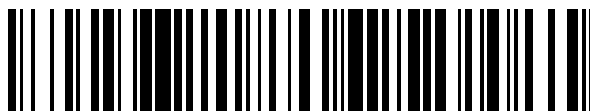


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 594**

51 Int. Cl.:

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 71/52 (2006.01)

B01D 71/68 (2006.01)

B01D 71/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2015 E 15172560 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2962746**

54 Título: **Membranas hidrófilas y método de preparación de las mismas**

30 Prioridad:

30.06.2014 US 201414320415

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

23.02.2021

73 Titular/es:

**PALL CORPORATION (100.0%)
25 Harbor Park Drive
Port Washington, NY 11050, US**

72 Inventor/es:

**AIT-HADDOU, HASSAN y
ONYEMAUWA, FRANK OKEZIE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 807 594 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 hidrófilas y método de preparación de las mismas

Antecedentes de la invención

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

Se han hecho intentos para mejorar una o más de las propiedades superficiales de las membranas preparadas a partir de los polímeros aromáticos. Por ejemplo, se han tratado las membranas con radiación de alta energía o plasma para comunicar hidrofiliidad. En otros ejemplos, se han injertado monómeros hidrófilos a superficies de membranas hidrófobas. También se han hecho intentos para revestir la membrana hidrófoba con polímeros solubles en agua tales como polietilenglicol o polivinilpirrolidona. Los intentos anteriores para mejorar las propiedades, particularmente la hidrofiliidad, sin embargo, tienen uno o más inconvenientes tales como falta de reproducibilidad, falta de estabilidad de la modificación y/o atascamiento de poros.

El documento US 2011/0240550 A1 describe una matriz de separación que comprende una capa superficial porosa y un soporte poroso masivo. Tanto la capa superficial porosa como el soporte poroso masivo comprenden un copolímero de bloques de unidades repetitivas A-B o A-B-A. A y B son en cada caso dos bloques diferentes de oligómero o polímero. Una unidad estructural del bloque A deriva de uno o más monómeros u oligómeros activos en polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP) y una unidad estructural del bloque B deriva de un macroiniciador activo en ATRP termoplástica. Un índice de polidispersidad del copolímero de bloques es al menos aproximadamente 2.

Lo anterior muestra que hay una necesidad no satisfecha de membranas porosas hidrófilas formadas a partir de polímeros aromáticos hidrófobos y de un método para comunicar hidrofiliidad a membranas formadas a partir de polímeros aromáticos hidrófobos.

Breve compendio de la invención

La invención proporciona membranas porosas hidrófilas formadas a partir de polímeros aromáticos hidrófobos y un método para comunicar hidrofiliidad a membranas formadas a partir de polímeros aromáticos hidrófobos.

Así, la invención proporciona una membrana porosa como se define en la reivindicación 1 y un método para su producción como se define en la reivindicación 8. Las realizaciones preferidas resultan de las reivindicaciones dependientes. Cualquier explicación que caiga fuera del alcance de las reivindicaciones es solamente para información.

La presente invención tiene una o más de las siguientes ventajas. La invención proporciona un método fácil para ajustar el grado de hidrofiliidad deseado en una membrana porosa. Se producen copolímeros de bloques de diversos grados de hidrofiliidad a partir de polímeros aromáticos hidrófobos. La composición de los copolímeros de bloques se caracteriza fácilmente mediante técnicas bien conocidas. Las membranas porosas preparadas utilizando los copolímeros de bloques son bajas en extraíbles. Los copolímeros de bloques tienen una fuerte adhesión a polímeros aromáticos hidrófobos. Las membranas porosas son estables a condiciones de proceso tales como tratamiento en autoclave, tratamiento con vapor y extracción con isopropanol (IPA).

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

La Fig. 1A representa la imagen SEM de la sección transversal de una membrana porosa hidrófila de acuerdo con una realización de la invención. La Fig. 1B representa una imagen SEM con un aumento mayor de la sección transversal representada en la Fig. 1A.

La Fig. 2A representa la imagen SEM de la sección transversal de otra membrana porosa hidrófila de acuerdo con una realización de la invención. La Fig. 2B representa una imagen SEM con un aumento mayor de la sección transversal representada en la Fig. 2A.

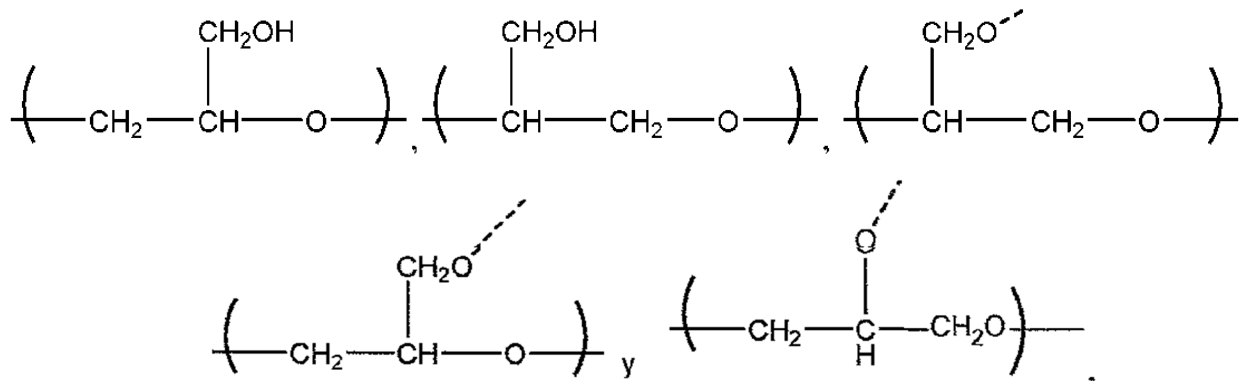
La Fig. 3 ilustra la microestructura de una membrana porosa hidrófila de acuerdo con una realización de la invención. **1** representa un polímero aromático hidrófobo, **2** representa el segmento polimérico hidrófobo aromático del copolímero de bloques de acuerdo con una realización de la invención, y **3** representa el segmento polimérico hidrófilo del copolímero de bloques.

La Fig. 4A representa la imagen SEM de la sección transversal de una membrana de acuerdo con una realización de la invención. La Fig. 4B representa una imagen SEM con un aumento mayor de la imagen representada en la Fig. 4A.

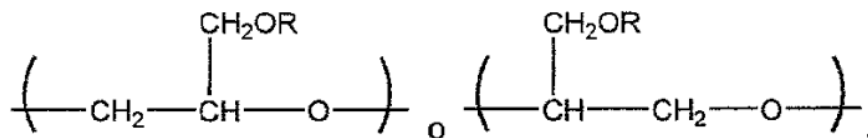
Descripción detallada de la invención

La invención proporciona una membrana porosa hidrófila que comprende un copolímero de bloques de la fórmula: A-B-A (I) o A-B (II), en donde el bloque A es un copolímero de glicidol y éter alilglicidílico, en donde uno o más de los grupos alilo del copolímero han sido reemplazados por un grupo de la fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en donde a es 3 y b es 1 a 3, y X se selecciona de un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un ión dipolar, un grupo de la fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de la fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$, o una sal de los mismos; y el bloque B es un segmento polimérico hidrófobo aromático seleccionado de polisulfona, polietersulfona, poli(éter fenilénico), poli(óxido de fenileno), policarbonato, poli(ftalazinona éter sulfona cetona), poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliéter cetona cetona, poliimida, polieterimida y poliamida-imida.

- 5 De acuerdo con otra realización, la invención proporciona un método para preparar una membrana porosa hidrófila que comprende: (i) proporcionar una disolución de polímero que comprende un disolvente, dicho polímero aromático hidrófobo y dicho copolímero de bloques; (ii) colar la disolución de polímero como una película fina; (iii) someter la película fina a inversión de fase por inmersión en un no disolvente para obtener una membrana porosa; y opcionalmente (iv) lavar la membrana porosa.
- 10 De acuerdo con una realización, el bloque A está comprendido de segmentos de poliglicerol que tienen una o más de las siguientes unidades repetitivas:



y de segmentos de poli(éter alilglicidílico) que tienen una unidad repetitiva de la fórmula:



20

en donde R es alilo.

De acuerdo con esta realización, el bloque A es un copolímero de glicidol y éter alilglicidílico, como se describió anteriormente, en donde uno o más de los grupos alilo del copolímero han sido reemplazados por un grupo de la fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en donde a es 3 y b es 1 a 3, y X se selecciona de un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un ión dipolar, un grupo de la fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de la fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$, o una sal de los mismos.

25

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

30

Uno o más de los grupos alilo en los copolímeros de bloques pueden hacerse reaccionar con un agente adecuado para efectuar los cambios deseados.

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

35

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

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

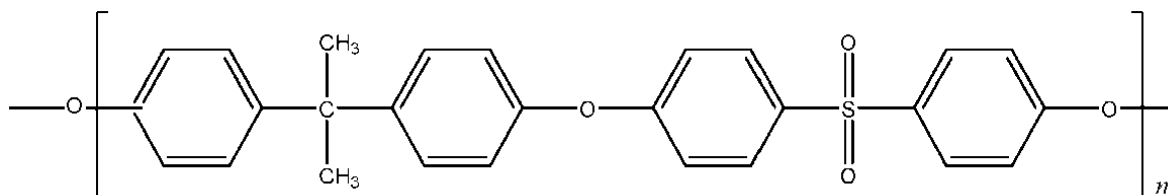
5 El grupo alilo puede ser convertido en un grupo de la fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en donde a es 3 y b es 1 a 3, y X es un grupo de ión dipolar, haciendo reaccionar el grupo alilo con un tiol que lleva un grupo de ión dipolar tal como $HS-(CH_2)_b-X$, en donde X es un grupo que lleva un ión dipolar,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

10 Uno o más de los grupos alilo pueden ser reemplazados por reacción con un haloalcanotiol, por ejemplo, con un fluoroalcanotiol, un cloroalcanotiol, un bromoalcanotiol o un yodoalcanotiol. El grupo acilo de acilalcanotiol puede ser formilo, acetilo, propionilo o butanoilo. La parte alcoxi del alcoxilalcanotiol puede ser un grupo alcoxi C_1-C_6 . La parte alquiltio del alquiltioalcanotiol puede ser un grupo alquilo C_1-C_6 .

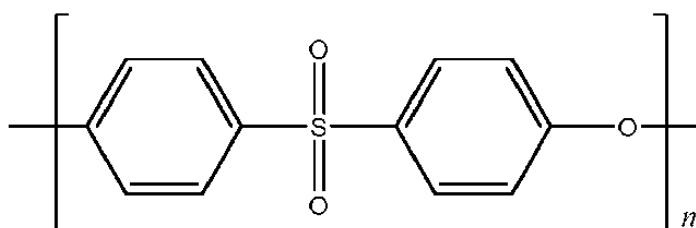
15 En una realización, uno o más de los grupos alilo pueden hacerse reaccionar con un alcanotiol carboxílico o una sal del mismo, un alcanotiol fosfórico o una sal del mismo, un alcanotiol fosfónico o una sal del mismo, un alcanotiol sulfónico o una sal del mismo, un (dialquilamino)alcanotiol o una sal del mismo, un aminoalcanotiol o una sal del mismo, un alquilaminoalcanotiol, un dialquilaminoalcanotiol y un alcanotiol sulfónico de alquilamonio o una sal del mismo.

20 De acuerdo con una realización, el segmento polimérico aromático hidrófobo del copolímero de bloques se selecciona de polisulfona, polietersulfona, poli(éter fenilénico), poli(óxido de fenileno), policarbonato, poli(ftalazinona éter sulfona cetona), poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliéter cetona cetona, poliimida, polieterimida y poliamida-imida, preferiblemente polietersulfona.

