

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 114**

51 Int. Cl.:

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 71/80 (2006.01)

B01D 71/68 (2006.01)

B01D 71/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2015 PCT/EP2015/067554**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16023765**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2015 E 15748004 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3180113**

54 Título: **Proceso de fabricación de membranas**

30 Prioridad:

12.08.2014 EP 14180703

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.02.2021

73 Titular/es:

**DUPONT SAFETY & CONSTRUCTION, INC.
(100.0%)**

**Chestnut Run Plaza, 974 Centre Road
Wilmington, Delaware 19805, US**

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;
JANSSEN, NICOLE;
VOSS, HARTWIG;
MALISZ, JACEK;
HEIJNEN, MARTIN y
MENOZZI, EDOARDO**

74 Agente/Representante:

FLORES DREOSTI, Lucas

ES 2 808 114 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

Proceso de fabricación de membranas

[0001] La presente invención está relacionada con procesos de fabricación de membranas M comprendiendo las siguientes etapas:

- 5 a) preparación de un copolímero C, donde dicho copolímero C comprende bloques de al menos un éter de poliarileno A y bloques de óxido de polialquileno PAO, donde el contenido de óxido de polialquileno PAO en copolímero C es de 30 a 90 % en peso y donde el copolímero C se prepara en un solvente L para producir la solución S;
- 10 b) provisión de una solución de aditivo D comprendiendo al menos un polímero P seleccionado de polietersulfona, polisulfona y polifenileno sulfona;
- c) mezcla de solución S y solución de aditivo D;
- d) preparación de una membrana poniendo en contacto la mezcla de la solución S y la solución de aditivo D con al menos un agente coagulante,

15 donde dicho bloque de al menos un éter de poliarileno A se selecciona de polietersulfona, polisulfona y polifenileno sulfona o copolímeros o mezclas de estos, y donde dicho óxido de polialquileno PAO es óxido de polietileno.

20 **[0002]** Las polietersulfonas y polisulfonas 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 polisulfonas se utilizan 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).

[0003] La preparación de polietersulfonas y polisulfonas generalmente se lleva a cabo mediante la policondensación de monómeros adecuados que forman bloques en solventes dipolares apróticos a temperatura elevada (R.N. Johnson *et al.*, *J. Polym. Sci. A-1* 5 (1967) 2375, J.E. McGrath *et al.*, *Polymer* 25 (1984) 1827).

25 **[0004]** La preparación de sulfonas de éter de poliarileno a partir de bishalosulfonas aromáticas adecuadas y bisfenoles aromáticos o sales de los mismos en presencia de al menos un metal alcalino o carbonato o bicarbonato de amonio en un solvente aprótico se describe, por ejemplo, en US 4,870,153, EP 113 112, EP-A 297 363 y EP-A 135 130.

30 **[0005]** Una desventaja de los éteres de poliarileno puros es su baja hidrofilia. Para mejorar la hidrofilia de los éteres de poliarileno, se han preparado copolímeros en bloque de polietersulfona (PESU) - óxido de polietileno (PEO).

[0006] La síntesis de copolímeros de éter de poliarileno-óxido de polialquileno descrita en *Macromolecules* 29 (23) p. 7619 (1996) requiere largos tiempos de reacción.

35 **[0007]** En los documentos EP 739 925, US 5,700,902 y US 5,700,903 también se describen copolímeros de éter de poliarileno y óxido de polialquileno.

[0008] El documento US 5,700,902 divulga copolímeros en bloque con bloques hidrofóbicos y bloques hidrofílicos, donde los bloques hidrofílicos pueden ser bloques PEO con extremos protegidos en un lado con un grupo alquilo.

40 **[0009]** En US 5,798,437, US 5,834,583, WO 97/22406 se dan a conocer procesos para la fabricación de copolímeros hidrofílicos.

[0010] El documento US 5,911,880 divulga membranas hechas de polietersulfona comprendiendo un aditivo anfífilico.

[0011] En EP 739 925 A1 se divulgan copolicondensados en bloque de polisulfona-poliéter.

[0012] En EP 0 781 795, WO 97/22406 y WO 97/05190 se da a conocer el uso de dichos copolímeros en bloque en la preparación de membranas.

