que es diferente del poli(óxido de etileno), en el que dichos bloques de éter de poliarileno corresponden a la fórmula IV



- en la que D representa un enlace químico u O, Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = SO₂ e Y = SO₂ y en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden segmentos de óxido de etileno en las posiciones terminales de dichos bloques de óxido de alquileno.
10. El copolímero de bloques de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho al menos un segmento de poli(óxido de alquileno) diferente del poli(óxido de etileno) comprende poli(óxido de propileno), óxido de butileno y/o tetrahidrofurano.
11. El copolímero de bloques de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden un promedio en número de 10 a 500 unidades de poli(óxido de propileno), óxido de butileno y/o tetrahidrofurano.
12. El copolímero de bloques de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 11, en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) comprenden un promedio en número de 1,1 a 40 unidades de poli(óxido de etileno) por segmento de óxido de etileno.
13. El copolímero de bloques de acuerdo con de 9 a 12, en el que dichos bloques de poli(óxido de alquileno) tienen la fórmula general (I), (II) o (III)



en las que

- 5 R denota hidrógeno o un resto alifático o aromático o un enlace químico,
 en el que el promedio en número de m y o para todos los bloques de poli(óxido de alquileo) de acuerdo con la
 correspondiente fórmula I, II o III tiene el mismo resto R presente en el copolímero de bloques es
 independientemente de 1,1 a 40;
- 10 y en el que el promedio en número de n para todos los bloques de poli(óxido de alquileo) de acuerdo con la
 correspondiente fórmula I, II o III tiene el mismo resto R presente en el copolímero de bloques es de 10 a 500.
14. El copolímero de bloques de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 13, en el que dicho copolímero de bloques tiene
 dos temperaturas de transición vítrea.
15. Procedimiento para fabricar el copolímero de bloques de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 14, en el que los
 compuestos de halógenos aromático y de bisfenoles aromáticos o sales de los mismos se hacen reaccionar en
 presencia de al menos una base adecuada y en presencia de poli(óxidos de alquileo) adecuados.
16. Uso de los copolímeros de bloques de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 15 en membranas.