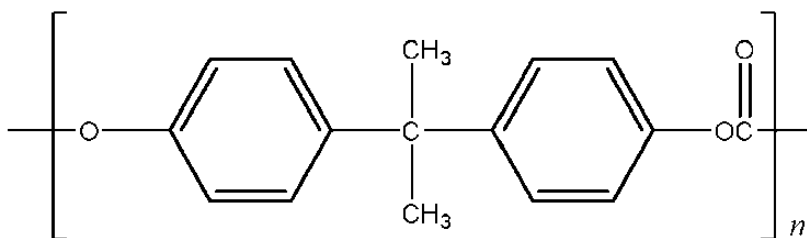
Las realizaciones de los segmentos poliméricos hidrófobos incluyen polisulfona (PS), polietersulfona (PES), policarbonato (PC), poliéter éter cetona (PEEK), poli(ftalazinona éter sulfona cetona) (PPESK), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(éter fenilénico) (PPE), poli(óxido de fenileno) (PPO) y poliéter-imida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



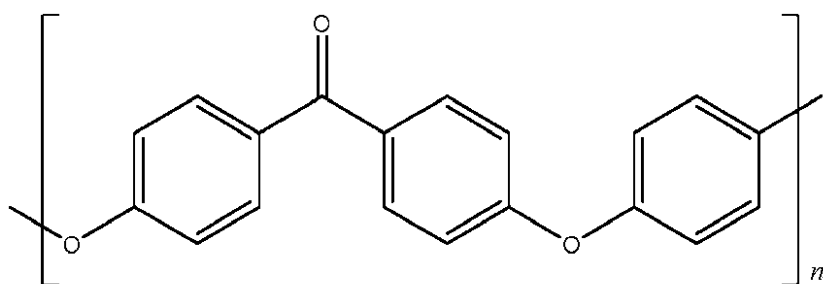
PS



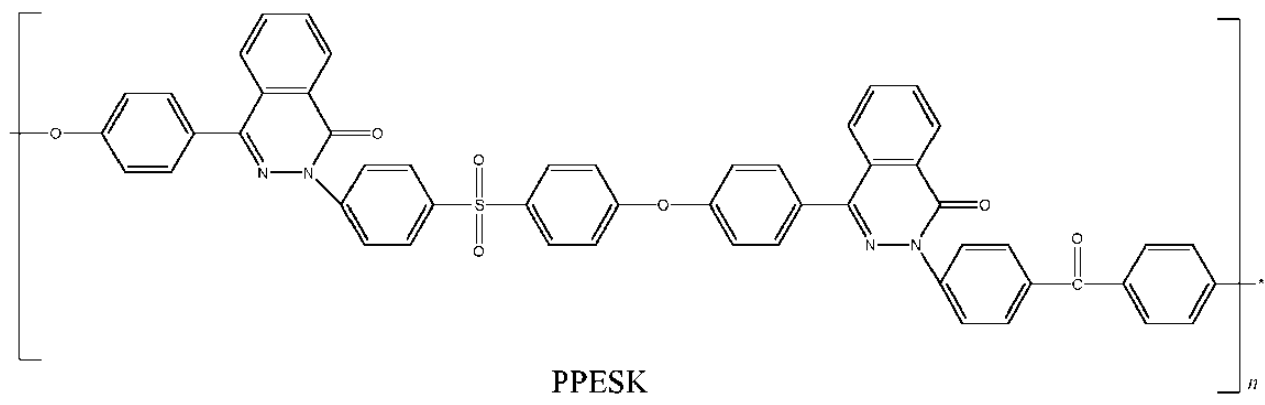
PES



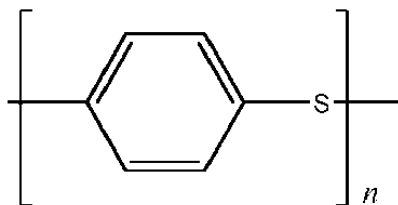
PC



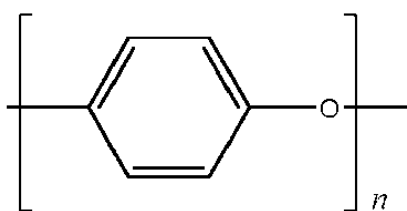
PEEK



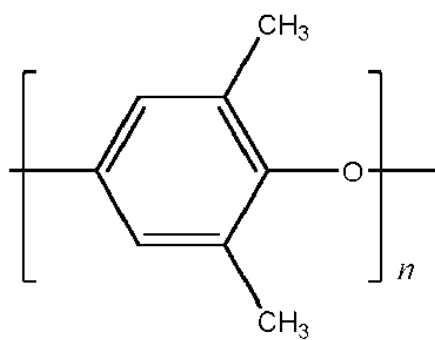
PPESK



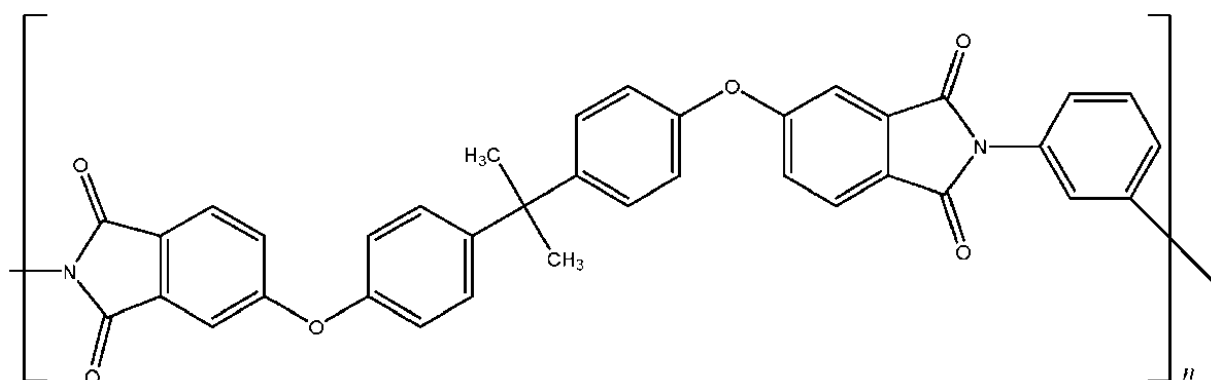
PPS



PPE



PPO

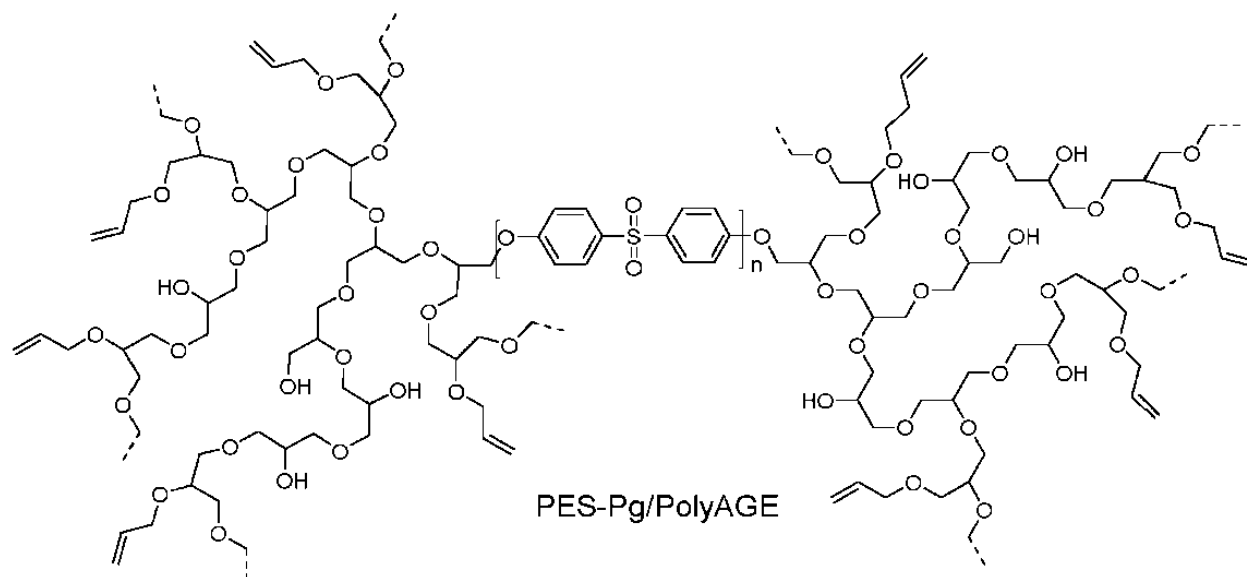


PEI

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

- 5 De acuerdo con una realización, el bloque A es un copolímero ramificado.

De acuerdo con una realización, la membrana porosa hidrófila comprende un copolímero de fórmula (I), que tiene la siguiente estructura:



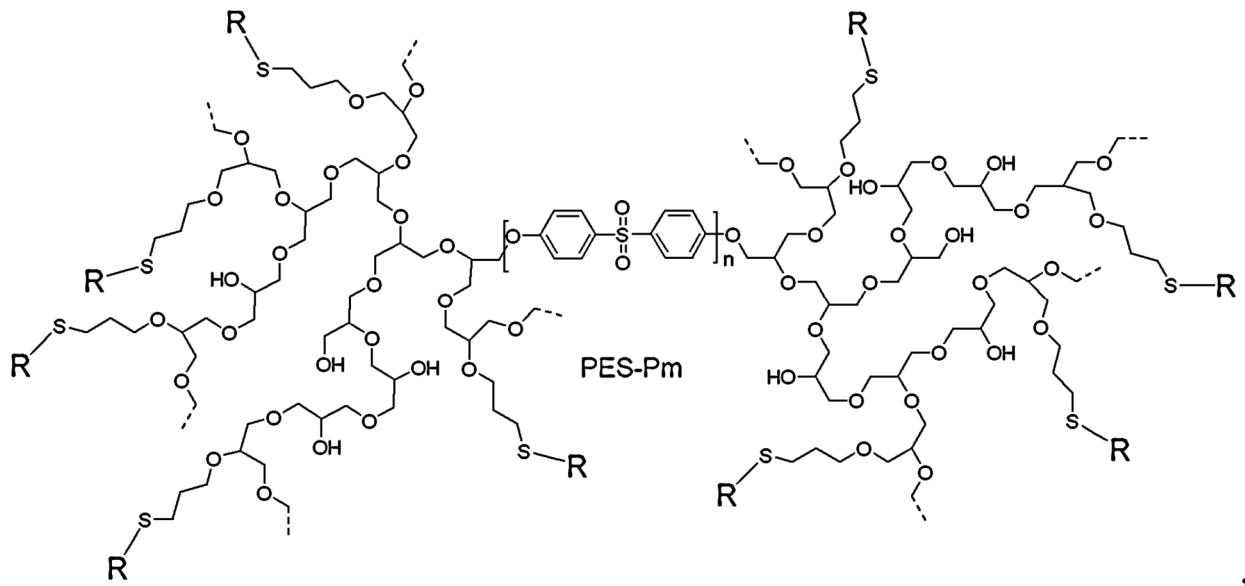
PES-Pg/PolyAGE

- 10 en donde n es 10 a 1.000, preferiblemente aproximadamente 50 a 175, y más preferiblemente aproximadamente 60 a aproximadamente 100. "Pg/PolyAGE" designa un copolímero de glicidol y éter alilglicídico.

De acuerdo con una realización, cuando el segmento aromático hidrófobo es polisulfona, n es aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000, preferiblemente aproximadamente 30 a aproximadamente 225, y más preferiblemente aproximadamente 45 a aproximadamente 130.

- 15 De acuerdo con una realización, el bloque A está presente en el copolímero en una cantidad de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en moles y el bloque B está presente en una cantidad de aproximadamente 50% a aproximadamente 80% en moles. Preferiblemente, el bloque A está presente en una cantidad de aproximadamente 40% a aproximadamente 55% en moles y el bloque B está presente en una cantidad de aproximadamente 40% a aproximadamente 60% en moles.

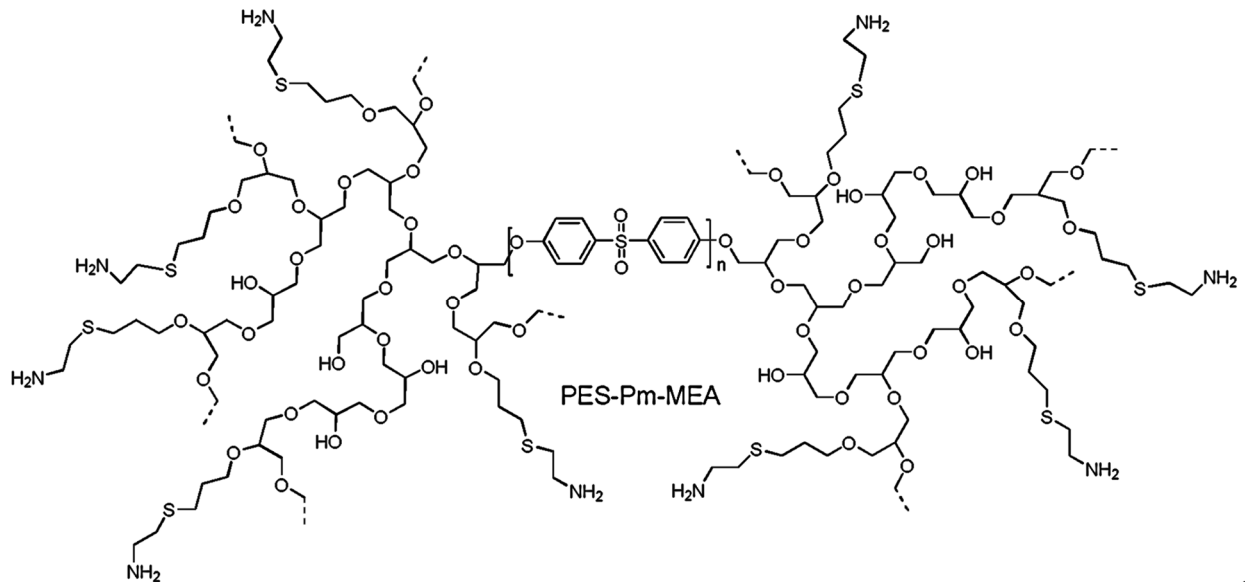
- 20 De acuerdo con una realización, la membrana porosa hidrófila incluye un copolímero de bloques que tiene la siguiente estructura:

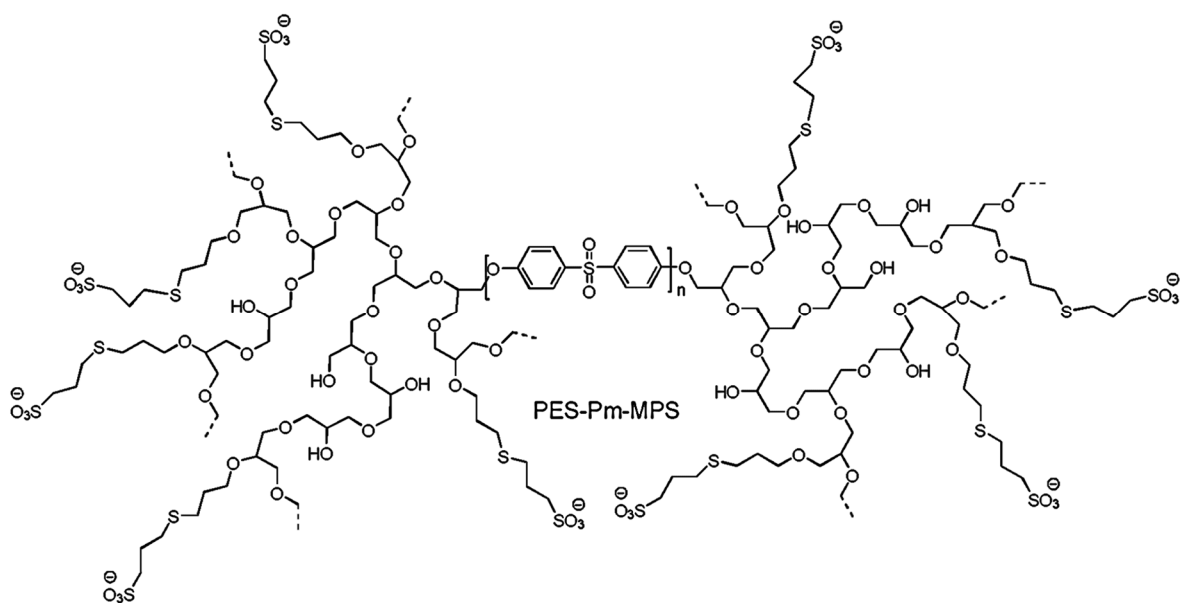
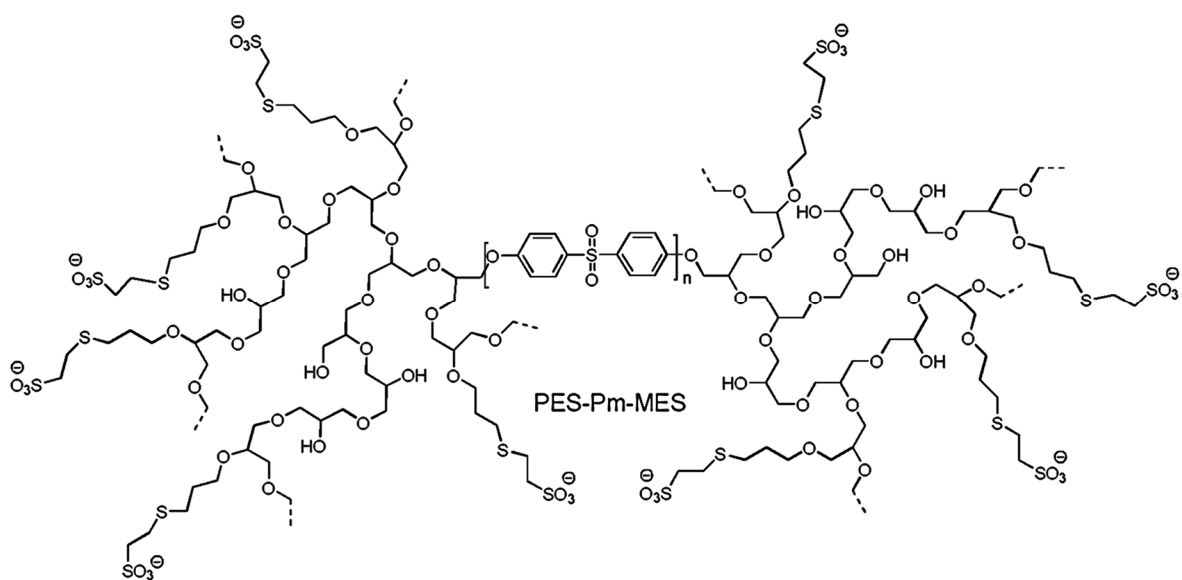
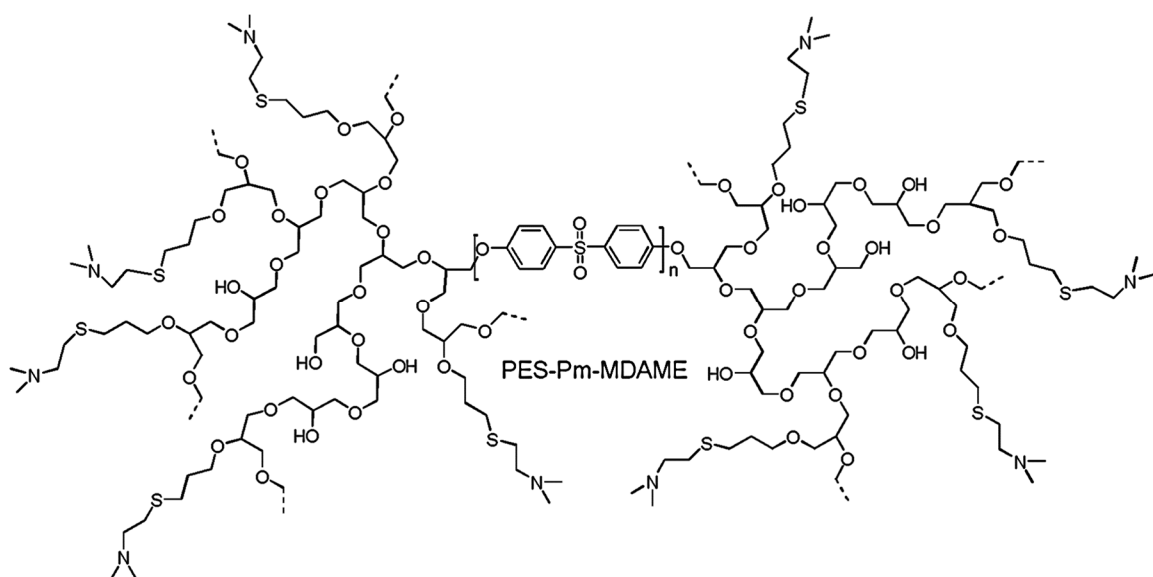


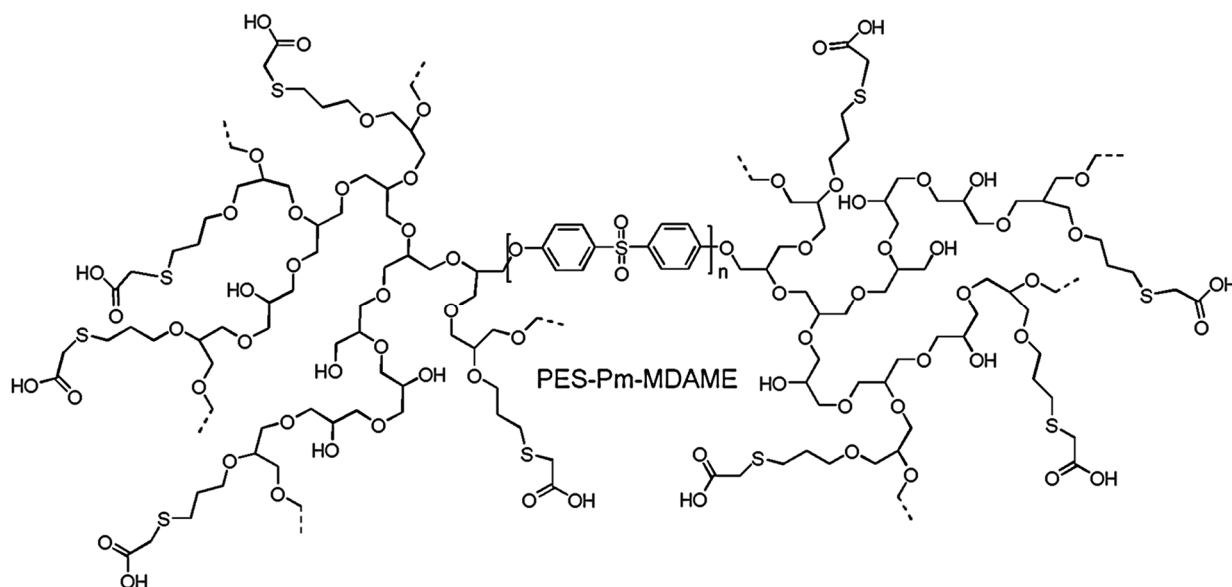
en donde R es alilo o $-(CH_2)_b-X$, en donde X se selecciona de amino, dimetilamino, $-CH_2CH_2SO_3H$, $-CH_2CH_2CH_2SO_3H$, $-CH_2CO_2H$, y $-CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$, y combinaciones de los mismos. "Pm" designa un copolímero de glicidol y éter alilglicídico.

- 5 De acuerdo con una realización, la membrana porosa hidrófila incluye un copolímero, en donde el bloque A está presente en una cantidad de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en moles y el bloque B está presente en una cantidad de aproximadamente 50% a aproximadamente 80% en moles.

De acuerdo con una realización, la membrana porosa hidrófila incluye un copolímero que tiene una de las siguientes estructuras:







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

5 Los copolímeros de bloques pueden prepararse por cualquier método adecuado, por ejemplo, un método que comprende:

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

10 (ii) llevar a cabo una polimerización por apertura de anillo de éter alilglicídico y glicidol en el segmento polimérico aromático hidrófobo.

De acuerdo con una realización, el segmento polimérico aromático hidrófobo se selecciona de polisulfona, polietersulfona, poli(éter fenilénico), poli(óxido de fenileno), policarbonato, poli(ftalazinona éter sulfona cetona), poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliéter cetona cetona, poliimida, polieterimida y poliamida-imida, preferiblemente polietersulfona. El segmento polimérico aromático hidrófobo comprende uno o más, preferiblemente uno o dos, grupos

15 funcionales terminales seleccionados de grupos hidroxilo, mercapto o amino. Los grupos funcionales pueden proporcionarse sobre los segmentos aromáticos hidrófobos por métodos conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se describe la síntesis de polieterimida terminada en hidroxilo en las patentes de EE.UU. 4.611.048 y 7.230.066. Así, por ejemplo, pueden prepararse polieterimiditas terminadas en hidroxilo por la reacción de un anhídrido de bis-éter y una diamina, seguido de una reacción con un aminoalcohol. De manera

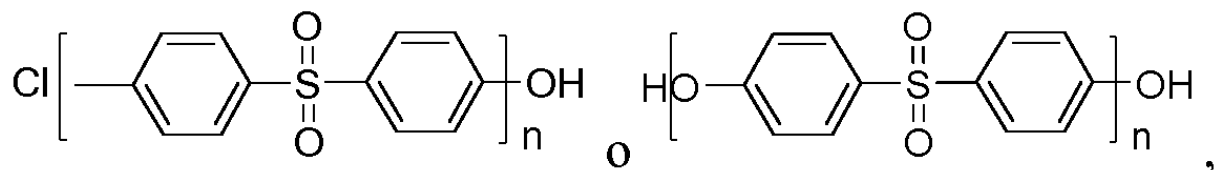
20 ilustrativa, puede prepararse una poliéter imida terminada en hidroxilo por la reacción de dianhídrido de bis(4-(3,4-dicarboxi-fenoxi)fenil)propano y m-fenilendiamina, seguido de una reacción con p-aminofenol. Pueden prepararse polieterimiditas terminadas en amina por la reacción de un anhídrido de bis-éter y una diamina. Así, por ejemplo, puede hacerse reaccionar dianhídrido de bis(4-(3,4-dicarboxi-fenoxi)fenil)propano y m-fenilendiamina para producir una poliéter imida terminada en amina. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 3.847.867.

25 Se describe un PEEK terminado en hidroxilo en Journal of Polymer Science Part B 2006, 44, 541 y Journal of Applied Science 2007, 106, 2936. Así, por ejemplo, puede prepararse PEEK terminado en hidroxilo con grupos terc-butilo colgantes mediante la reacción de sustitución nucleófila de 4,4'-difluorobenzofenona con terc-butilhidroquinona con carbonato de potasio como catalizador.