[0013] Un método para la preparación de membranas de UF en un proceso de inversión de fase se divulga en H. Strathmann, K. Kock, P. Aimar, R.W. Baker *Desalination* 16 (1975), 179.

5 [0014] Según parece, las membranas que comprenden copolímeros de éteres de arileno que comprenden altas cantidades de polialquilenóxidos que se prepararon a partir de tales copolímeros en forma aislada tienen inconvenientes con respecto a su resistencia mecánica.

10 [0015] Un objetivo de la presente invención era proporcionar un proceso para fabricar membranas con una alta hidrofilia en la superficie que al mismo tiempo tengan una alta temperatura de transición vítrea y una buena resistencia mecánica.

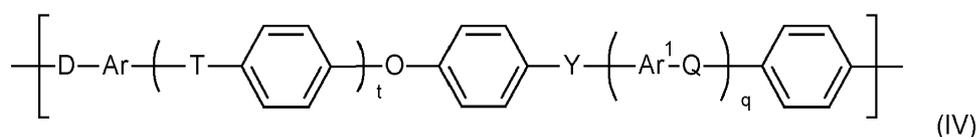
[0016] El objetivo se alcanzó mediante procesos de acuerdo con la reivindicación 1.

15 [0017] En el contexto de la presente solicitud, se entenderá que una membrana es una estructura delgada y semipermeable capaz de separar dos fluidos o de separar componentes o partículas moleculares y/o iónicas de un líquido. Una membrana actúa como una barrera selectiva, permitiendo que algunas partículas, sustancias o químicos la atraviesen, mientras que otros se retienen.

[0018] Por ejemplo, las membranas M 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 resultan generalmente conocidos en la materia y se describen abajo con más detalle.

20 [0019] Los copolímeros C comprenden bloques de al menos un éter de poliarileno A y bloques de al menos un óxido de polialquileno PAO.

[0020] Los éteres de poliarileno A adecuados resultan conocidos para los expertos en la materia y pueden formarse a partir de unidades de éter de poliarileno de la fórmula general IV



25 con las siguientes definiciones:

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

30 Q, T, Y: cada uno independientemente un enlace químico o grupo seleccionado de -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N-, -CR^aR^b- donde R^a y R^b son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈, donde al menos uno de Q, T e Y no es -O-, y al menos uno de Q, T e Y es -SO₂-, y

Ar, Ar¹: cada uno independientemente un grupo arileno que posee de 6 a 18 átomos de carbono.

D: un enlace químico u -O-.

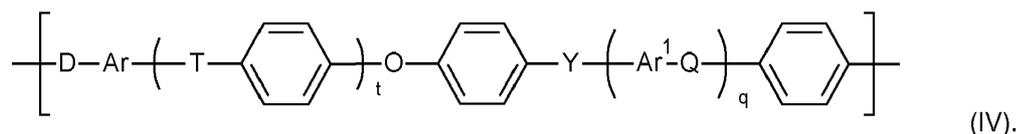
[0021] En particular, D es un átomo de oxígeno -O- cuando está unido a otra unidad de éter de arileno. D es un enlace químico cuando está unido a un bloque de óxido de polialquileno.

35 [0022] Los éteres de poliarileno se preparan habitualmente mediante la policondensación de compuestos de partida adecuados en solventes dipolares apróticos a temperatura elevada (véase, por ejemplo, R.N. Johnson *et al.*, *J. Polym. Sci. A-1* 5 (1967) 2375, J.E. McGrath *et al.*, *Polymer* 25 (1984) 1827).

40 [0023] 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-Ar¹-OH (M2) en presencia de un solvente (L) y de una base (B), donde

- Y es un átomo de halógeno,
- X se selecciona de átomos de halógeno y OH, preferiblemente de átomos de halógeno, especialmente F, Cl o Br, y
- Ar y Ar¹ son cada uno independientemente un grupo arileno que posee de 6 a 18 átomos de carbono.

5 **[0024]** En una forma realización, se proporciona un éter de poliarileno que se forma a partir de unidades de la fórmula general IV con las definiciones anteriores en presencia de un solvente (L):



10 **[0025]** Si Q, T o Y, con los prerrequisitos mencionados anteriormente, es un enlace químico, lo cual se entiende que significa que el grupo adyacente a la izquierda y el grupo adyacente a la derecha están unidos directamente entre sí a través de un enlace químico.