30 Se describe un policarbonato terminado en hidroxilo en Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 1982, 20, 2289. Así, por ejemplo, puede prepararse un policarbonato terminado en hidroxilo mediante la reacción de bisfenol A y fosgeno, con un bloqueo in situ de algunos de los grupos fenólicos antes de o bien durante la fosgenación. Puede utilizarse trimetilclorosilano, anhídrido trifluoroacético o ácido trifluoroacético para el bloqueo. El grupo bloqueante puede retirarse al final de la polimerización.

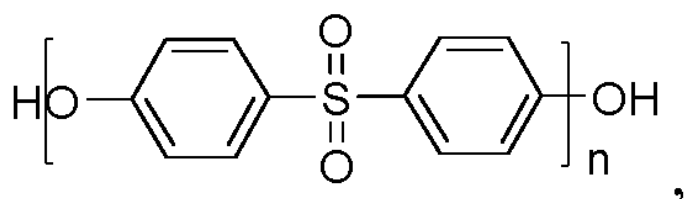
35 Puede prepararse un PPO terminado en hidroxilo como se describe en la patente de EE.UU. 3.318.959. Así, por ejemplo, puede hacerse reaccionar éter poli-2,6-dimetilfenilénico con hidróxido de sodio para obtener un PPO que tiene un contenido de hidroxilo de 2,3 a 3 grupos hidroxilo por molécula.

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

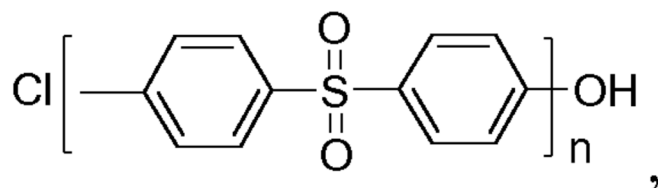


- 5 en donde n es aproximadamente 10 a aproximadamente 1000, preferiblemente aproximadamente 50 a 175, y más preferiblemente aproximadamente 60 a aproximadamente 100.

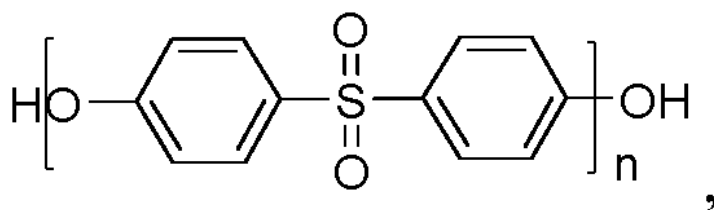
La polietersulfona está disponible en el mercado, por ejemplo, como VIRANTAGE™ VW-10700 de Solvay, con la fórmula



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



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



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

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

- La apertura del anillo de epóxido del glicidol o el éter alilglicidílico es iniciada por el nucleófilo, es decir, anión óxido, grupo amino o anión sulfuro, del segmento polimérico aromático hidrófobo, que está presente como grupo funcional terminal (grupo amino) o es producido por la reacción del grupo terminal (OH o SH) en el segmento polimérico aromático hidrófobo con la base empleada en la reacción. El epóxido de anillo abierto continúa abriendo el epóxido del glicidol y/o éter alilglicidílico siguiente en presencia de una base, y la polimerización del glicidol y el éter alilglicidílico tiene lugar de esta manera. Cuando el SH actúa como nucleófilo, el uso de una base es opcional. Cuando el nucleófilo es un grupo amino, entonces no se requiere una base.

- 30 La polimerización por apertura de anillo puede llevarse a cabo con cualquier base adecuada, por ejemplo, una base seleccionada de carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio, butóxido terciario de sodio, butóxido terciario de potasio, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de amonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de

sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, carbonato de bario, hidróxido de bario, hidróxido de cesio, carbonato de litio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, amida de sodio, amida de litio y combinaciones de los mismos.

De acuerdo con una realización, la polimerización por apertura de anillo puede llevarse a cabo en un disolvente adecuado, particularmente un disolvente aprótico polar. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido y N-metilpirrolidona, y mezclas de los mismos.

La cantidad del hidrófobo polimérico aromático, glicidol y éter alilglicídico puede estar presente en el medio de polimerización en cualquier concentración adecuada, por ejemplo, cada uno puede estar presente en una concentración de aproximadamente 5% a aproximadamente 60% o más, preferiblemente aproximadamente 10% a aproximadamente 50%, y más preferiblemente aproximadamente 20% a aproximadamente 40%, en peso. En una realización, la concentración de cada uno es aproximadamente 30% en peso.

La polimerización por apertura de anillo se realiza de tal modo que la relación del segmento hidrófobo polimérico al glicidol y el éter alilglicídico en la mezcla de reacción es preferiblemente aproximadamente 1:0,1:0,1 a aproximadamente 1:2:2, más preferiblemente aproximadamente 1:0,7:0,7 a aproximadamente 1:1,2:1,2, e incluso más preferiblemente aproximadamente 1:0,8:0,8.

La polimerización por apertura de anillo se realiza a una temperatura adecuada, por ejemplo, de 25 °C a aproximadamente 130 °C, preferiblemente aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C, y más preferiblemente aproximadamente 90 °C a 110 °C.

La polimerización puede llevarse a cabo durante cualquier cantidad de tiempo adecuada, por ejemplo, aproximadamente 1 h a aproximadamente 100 h, preferiblemente aproximadamente 2 h a aproximadamente 40 h, más preferiblemente aproximadamente 3 h a aproximadamente 20 h. El tiempo de polimerización puede variar dependiendo de, entre otros, el grado de polimerización deseado y la temperatura de la mezcla de reacción.

El copolímero de bloques puede aislarse de la mezcla de reacción por precipitación con un no disolvente, p.ej., metanol, etanol o isopropanol. El polímero resultante se seca para retirar cualquier disolvente o no disolvente residuales.

En el copolímero de bloques anterior de la fórmula: A-B-A (I) o A-B (II), uno o más de los grupos alilo del copolímero pueden ser reemplazados por un grupo 1,2-dihidroxipropilo o un grupo de la fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en donde a es 3 y b es 1 a 3, y X es un grupo seleccionado de un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un ión dipolar, un grupo de la fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de la fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$, o una sal de los mismos, haciendo reaccionar el copolímero de bloques con un agente seleccionado de un agente oxidante, un carboxilalcanotiol o una sal del mismo, un alcanotiol sulfónico o una sal del mismo, un (dialquilamino)alcanotiol o una sal del mismo, un haloalcanotiol, hidroxialcanotiol, un acilalcanotiol, un alcoxilalcanotiol, un alquiltioalcanotiol, un aldehídoalcanotiol, un amidoalcanotiol, un carbamoilalcanotiol, un ureidoalcanotiol, un cianoalcanotiol, un nitroalcanotiol, un epoxialcanotiol, cisteína, una acilcisteína, un aminoalcanotiol o una sal del mismo, un alquilaminoalcanotiol, un dialquilaminoalcanotiol un alquilamonioalcanotiol sulfónico o una sal del mismo.

Los copolímeros de bloques pueden caracterizarse por cualquier técnica analítica adecuada. Por ejemplo, la cantidad de segmento polimérico hidrófobo y la cantidad del bloque de glicidol (poliglicerol) pueden determinarse por espectroscopía RMN de protón.

La invención proporciona además un método para preparar una membrana porosa hidrófila que comprende:

- (i) proporcionar una disolución de polímero que comprende un disolvente, dicho polímero aromático hidrófobo, y dicho copolímero de bloques;
- (ii) colar la disolución de polímero como una película fina;
- (iii) someter la película fina a inversión de fase para obtener una membrana porosa; y opcionalmente
- (iv) lavar la membrana porosa.

La disolución de polímero contiene un polímero y un copolímero de bloques como agente humectante. Las disoluciones de polímero típicas comprenden al menos un disolvente, y pueden comprender además al menos un no disolvente. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, N,N-dimetilformamida (DMF); N,N-dimetilacetamida (DMAc); N-metilpirrolidona (NMP); dimetilsulfóxido (DMSO), metilsulfóxido, tetrametilurea; dioxano; succinato de dietilo; cloroformo; y tetracloroetano; y mezclas de los mismos. De acuerdo con una realización, la disolución de polímero contiene N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, o una mezcla de los mismos, como disolvente.

Los no disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, agua; diversos polietilenglicoles (PEGs; p.ej., PEG-200, PEG-300, PEG-400, PEG-1000); diversos polipropilenglicoles; diversos alcoholes, p.ej., metanol, etanol, alcohol isopropílico (IPA), alcoholes amílicos, hexanoles, heptanoles y octanoles; alcanos, tales como hexano, propano, nitropropano, heptano y octano; y cetonas, éteres y ésteres tales como acetona, éter butílico, acetato de etilo y acetato de amilo; ácidos, tales como ácido acético, ácido cítrico y ácido láctico; y diversas sales, tales como cloruro de calcio, cloruro

de magnesio y cloruro de litio; y mezclas de los mismos.

Las disoluciones de colado típicas contienen el polímero en el intervalo de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 35% en peso de resina, en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente aproximadamente 0,2% a aproximadamente 2%, y más preferiblemente aproximadamente 0,3% a aproximadamente 1% del copolímero de bloques hidrófilo, en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 90% en peso de NMP, en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 90% en peso de DMF, y en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 90% en peso de DMAc.

Se conocen en la técnica componentes adecuados de disoluciones. Las disoluciones ilustrativas que comprenden polímeros, y disolventes y no disolventes ilustrativos incluyen los descritos en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.629.563; 4.900.449; 4.964.990, 5.444.097; 5.846.422; 5.906.742; 5.928.774; 6.045.899; y 7.208.200.

Por ejemplo, pueden prepararse muestras de membranas mediante procedimientos en disolución que implican precipitación de polímeros inducida por no disolventes, por difusión de vapor de agua o bien enfriamiento directo en agua. Típicamente, se prepara primero una disolución del polímero, p.ej., PES o PPESK, con disolvente DMAc o DMAc/NMP, formador de poros PEG400 y otros aditivos. La disolución se aplica a una placa de vidrio utilizando unas racletas con un espacio de 0,254~0,381 milímetros (0~15 milésimas), uniformemente para formar una película de barniz polimérico. Después la película se coloca en una cámara con temperatura, velocidad de aire y humedad controladas, o bien se sumerge directamente en un baño de agua con una temperatura ajustada previamente, dejando algún tiempo para que el barniz se transforme en una película sólida. La muestra de película sólida resultante se lixivia en 50~70% de etanol/agua, agua caliente a un intervalo de temperatura de 50 °C a 80 °C, y después se seca en estufa a un intervalo de temperatura de 50-70 °C para dar una lámina de una membrana polimérica porosa.

Como ejemplo, una formulación típica consiste en resina polimérica PPESK a aproximadamente 15~25 % en peso, disolvente (NMP/DMAc) de aproximadamente 200~300 phr, agentes poliméricos humectantes a un intervalo típico de 5~25 phr, hasta 50 phr. Se introduce el formador de poros PEG400 a una concentración que varía de 50 phr a 100 phr. Pueden utilizarse según se necesiten otros aditivos a un porcentaje bajo, 0,5~3,0%, para cada formulación individual.

De acuerdo con una realización, la disolución de polímero contiene un polímero hidrófobo aromático y un copolímero en una relación de masas de aproximadamente 20% a aproximadamente 80% a aproximadamente 80% a aproximadamente 20%.

La disolución de polímero o de colado se cuela como una lámina plana en una placa de vidrio o en un sustrato en movimiento tal como una correa en movimiento. Alternativamente, la disolución de colado se cuela como una fibra hueca.

La inversión de fase puede efectuarse por cualquier método conocido. La inversión de fase puede incluir evaporación del disolvente y no disolvente (procedimiento en seco); exposición a un vapor de un no disolvente, tal como vapor de agua, que se absorbe en la superficie expuesta (proceso de precipitación inducida por fase de vapor); enfriamiento en un líquido no disolvente, generalmente agua (proceso en húmedo); o enfriar térmicamente una película caliente para que la solubilidad del polímero se reduzca repentinamente en gran medida (proceso térmico).

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

Alternativamente, la membrana hidrófoba puede revestirse con un polímero de bloques hidrófilo. Así, por ejemplo, una disolución del copolímero de bloques se reviste sobre una membrana porosa formada a partir de un polímero hidrófobo aromático, o una membrana porosa se sumerge en una disolución del copolímero de bloques, y opcionalmente, se calienta, para obtener una membrana porosa hidrófila modificada.

Como se ilustra en la Fig. 3, la microestructura de la membrana porosa de acuerdo con una realización de la invención incluye el segmento polimérico hidrófilo **3** en las superficies de los poros de la membrana, mejorando de este modo la hidrofilicidad de la membrana. El segmento polimérico hidrófobo aromático **2** del copolímero de bloques se orienta con el polímero hidrófobo aromático **1**.