[0026] No obstante, preferiblemente, Q, T e Y en la fórmula (IV) se seleccionan independientemente de -O- y -SO₂-, con la condición de que al menos uno del grupo que consiste en Q, T e Y sea -SO₂-.

[0027] Cuando Q, T o Y son -CR^aR^b-, R^a y R^b son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈.

15 **[0028]** Los grupos alquilo C₁-C₁₂ preferidos comprenden grupos alquilo saturados lineales y ramificados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono. Los grupos alquilo C₁-C₁₂ particularmente preferidos son: radicales alquilo C₁-C₆ como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, 2-metilpentilo o 3-metilpentilo y radicales de cadena más larga como heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, laurilo no ramificados y sus análogos ramificados de manera simple o múltiple.

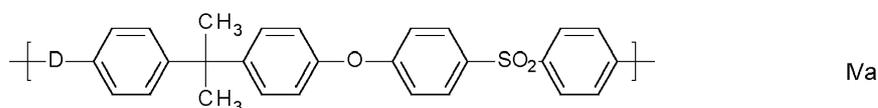
20 **[0029]** Entre los radicales alquilo útiles en los grupos alcoxi C₁-C₁₂ utilizables mencionados anteriormente se incluyen los grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono definidos anteriormente. Los radicales cicloalquilo que pueden utilizarse con preferencia comprenden especialmente los radicales cicloalquilo C₃-C₁₂, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclopentiletilo, -propilo, -butilo, -pentilo, -hexilo, ciclohexilmetilo, -dimetilo, -trimetilo.

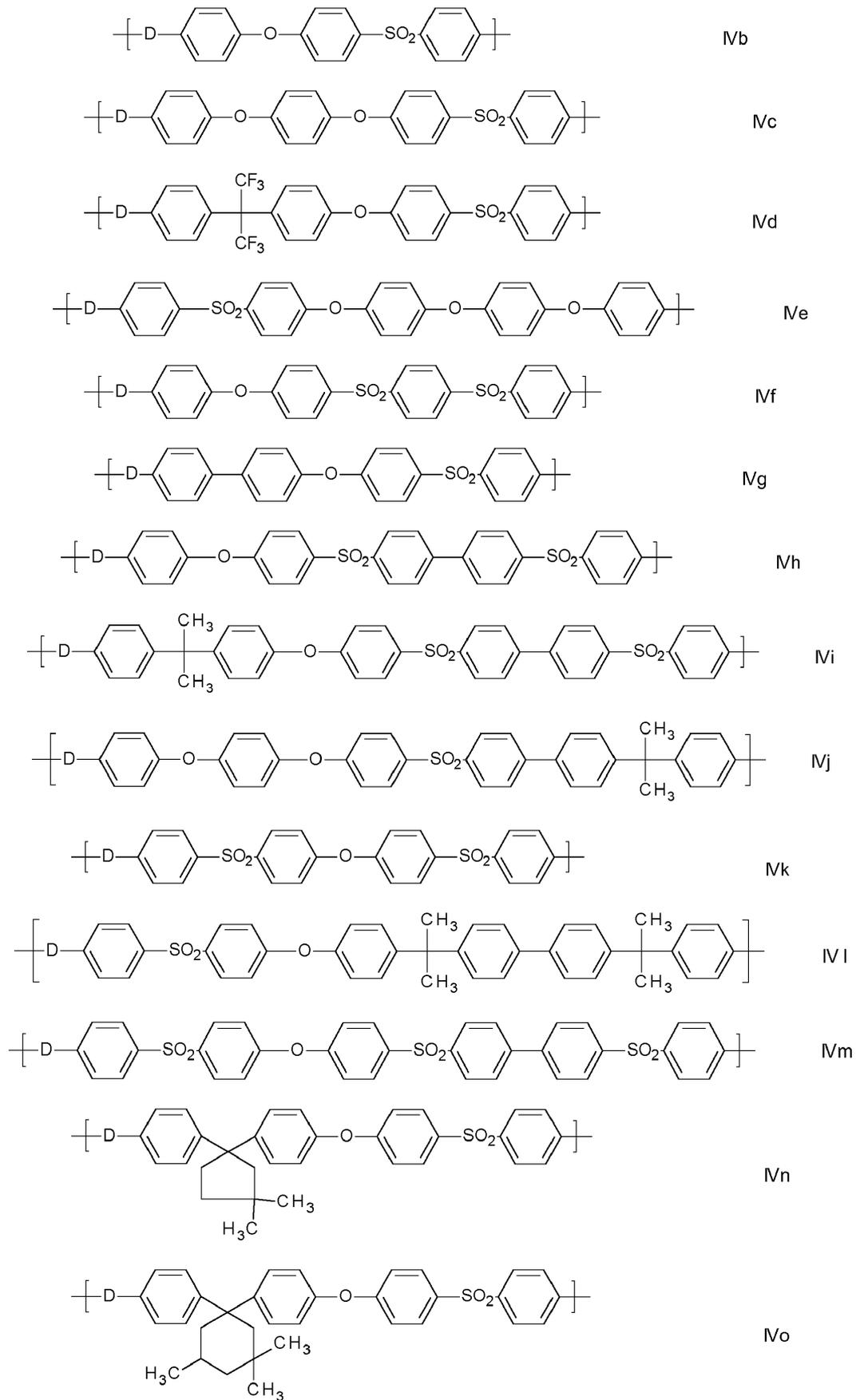
[0030] Ar y Ar¹ son cada uno independientemente un grupo arileno C₆-C₁₈. A partir de los materiales de partida descritos abajo, Ar se deriva preferiblemente de una sustancia aromática rica en electrones que se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en hidroquinona, resorcinol, dihidroxinaftaleno, especialmente 2,7-dihidroxinaftaleno y 4,4'-bisfenol. Ar¹ es preferiblemente un grupo arileno C₆ o C₁₂ no sustituido.

30 **[0031]** Los grupos arileno C₆-C₁₈ útiles Ar y Ar¹ son especialmente grupos fenileno, tales como grupos 1,2-, 1,3- y 1,4-fenileno, naftileno, por ejemplo 1,6-, 1,7-, 2,6- y 2,7-naftileno, y los grupos arileno derivados de antraceno, fenantreno y naftaceno.

35 **[0032]** Preferiblemente, Ar y Ar¹ en las formas de realización preferidas de la fórmula (IV) se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, naftileno, especialmente 2,7-dihidroxinaftaleno y 4,4'-bisfenileno.

[0033] Las unidades presentes con preferencia dentro del éter de poliarileno son aquellas que comprenden al menos una de las siguientes unidades estructurales repetidas IVa a IVo, donde D tiene el mismo significado que el definido anteriormente:





- [0034]** Además de las unidades IVa a IVo presentes con preferencia, también se da preferencia a aquellas unidades en las que una o más unidades de 1,4-dihidroxifenilo se reemplazan por unidades de resorcinol o dihidroxinaftaleno.
- 5 **[0035]** Las unidades particularmente preferidas de la fórmula general IV son las unidades IVa, IVg y IVk. También se prefieren particularmente cuando los bloques de éter de poliarileno se forman fundamentalmente a partir de un tipo de unidades de la fórmula general IV, especialmente a partir de una unidad seleccionada de IVa, IVg y IVk.
- [0036]** En una forma de realización particularmente preferida, Ar = 1,4-fenileno, t = 1, q = 0, T = SO₂ e Y = SO₂. Dichos éteres de poliarileno se denominan poliétersulfona (PESU).
- 10 **[0037]** Los bloques de éter de poliarileno A adecuados tienen preferiblemente un peso molecular medio Mn (número promedio) en el intervalo de 1000 a 70000 g/mol, especialmente preferiblemente de 2000 a 40000 g/mol y particularmente preferiblemente de 2500 a 30000 g/mol. El peso molecular medio de los bloques de éter de poliarileno puede controlarse y calcularse mediante la relación de los monómeros que forman los bloques de éter de poliarileno, como describe H.G. Elias en «An Introduction to Polymer Science» VCH Weinheim, 1997, p. 125.
- 15 **[0038]** Los compuestos de partida adecuados son conocidos para los expertos en la técnica y no están sujetos a ninguna restricción fundamental, siempre que los sustituyentes mencionados sean suficientemente reactivos dentro de una sustitución nucleofílica aromática.
- [0039]** Los compuestos de partida preferidos son difuncionales. «Difuncional» significa que el número de grupos reactivos en la sustitución nucleofílica aromática es de dos por compuesto de partida. Otro criterio para un compuesto de partida difuncional adecuado es una solubilidad suficiente en el solvente, como se explica con detalle abajo.
- 20 **[0040]** Se da preferencia a compuestos de partida monoméricos, lo que significa que la reacción se realiza preferiblemente a partir de monómeros y no a partir de prepolímeros.
- 25 **[0041]** El compuesto de partida (M1) utilizado es preferiblemente una dihalodifenilsulfona. El compuesto de partida (M2) usado es preferiblemente dihidroxidifenilsulfona.