Las membranas porosas según realizaciones de la invención tienen una tensión superficial de humectación crítica (CWST, por sus siglas en inglés) de aproximadamente 0,07 a aproximadamente 0,09 Newtons/m (aproximadamente 70 a aproximadamente 90 dinas/cm) o más, por ejemplo, 0,072, 0,074, 0,076, 0,078, 0,080, 0,082, 0,084 o 0,086 Newtons/m (72, 74, 76, 78, 80, 82, 84 o 86 dinas/cm).

Las membranas porosas según realizaciones de la invención encuentran uso como membranas de microfiltración o ultrafiltración o en la preparación de membranas de nanofiltración, membranas de ósmosis inversa, membranas de separación de gases, membranas de pervaporación o permeación al vapor, membranas de diálisis, destilación en membrana, membranas de cromatografía y/o membranas de ósmosis directa y membranas de ósmosis retardada por presión.

Las membranas porosas según realizaciones de la invención tienen un tamaño de poro de aproximadamente 0,05 μm a aproximadamente 10 μm y encuentran uso como membranas de microfiltración. Las membranas porosas según ciertas realizaciones de la invención tienen un tamaño de poro de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 0,5 μm y encuentran uso como membranas de nanofiltración.

- 5 Las membranas porosas según realizaciones de la invención pueden utilizarse en diversas aplicaciones, que incluyen, por ejemplo, aplicaciones diagnósticas (que incluyen, por ejemplo, preparación de muestras y/o dispositivos diagnósticos de flujo lateral), aplicaciones de chorro de tinta, filtración de fluidos para la industria farmacéutica, filtración de fluidos para aplicaciones médicas (que incluyen para uso doméstico o para pacientes, p.ej., aplicaciones intravenosas, que incluyen también, por ejemplo, filtración de fluidos biológicos tales como sangre (p.ej., para retirar los leucocitos)), filtración de fluidos para la industria electrónica (p.ej., filtración de fluidos fotorresistentes en la industria microelectrónica), filtración de fluidos para la industria de los alimentos y bebidas, clarificación, filtración de fluidos que contienen anticuerpos y/o proteínas, filtración de fluidos que contienen ácidos nucleicos, detección de células (incluyendo *in situ*), recolección de células y o filtración de fluidos de cultivos celulares. Alternativamente, o adicionalmente, las membranas según realizaciones de la invención pueden utilizarse para filtrar aire y/o gas, y/o pueden utilizarse para aplicaciones de ventilación (p.ej., dejando pasar aire y/o gas, pero no líquido, a través de las mismas). Las membranas según realizaciones de la invención pueden utilizarse en diversos dispositivos, que incluyen dispositivos y productos quirúrgicos, tales como, por ejemplo, productos quirúrgicos oftálmicos.

De acuerdo con realizaciones de la invención, la membrana porosa puede tener diversas configuraciones, que incluyen plana, de lámina plana, plisada, tubular, espiral y de fibra hueca.

- 20 Las membranas porosas según realizaciones de la invención se disponen típicamente en una carcasa que comprende al menos una entrada al menos una salida y que define al menos un camino de flujo de fluido entre la entrada y la salida, en donde al menos una membrana de la invención o un filtro que incluye al menos una membrana de la invención está a través del camino de flujo de fluido, para proporcionar un dispositivo de filtración o módulo de filtración. En una realización, se proporciona un dispositivo de filtración que comprenden una carcasa que comprende una entrada y una primera salida, y que define un primer camino de flujo de fluido entre la entrada y la primera salida; y al menos una membrana de la invención o un filtro que comprende al menos una membrana de la invención, estando la membrana de la invención o el filtro que comprende al menos una membrana de la invención dispuesto en la carcasa a través del primer camino de flujo de fluido.

- 30 Preferiblemente, para aplicaciones de flujo cruzado, se dispone al menos una membrana de la invención o un filtro que comprende al menos una membrana de la invención en una carcasa que comprende al menos una entrada y al menos dos salidas y que define al menos un primer camino de flujo de fluido entre la entrada y la primera salida, y un segundo camino de flujo de fluido entre la entrada y la segunda salida, en donde la membrana de la invención o un filtro que comprende al menos una membrana de la invención está a través del primer camino de flujo de fluido, para proporcionar un dispositivo de filtración o módulo de filtración. En una realización ilustrativa, el dispositivo de filtración comprende un módulo de filtración de flujo cruzado, comprendiendo la carcasa una entrada, una primera salida que comprende una salida de concentrados, y una segunda salida que comprende una salida de permeados, y que define un primer camino de flujo de fluido entre la entrada y la primera salida, y un segundo camino de flujo de fluido entre la entrada y la segunda salida, en donde al menos una membrana de la invención o un filtro que comprende al menos una membrana de la invención está dispuesto a través del primer camino de flujo de fluido.

- 40 El dispositivo o módulo de filtración puede ser esterilizable. Puede emplearse cualquier carcasa de forma adecuada y que proporcione una entrada y una o más salidas.

- 45 La carcasa puede estar hecha de cualquier material rígido impermeable adecuado, que incluye cualquier material termoplástico impermeable, que sea compatible con el fluido que se procesa. Por ejemplo, la carcasa puede estar hecha de un metal, tal como acero inoxidable, o de un polímero, p.ej., un polímero transparente o translúcido, tal como un acrílico, polipropileno, poliestireno o una resina de policarbonato.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención pero, desde luego, no deben ser interpretados como limitantes de su alcance de ninguna manera.

Ejemplos

Ejemplo 1 (Referencia)

- 50 Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero de bloques que comprende un segmento de polietersulfona como bloque B y un copolímero de glicidol y éter alilglicidílico como bloque A, para preparar membranas porosas hidrófilas de acuerdo con una realización de la invención.

- 55 Se añadió lentamente la polietersulfona ULTRASON™ E6020 de BASF (500 g) a DMAc (1,5 l) en un reactor de 3 l dotado de un agitador en cabeza a 110 °C. Después de la disolución completa del polímero, se añadió K₂CO₃ (12,5 g). Después de 2,5 h adicionales de agitación a 110 °C se añadió una mezcla de éter alilglicidílico (400 ml) y glicidol (100 ml), y la mezcla de reacción se agitó a 110 °C durante 12 horas. La mezcla de reacción caliente se añadió lentamente a agua destilada agitada vigorosamente (15 l). El producto obtenido se filtró, y se agitó adicionalmente en

etanol (5 l) durante una noche. El precipitado se filtró, se lavó con etanol (2 l) y se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante una noche para dar 760 g del copolímero de bloques producto (PES-Pg/PolyAGE) con 61% en moles de bloque PES y 39% en moles de bloque A que contenía glicidol y éter alilglicidílico polimerizados, determinado por espectroscopía RMN de protón.

5 Ejemplo 2 (Referencia)

Este ejemplo ilustra la preparación de otro copolímero de bloques que comprende un segmento de polietersulfona como bloque B y un copolímero de glicidol y éter alilglicidílico como bloque A, para preparar membranas porosas de acuerdo con una realización de la invención.

10 Se añadió lentamente la polietersulfona 5003PS de Sumitomo (200 g) a DMAc (0,5 l) a 110 °C. Después de la disolución completa del polímero, se añadió K₂CO₃ (12,5 g). Después de 2,5 h adicionales de agitación a 110 °C se añadió una mezcla de éter alilglicidílico (160 ml) y glicidol (40 ml), y la mezcla de reacción se agitó a 110 °C durante 12 horas. La mezcla de reacción caliente se añadió lentamente a agua destilada agitada vigorosamente (7 l). El producto obtenido se filtró, y se agitó adicionalmente en etanol (1,5 l) durante una noche. El precipitado se filtró, se lavó con etanol (0,75 l) y se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante una noche para dar 260 g del copolímero de bloques producto, PES-Pg/PolyAGE, con 57% en moles de PES y 43% en moles de bloque A que contenía glicidol y éter alilglicidílico polimerizados, determinado por espectroscopía RMN de protón.

Ejemplo 3

20 Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero de bloques que comprende un segmento de polietersulfona como bloque B y un copolímero de glicidol y éter alilglicidílico donde uno o más grupos alilo han sido reemplazados por un grupo hidrófilo, que constituye el bloque A, PES-Pm-MEA, para preparar membranas porosas de acuerdo con una realización de la invención.

25 Se disolvieron 30 g de PES-Pg/PolyAGE del Ejemplo 1 en DMAc (100 ml) a 80 °C. Después de la disolución completa del polímero, la disolución se purgó con nitrógeno durante 5 minutos. Se añadieron hidrocloreto de aminoetanotiol (3 g) y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (50 mg) y la mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 21 horas. La mezcla de reacción caliente se precipitó por adición gota a gota a etanol (750 ml). El precipitado resultante se reconstituyó en etanol (250 ml) y se agitó adicionalmente durante 2 horas. El precipitado resultante se filtró y se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante una noche para dar 32 g del producto deseado, PES-Pm-MEA, con 61% en moles de PES, 28% en moles de grupo aminoetanotiol y 11% en moles de grupo alilo, determinado por espectroscopía RMN de protón.

30 Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de otro copolímero de bloques que comprende un segmento de polietersulfona como bloque B y un copolímero de glicidol y éter alilglicidílico donde uno o más grupos alilo han sido reemplazados por un grupo hidrófilo, que constituye el bloque A, PES-Pm-MDMAE, para preparar membranas porosas de acuerdo con una realización de la invención.

35 Se disolvieron 20 g de PES-Pg/PolyAGE del Ejemplo 1 en DMAc (160 ml) a 80 °C. Después de la disolución completa del polímero, la disolución se purgó con nitrógeno durante 5 minutos. Se añadieron hidrocloreto de 2-(dimetilamino)etanotiol (15 g) y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (80 mg) y la mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante una noche. La mezcla de reacción caliente se precipitó por adición gota a gota a IPA (550 ml). El precipitado resultante se agitó adicionalmente en IPA (100 ml) durante 2 horas. El precipitado se filtró y se lavó con agua desionizada (1.000 ml) seguido de IPA (500 ml). El producto resultante se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante una noche, dando 23 g del producto deseado, PES-Pm-MDMAE, con 61% en moles de PES, 34% en moles de grupo dimetilamino-etanol y 5% en moles de grupo alilo restante, determinado por espectroscopía RMN de protón.

Ejemplo 5

45 Este ejemplo ilustra la preparación de otro copolímero de bloques que comprende un segmento de polietersulfona como bloque B y un copolímero de glicidol y éter alilglicidílico donde uno o más grupos alilo han sido reemplazados por un grupo hidrófilo, que constituye el bloque A, PES-Pm-MES, para preparar membranas porosas de acuerdo con una realización de la invención.

50 Se disolvieron 30 g de PES-Pg/PolyAGE del Ejemplo 1 en DMAc (150 ml) a 80 °C. Después de la disolución completa del polímero, la disolución se purgó durante cinco minutos. Se añadieron 2-mercaptoetansulfonato de sodio (25 g) y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) (500 mg) y la mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante una noche. La mezcla de reacción caliente se precipitó por adición gota a gota a IPA (250 ml). El precipitado se agitó adicionalmente en IPA durante 2 horas, se filtró y se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante una noche. Se obtuvieron 34 g del producto deseado, PES-Pm-MES, con 61% en moles de PES, 35% en moles de ácido mercaptoetanosulfónico y 4% en moles de grupo alilo, determinado por espectroscopía RMN de protón.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de otro copolímero de bloques que comprende un segmento de polietersulfona como bloque B y un copolímero de glicidol y éter alilglicídico donde uno o más grupos alilo han sido reemplazados por un grupo hidrófilo, que constituye el bloque A, PES-Pm-MPS, para preparar membranas porosas de acuerdo con una realización de la invención.

Se disolvieron 40 g de PES-Pg/PolyAGE del Ejemplo 1 en DMAc (250 ml) a 80 °C. Después de la disolución completa del polímero, la disolución se purgó durante cinco minutos. Se añadieron sal de sodio de ácido mercaptopropanosulfónico (25 g) y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (500 mg) y la mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante una noche. La mezcla de reacción caliente se precipitó por adición gota a gota a IPA (750 ml). El precipitado se agitó adicionalmente en IPA durante 2 horas, se filtró y se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante una noche. Se obtuvieron 48 g del producto deseado, PES-Pm-MPS, con 61% en moles de PES, 36% en moles de ácido mercaptopropanosulfónico y 3% en moles de grupo alilo, determinado por espectroscopía RMN de protón.

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la preparación de otro copolímero de bloques que comprende un segmento de polietersulfona como bloque B y un copolímero de glicidol y éter alilglicídico donde uno o más grupos alilo han sido reemplazados por un grupo hidrófilo, que constituye el bloque A, PES-Pm-MAA, para preparar membranas porosas de acuerdo con una realización de la invención.

Se disolvieron 20 g de PES-Pg/PolyAGE del Ejemplo 1 en DMAc (100 ml) a 80 °C. Después de la disolución completa del polímero, la disolución se purgó durante cinco minutos. Se añadieron sal de sodio de ácido mercaptoacético (15 g) y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (200 mg) y la mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante una noche. La mezcla de reacción caliente se precipitó por adición gota a gota a etanol (550 ml). El precipitado se agitó adicionalmente en etanol durante 2 horas, se filtró y se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante una noche. Se obtuvieron 22 g de producto, PES-Pm-MAA, con 61% en moles de PES, y 39% en moles de ácido mercaptoacético, determinado por espectroscopía RMN de protón. No se observó grupo alilo libre.

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la preparación de membranas porosas que comprenden una mezcla de PES y el polímero del Ejemplo 1 (PES-Pg/PolyAGE) o una mezcla de PES y el copolímero del Ejemplo 5 (PES-Pm-MES).

Se prepararon disoluciones de colado de membranas mezclando los polímeros, disolvente, no disolvente y formador de poros expuestos en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1. Composiciones de disoluciones de colado de membranas

	PES-Pg/PolyAGE del Ejemplo 1	PES-Pm-MES del Ejemplo 5
	%	%
PEG 400	64,50	64,50
H ₂ O	3,00	3,00
DMF	10,00	10,00
NMP	7,60	7,60
PES	6,95	8,55
Glicerina	1,00	1,00
PES-P	6,95	5,25
Total	100,00	100,00

Las disoluciones de colado se colaron como películas finas a un espesor de barniz de 0,254 milímetros (10 miles) utilizando un procedimiento de separación de fases inducida por vapor, con una temperatura de colado de 30 °C, humedad relativa de 70%, y temperatura de bulbo seco de 25 °C. Los barnices se colocaron en una cámara de vapor de agua durante 15 segundos y se sumergieron en un baño de agua a una temperatura de 13 °C.

Se midió la CWST sobre las membranas secas. También se ensayaron muestras de la membrana en cuanto a extraíbles en IPA. Se secaron 6 discos de 47 mm de diámetro durante 1 hora a 80 °C y después se extrajeron por Soxhlet con IPA durante 3 horas seguido de un ciclo de secado final de 1 hora a 80 °C. Se calculó el % de extraíbles. Se midieron de nuevo las CWST sobre varios de los discos después de la extracción con IPA. Se usó como control una polietersulfona preparada utilizando polivinilpirrolidona como agente humectante. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de las membranas

	PES-PVP K90 Control	**50% PES-Pg/ PolyAGE del Ejemplo 1	**25% PES-Pm-MES del Ejemplo 5
CWST (Newtons/m) (dinas/cm)	0,087 (87)	0,090 (90)	0,087 (87)
Extraíbles en IPA (%)	2,44	1,14	1,33
** Relativo a la cantidad de matriz de PES.			

Como se indicó, la membrana porosa preparada con PES-Pg/PolyAGE del Ejemplo 1 tuvo una CWST de 0,090 Newtons/m (90 dinas/cm) y un nivel de extraíbles bajo de 1,14%; fue humedecida instantáneamente por el agua. La membrana porosa preparada con PES-Pm-MES del Ejemplo 5 tuvo una CWST de 0,090 Newtons/m (90 dinas/cm) y un nivel de extraíbles bajo de 1,33%; también fue humedecida instantáneamente por el agua. Para comparación, una membrana de polietersulfona preparada utilizando polivinilpirrolidona tiene una CWST de 0,087 Newtons/m (87 dinas/cm); sin embargo, los extraíbles en IPA fueron altos, a 2,44%.

La morfología de las membranas se caracterizó utilizando un SEM Hitachi-3400II con muestras espolvoreadas previamente con platino/oro. En la Fig. 1A y 1B se muestran imágenes SEM de la sección transversal de la membrana porosa preparada a partir de una mezcla de PES y PES-Pg/PolyAGE. En la Fig. 2A y 2B se muestran imágenes SEM de la sección transversal de la membrana porosa preparada a partir de una mezcla de PES y PES-Pm-MES. Las membranas contenían una estructura con poros altamente interconectados, extendiéndose los poros de un lado al otro.

Ejemplo 9 (Referencia)

Este ejemplo ilustra la preparación de membranas porosas que comprenden una mezcla de PPESK y PES-Pg/PolyAGE como agente humectante.

Se preparó una disolución de colado que contenía una resina PPESK a 20% en peso, disolvente NMP:DMAc (v/v) a 300 phr, el PES-Pg/PolyAGE del Ejemplo 1 a 15 phr, y se coló como una película de 0,381 mm (15 miles) de espesor a 28 °C, temperatura del aire 32 °C, humedad relativa 72%. El barniz se colocó en una cámara ambiental durante 15 segundos y se sumergió en agua a temperatura ambiente. La morfología de la membrana se caracterizó por SEM. La Fig. 4A representa la imagen SEM de la sección transversal de una membrana de acuerdo con una realización de la invención. La Fig. 4B representa una imagen SEM con un aumento mayor de la imagen representada en la Fig. 4A. La membrana tuvo una CWST de 0,076 Newtons/m (76 dinas/cm). La membrana tenía una distribución estructural de poros no simétrica de lado a lado. Los poros eran de formas celulares, con baja interconectividad.

El uso de los términos "uno" y "una" y "el/la" y "al menos uno/una" y referentes similares en el contexto de describir la invención (especialmente en el contexto de las siguientes reivindicaciones) son para ser interpretados que cubren tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en la presente memoria o sea contradicho claramente por el contexto. El uso del término "al menos uno/una" seguido de una lista de uno o más elementos (por ejemplo, "al menos uno de A y B") es para ser interpretado que significa un elemento seleccionado de los elementos enumerados (A o B) o cualquier combinación de dos o más de los elementos enumerados (A y B), a menos que se indique lo contrario en la presente memoria o sea contradicho claramente por el contexto. Los términos "que comprende," "que tiene," "que incluye," y "que contiene" son para ser interpretados como términos de extremo abierto (es decir, que significan "que incluye, pero no se limita a,") a menos que se indique lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Una membrana porosa que comprende un polímero aromático hidrófobo y un copolímero de bloques de la fórmula: A-B-A (I) o A-B (II), en donde el bloque A es:

un copolímero de glicidol y éter alilglicidílico, en donde uno o más de los grupos alilo del copolímero han sido reemplazados por un grupo de la fórmula: $-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-X$, en donde a es 3 y b es 1 a 3, y X se selecciona de un grupo ácido, un grupo básico, un catión, un anión, un ión dipolar, un grupo de la fórmula $-C(H)(COOH)(NH_2)$ y un grupo de la fórmula $-C(H)(COOH)(NHAc)$, o una sal de los mismos; y

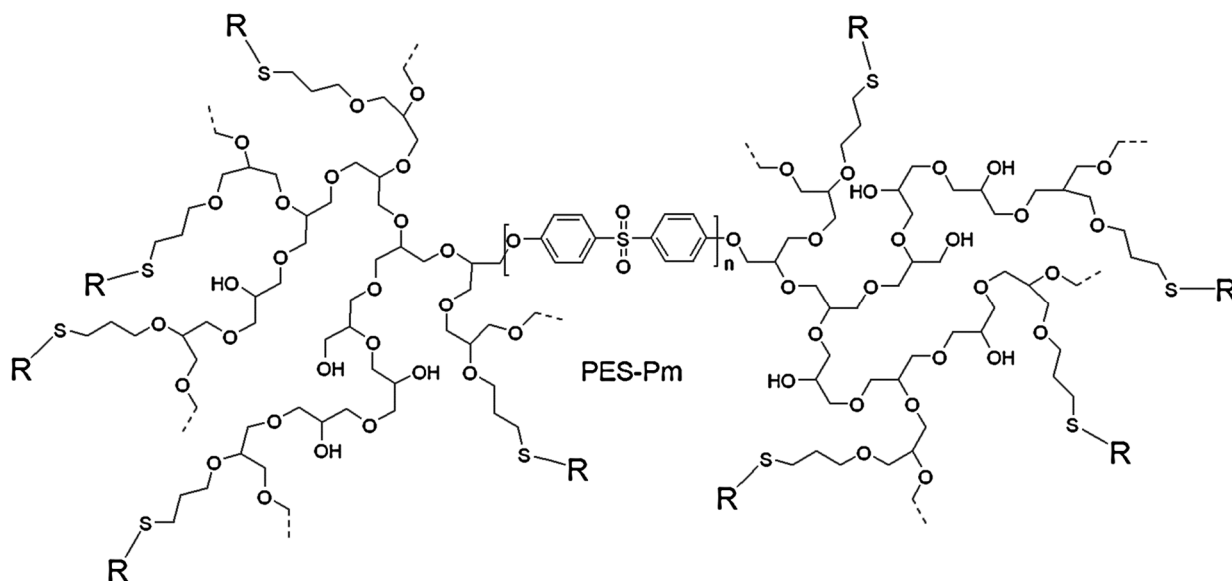
el bloque B es un segmento polimérico aromático hidrófobo seleccionado de polisulfona, polietersulfona, poli(éter fenilénico), poli(óxido de fenileno), policarbonato, poli(ftalazinona éter sulfona cetona), poliéter cetona, poliéter éter cetona, poliéter cetona cetona, poliimida, polieterimida y poliamida-imida.

2. La membrana porosa de la reivindicación 1, en donde, como X, el grupo ácido es ácido sulfónico o ácido carboxílico, el grupo básico es un grupo amino, un grupo alquilamino o un grupo dialquilamino, el catión es un grupo amonio cuaternario, y el ión dipolar es un grupo alquilsulfonato de amonio cuaternario de la fórmula $-N^+(R^1R^2)(CH_2)_cSO_3^-$, en donde R^1 y R^2 son grupos alquilo y c es 1 a 3.

3. La membrana porosa de la reivindicación 1 o 2, en donde el segmento polimérico aromático hidrófobo es polietersulfona.