- [0042]** Los compuestos de partida adecuados (M1) son especialmente dihalodifenilsulfonas tales como 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-difluorodifenilsulfona, 4,4'-dibromodifenilsulfona, bis(2-clorofenil)sulfonas, 2,2'-diclorodifenilsulfona y 2,2'-difluorodifenilsulfona, dando especial preferencia a 4,4'-diclorodifenilsulfona y 4,4'-difluorodifenilsulfona.
- 30 **[0043]** Por consiguiente, los compuestos preferidos (M2) son aquellos que tienen dos grupos hidroxilo fenólicos.
- [0044]** Los grupos fenólicos OH reaccionan preferiblemente en presencia de una base para aumentar la reactividad hacia los sustituyentes halógenos del compuesto de partida (M1).
- [0045]** Los compuestos de partida preferidos (M2) que tienen dos grupos hidroxilo fenólicos se seleccionan de entre los siguientes compuestos:
- 35 – dihidroxibencenos, especialmente hidroquinona y resorcinol;
- dihidroxinaftalenos, especialmente 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,6-dihidroxinaftaleno, 1,7-dihidroxinaftaleno y 2,7-dihidroxinaftaleno;
- dihidroxibifenilos, especialmente 4,4'-bifenol y 2,2'-bifenol;
- éteres de bisfenilo, especialmente éter de bis(4-hidroxifenilo) y éter de bis(2-hidroxifenilo);
- 40 – bisfenilpropanos, especialmente 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano y 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano;
- bisfenilmetanos, especialmente bis(4-hidroxifenil)metano;

- bisfenilsulfonas, especialmente bis(4-hidroxifenil)sulfona;
 - sulfuros de bisfenilo, especialmente sulfuro de bis(4-hidroxifenilo);
 - bisfenilcetonas, especialmente bis(4-hidroxifenil)cetona;
 - bisfenilhexafluoropropanos, especialmente 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)hexafluoropropano; y
- 5
- bisfenilfluorenos, especialmente 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno;
 - 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano (bisfenol TMC).

10 **[0046]** Es preferible, a partir de los compuestos dihidroxilo aromáticos (M2) mencionados anteriormente, mediante la adición de una base (B), preparar sus sales de dipotasio o disodio y hacerlas reaccionar con el compuesto de partida (M1). Los compuestos mencionados anteriormente se pueden usar además individualmente o como una combinación de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente.

[0047] Hidroquinona, resorcinol, dihidroxinaftaleno, especialmente 2,7-dihidroxinaftaleno, bisfenol A, dihidroxidifenilsulfona y 4,4'-bisfenol son particularmente preferidos como compuesto de partida (M2).

15 **[0048]** No obstante, también es posible utilizar compuestos trifuncionales. En este caso, el resultado son estructuras ramificadas. Si se usa un compuesto de partida trifuncional (M2), se da preferencia al 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano.

[0049] Las proporciones que se utilizan se derivan en principio de la estequiometría de la reacción de policondensación que se realiza con la eliminación teórica de cloruro de hidrógeno, y las establece el experto en la materia de un modo conocido.