4. La membrana porosa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el bloque A es un copolímero ramificado.

5. La membrana porosa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero de bloques tiene la siguiente estructura:



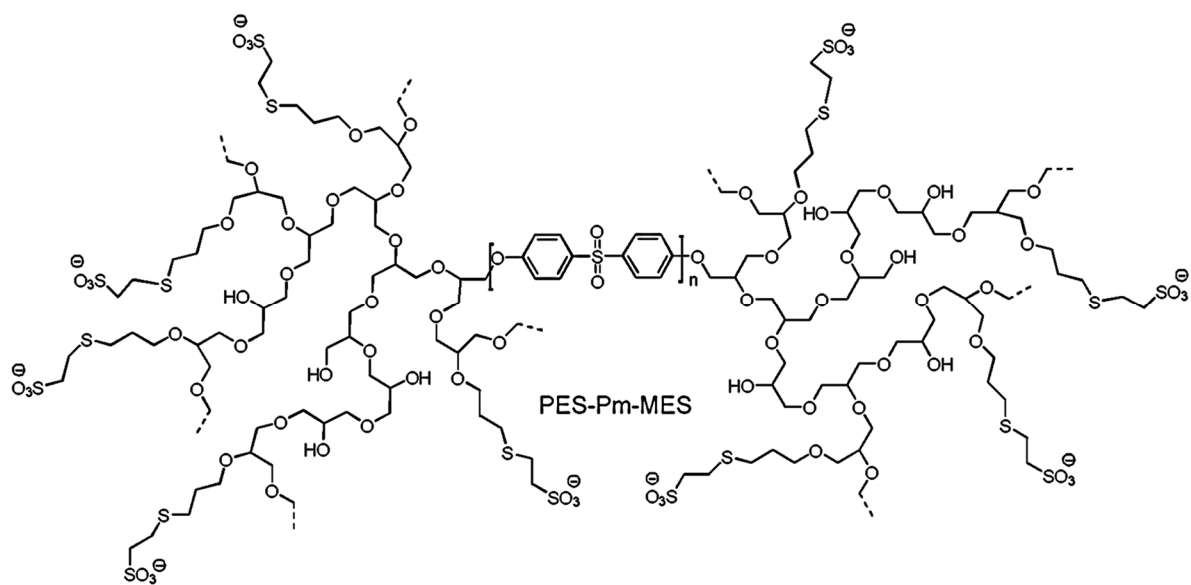
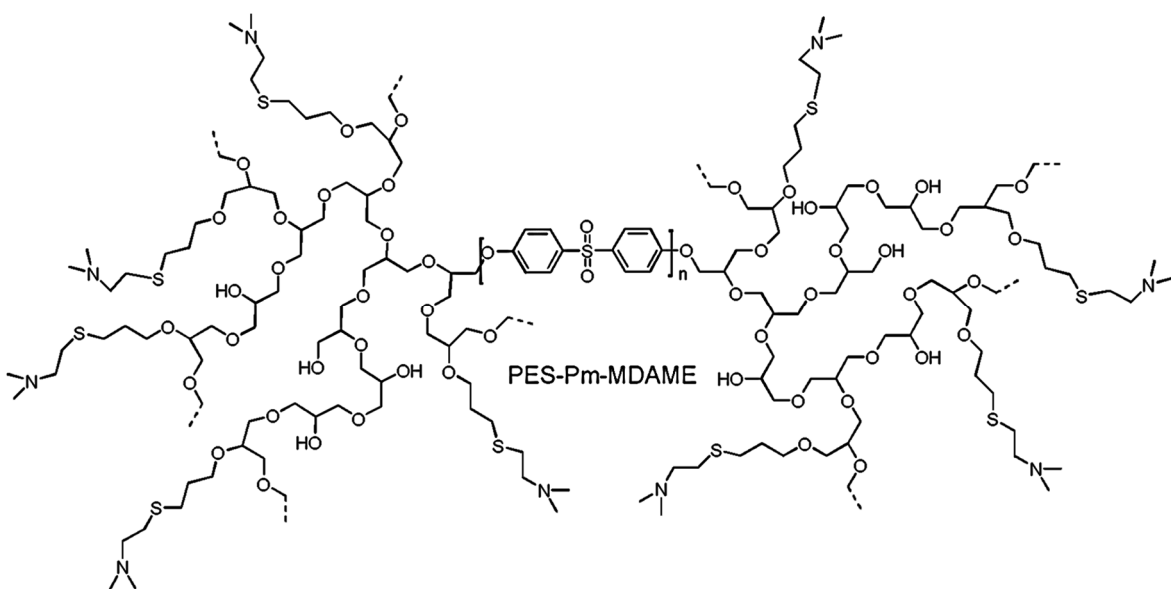
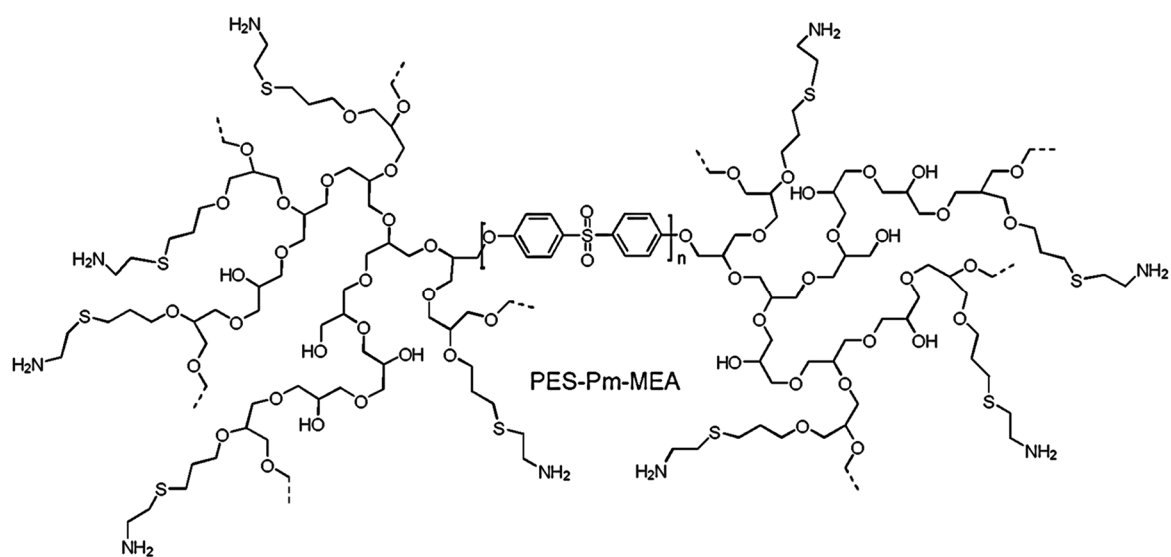
en donde R es alilo o $-(CH_2)_b-X$, en donde b es 1 a 3 y n es 10 a 1.000, preferiblemente

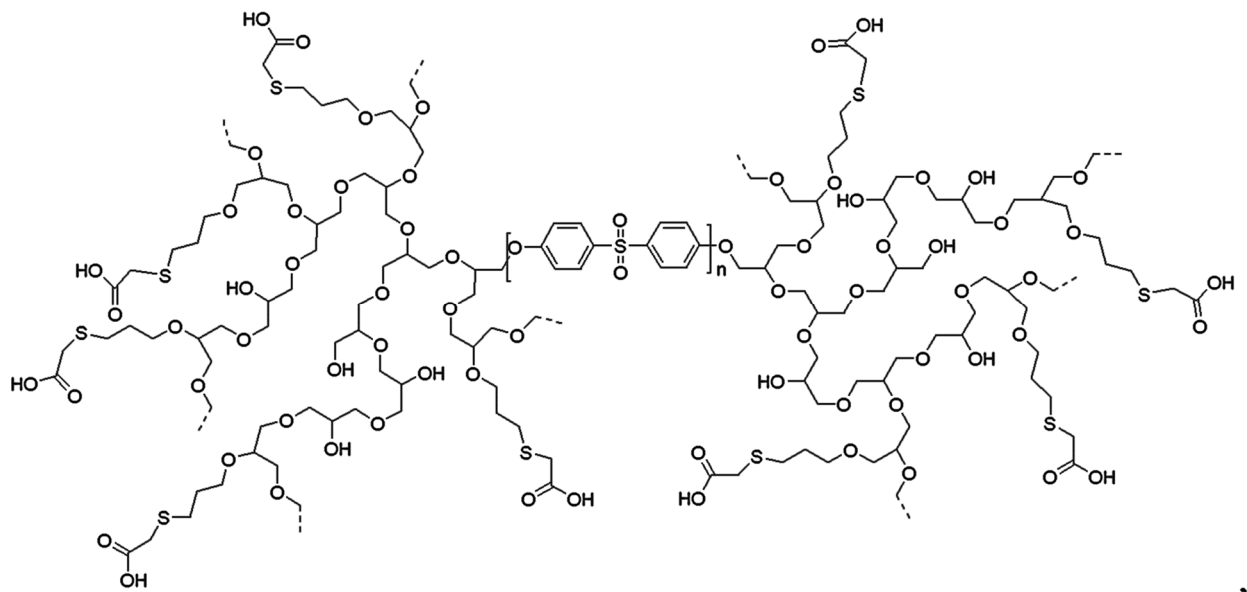
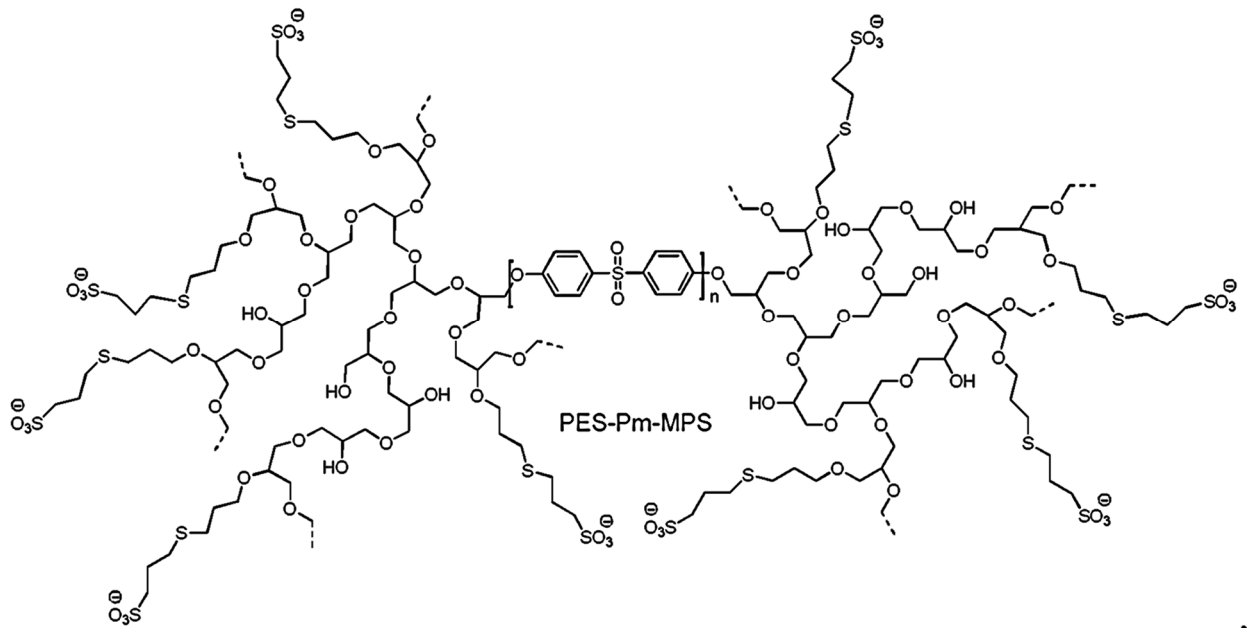
en donde R es $-(CH_2)_b-X$, opcionalmente

en donde X se selecciona de amino, dimetilamino, $-CH_2CH_2SO_3H$, $-CH_2CH_2CH_2SO_3H$, $-CH_2CO_2H$, y $-CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$, y combinaciones de los mismos.

6. La membrana porosa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el bloque A está presente en una cantidad de 20% a 50% en moles y el bloque B está presente en una cantidad de 50% a 80% en moles.

7. La membrana porosa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el copolímero de bloques tiene una de las siguientes estructuras:





5

en donde n es 10 a 1.000.

8. Un método para preparar una membrana porosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende:

- (i) proporcionar una disolución de polímero que comprende un disolvente, dicho polímero aromático hidrófobo y dicho copolímero de bloques;
- (ii) colar la disolución de polímero como una película fina;
- (iii) someter la película fina a inversión de fase obtener una membrana porosa; y opcionalmente
- (iv) lavar la membrana porosa.

10

9. El método de la reivindicación 8, en donde la disolución de polímero contiene N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona o una mezcla de las mismas, como disolvente.

10. El método de la reivindicación 8 o 9, en donde la disolución de polímero contiene además un no disolvente y/o un formador de poros, preferiblemente

en donde el no disolvente es agua.

5 11. El método de la reivindicación 10, en donde el formador de poros es polietilenglicol, glicerina o una mezcla de los mismos.

12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde dicho polímero aromático hidrófobo y el copolímero están presentes en una relación de masas de 20% a 80% a 80% a 20%.

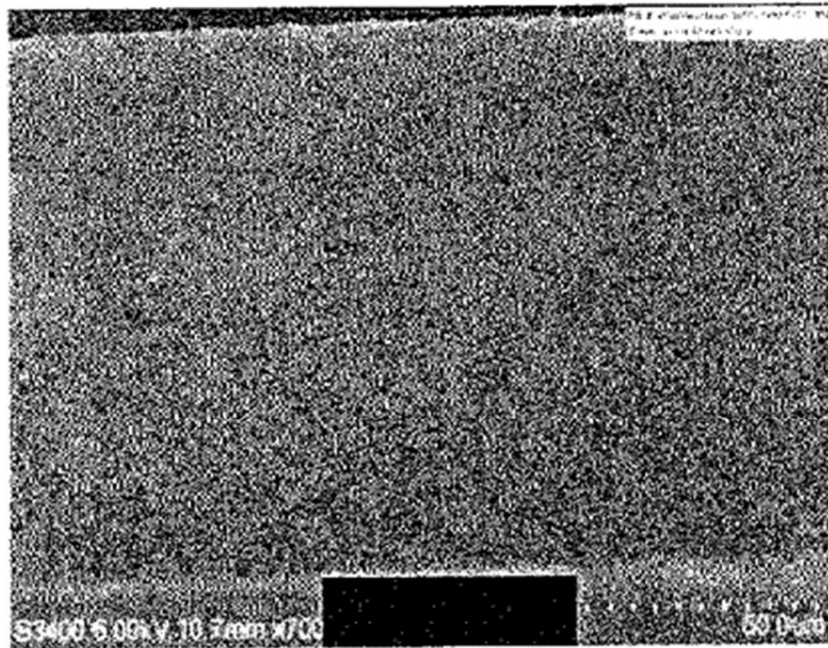


FIG. 1A

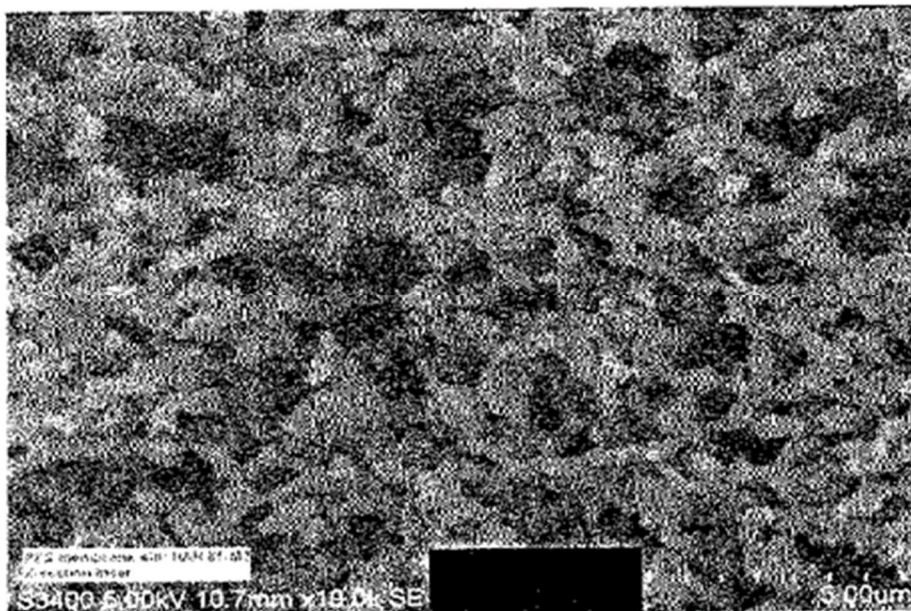


FIG. 1B

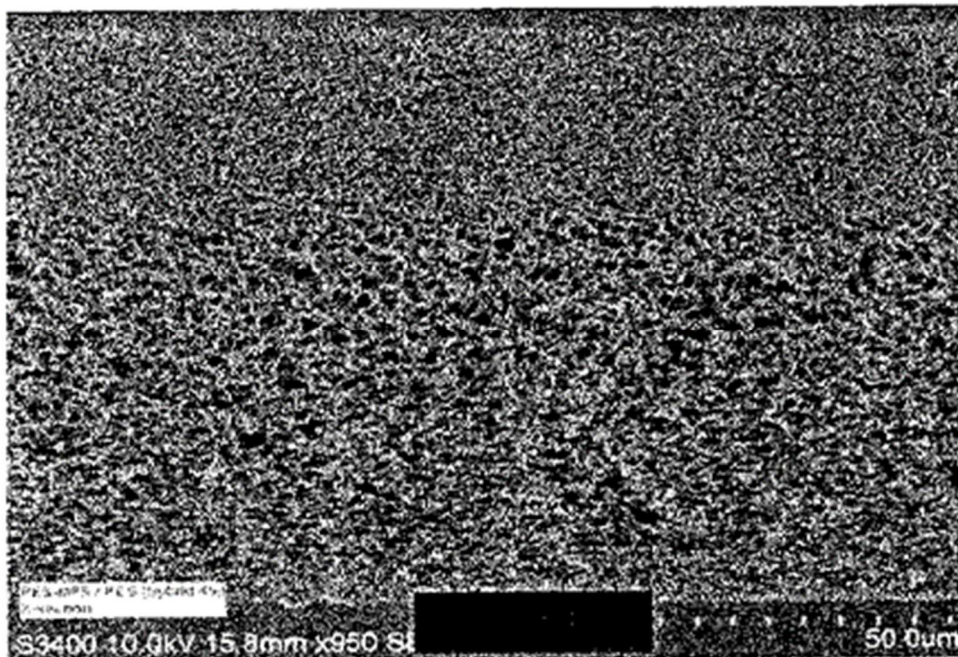


FIG. 2A

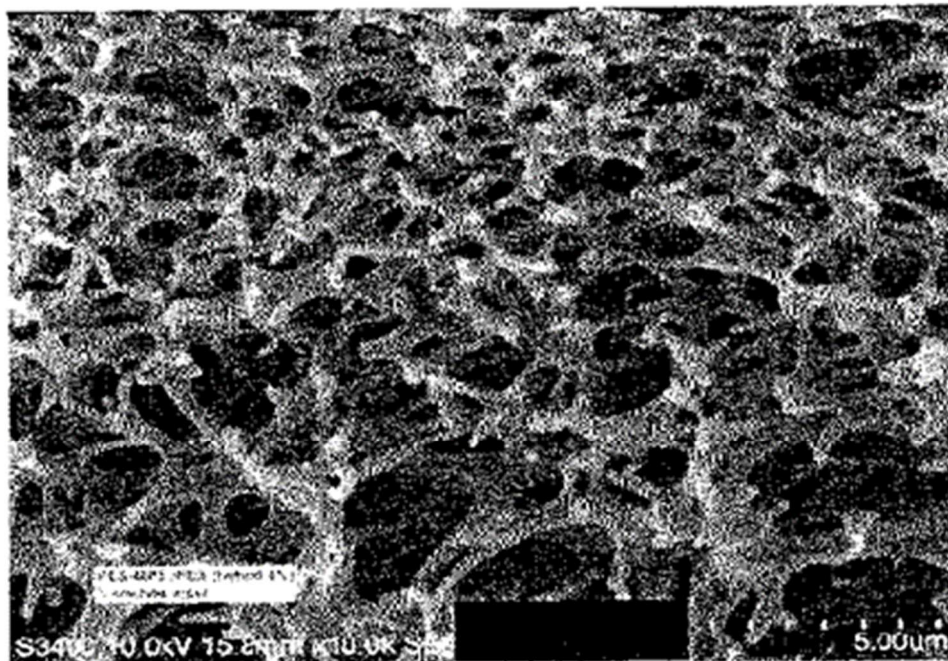


FIG. 2B

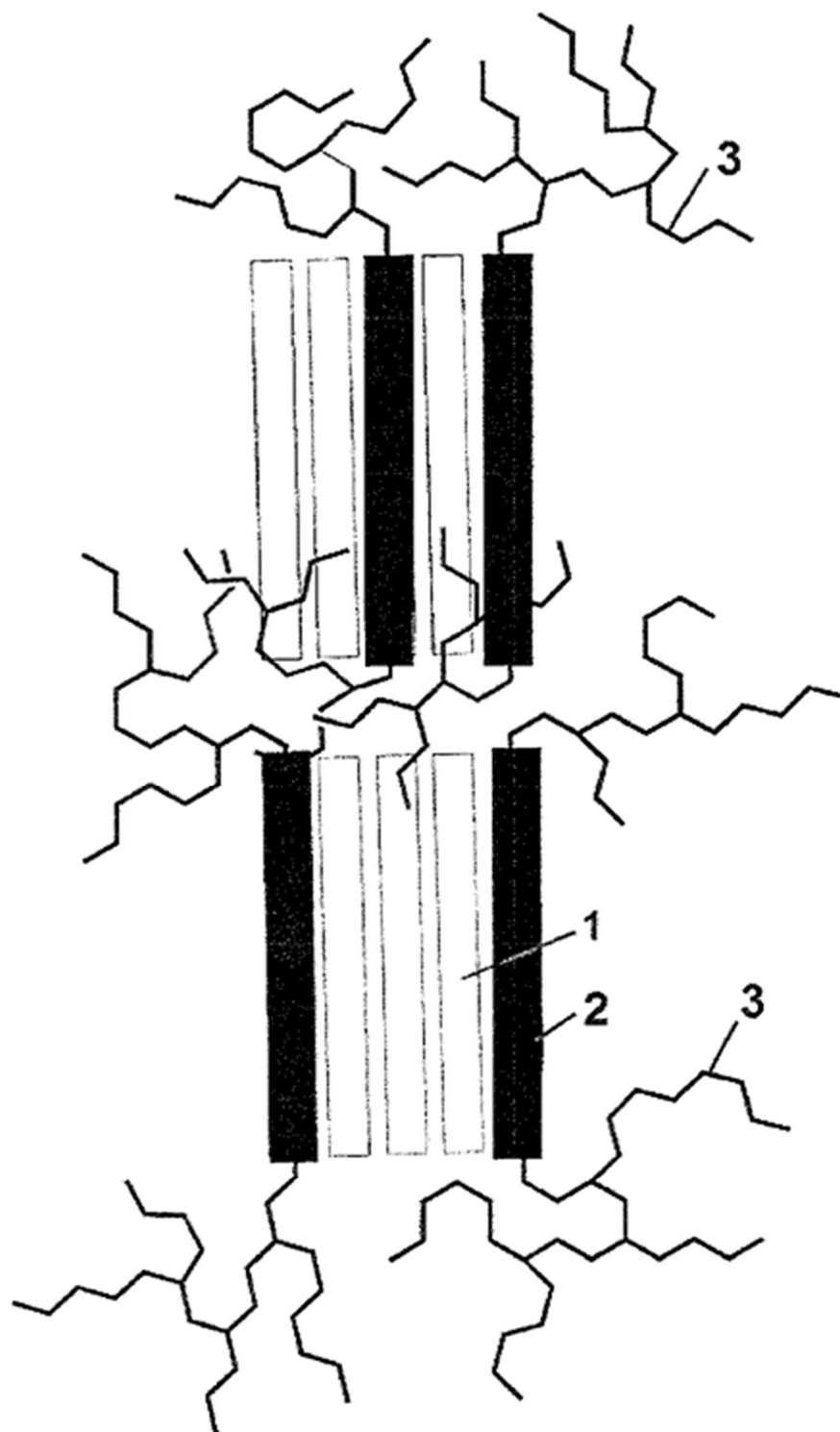


FIG. 3

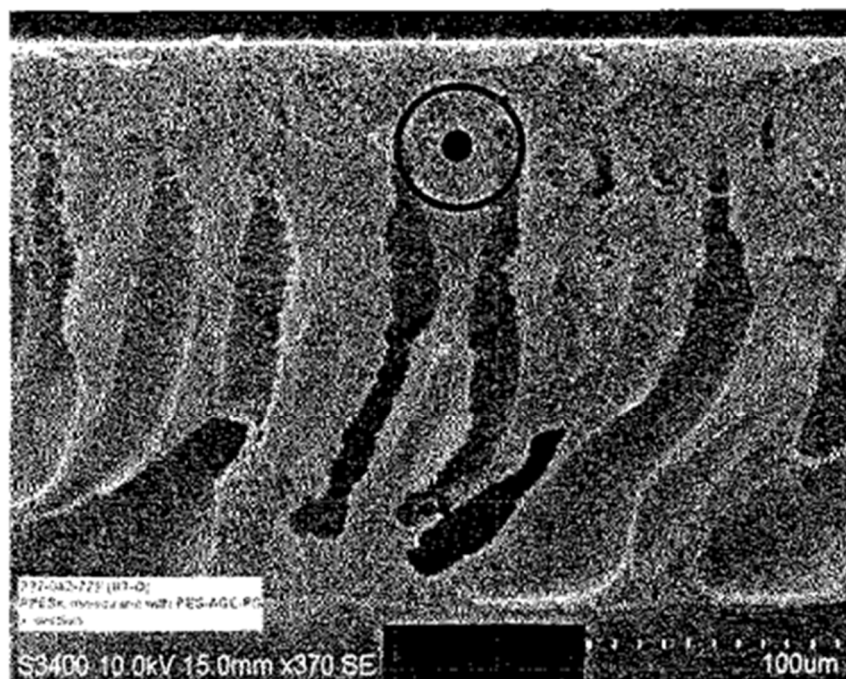


FIG. 4A

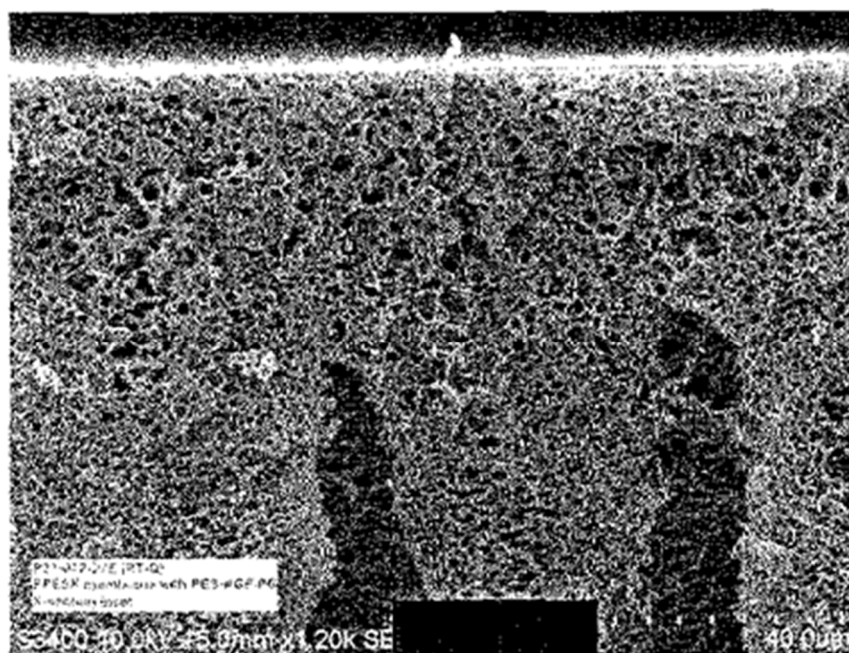


FIG. 4B