20 **[0050]** En una forma de realización preferida, la relación entre grupos terminales halógenos y grupos terminales fenólicos se ajusta mediante el establecimiento controlado de un exceso del compuesto de partida dihalógeno (M1) en relación con un compuesto difuncional (M2) como compuesto de partida y óxido de polialquileno PAO.

[0051] Más preferiblemente, la relación molar (M1)/(M2) en esta forma de realización es de 1,001 a 1,7, incluso más preferiblemente de 1,003 a 1,5, especialmente preferiblemente de 1,005 a 1,3, más preferiblemente de 1,01 a 1,1.

25 **[0052]** Preferiblemente, la relación molar (M1)/(M2 + óxido de polialquileno PAO) es de 1,000 a 1,25, más preferiblemente de 1,005 a 1,2.

[0053] Alternativamente, también es posible usar un compuesto de partida (M1) donde X = halógeno e Y = OH. En este caso, la relación entre grupos terminales halógeno y OH usados es preferiblemente de 1,001 a 1,7, más preferiblemente de 1,003 a 1,5, especialmente de 1,005 a 1,3, más preferiblemente 1,01 a 1,251.

30 **[0054]** Preferiblemente, la conversión en la policondensación es de al menos 0,9, lo que asegura un peso molecular suficientemente alto.

35 **[0055]** Los solventes (L) preferidos en el contexto de la presente invención son solventes polares orgánicos, especialmente apróticos. Los solventes adecuados también tienen un punto de ebullición en el intervalo de 80 a 320 °C, especialmente de 100 a 280 °C a presión atmosférica, preferiblemente de 150 a 250 °C. Los solventes polares apróticos adecuados son, por ejemplo, éteres con alto punto de ebullición, ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados asimétricamente, anisol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, N-metil-2-pirrolidona y/o N-etil-2-pirrolidona. También es posible usar mezclas de estos solventes.

[0056] Un solvente preferido L es especialmente N-metil-2-pirrolidona y/o N-etil-2-pirrolidona, especialmente N-metil-2-pirrolidona.

40 **[0057]** Preferiblemente, los compuestos de partida (M1) y (M2) y el óxido de polialquileno PAO se hacen reaccionar en los solventes (L) polares apróticos mencionados, especialmente N-metil-2-pirrolidona.

[0058] El óxido de polialquileno PAO es óxido de polietileno.

- 5 **[0059]** Los bloques de óxido de polialquileno PAO se pueden obtener de una manera conocida en principio, por ejemplo, mediante polimerización de óxidos de alquileno. Pueden prepararse adicionalmente por policondensación de dialcoholes y/o polialcoholes, iniciadores adecuados. La síntesis de bloques de óxido de alquileno resulta conocida para el experto en la materia. Se dan más detalles, por ejemplo, en «Polyoxyalkylenes» en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6.^a edición, versión electrónica.
- 10 **[0060]** En una forma de realización, los bloques adecuados de óxido de polialquileno PAO tienen extremos protegidos en un lado con un grupo alquilo o arilo, dando como resultado copolímeros en bloque que comprenden moléculas de polímero individuales de la estructura general PAO-A o PAO-A-PAO. En caso de que los bloques de óxido de polialquileno tengan extremos protegidos en un lado con un grupo alquilo o arilo, normalmente al menos un 50 % mol, preferiblemente al menos un 70 % mol, más preferiblemente al menos un 90 e incluso más preferiblemente al menos un 95 % mol de todas las moléculas de polímero individuales que comprenden un bloque de óxido de polialquileno que está comprendido en copolímeros en bloque según la invención tiene la estructura general PAO-A o PAO-A-PAO.
- 15 **[0061]** En una forma de realización preferida, los bloques adecuados de óxido de polialquileno PAO tienen un grupo OH en ambas posiciones terminales, dando como resultado copolímeros en bloque que pueden comprender múltiples bloques de óxido de polialquileno en una molécula de polímero.
- 20 **[0062]** Los bloques adecuados de óxido de polialquileno PAO comprenden normalmente un número promedio de 2,1 a 600 unidades de óxido de alquileno. Preferiblemente, los óxidos de polialquileno adecuados comprenden un número promedio de 3 a 300, más preferiblemente de 5 a 150, incluso más preferiblemente de 10 a 100 unidades de óxido de alquileno.
- 25 **[0063]** Los copolímeros C comprenden bloques de óxido de polialquileno PAO y bloques de éter de poliarileno A. Preferiblemente, al menos un 80 % mol y más preferiblemente al menos un 90 % mol e incluso más preferiblemente al menos un 95 % mol de dichos bloques de óxido de polialquileno PAO están unidos covalentemente a un bloque de éter de poliarileno A. En una forma de realización preferida, prácticamente todos los bloques de óxido de polialquileno AO están unidos covalentemente a un bloque de éter de poliarileno A. Normalmente, dichos bloques de óxido de polialquileno PAO están unidos covalentemente a un bloque de éter de poliarileno A a través de un grupo -O- (un grupo éter).
- 30 **[0064]** Los copolímeros C tienen un contenido de óxido de polialquileno PAO del 30 al 90 % en peso, preferiblemente del 35 al 70 % en peso, incluso más preferiblemente del 35 al 55 % en peso.
- 35 **[0065]** Preferiblemente, los copolímeros C comprenden del 30 al 90 % en peso, preferiblemente del 35 al 70 % en peso, incluso más preferiblemente del 35 al 55 % en peso de óxido de polialquileno, como óxido de polietileno, y del 70 al 10 %, preferiblemente del 65 al 30 % e incluso más preferiblemente del 65 al 45 % en peso de al menos un éter de poliarileno A.
- 40 **[0066]** En una forma de realización, los copolímeros en bloque adecuados comprenden moléculas de polímero individuales de la estructura general PAO-A o PAO-A-PAO. Normalmente, al menos el 50 % mol, preferiblemente al menos el 70 % mol, más preferiblemente al menos el 90 e incluso más preferiblemente al menos el 95 % mol de todas las moléculas de polímero individuales que comprenden un bloque de óxido de polialquileno comprendido en copolímeros en bloque adecuados tienen la estructura general PAO-A o PAO-A-PAO.
- 45 **[0067]** En una forma de realización, al menos 50 % mol, más preferiblemente al menos 70 % mol, incluso más preferiblemente al menos 80 % mol, especialmente preferiblemente al menos 90 % mol y particularmente preferiblemente al menos 95 % mol o al menos 99 % mol de las moléculas de polímero individuales comprendidas en los copolímeros en bloque C comprenden al menos un bloque de óxido de polialquileno PAO y al menos un bloque de éter de poliarileno A.
- 50 **[0068]** En formas de realización preferidas, los bloques de óxido de poliarileno A en los copolímeros en bloque C son polisulfonas, polietersulfonas o polifenilensulfonas.
- [0069]** Habitualmente, el peso molecular medio Mw (determinado por GPC de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección experimental) de los copolímeros en bloque C es de 5000 a 150000 g/mol, preferiblemente de 7500 a 100000 g/mol, más preferiblemente de 10000 a 50000 g/mol.
- [0070]** Los copolímeros en bloque adecuados tienen preferiblemente una polidispersidad (Mw/Mn) de 1,5 a 5, más preferiblemente de 2 a 4 (determinada por GPC de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección experimental). En una forma de realización, los copolímeros C poseen dos temperaturas de transición vítrea. Por

ejemplo, los copolímeros C pueden presentar una temperatura de transición vítrea en el rango de -80 a -20 °C y una temperatura de transición vítrea en el rango de 100 a 225 °C (determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según se describe en la sección experimental).

[0071] En una forma de realización, los copolímeros C poseen una temperatura de transición vítrea.

5 **[0072]** En una forma de realización, los copolímeros C poseen una temperatura de transición vítrea de -50 °C a 200 °C, preferiblemente de -40 °C a 150 °C.

[0073] De acuerdo con la invención, el copolímero C se prepara a partir de sus constituyentes en un solvente (L).

10 **[0074]** En una forma de realización preferida para preparar el copolímero C, los compuestos de partida (M1) y (M2) y el óxido de polialquileno se hacen reaccionar en presencia de solvente (L) y preferiblemente en presencia de una base (B) para producir la solución S. La base (B) es preferiblemente anhidra. Las bases adecuadas (B) son especialmente carbonato de metal alcalino y/o alcalinotérreo anhidro, preferiblemente carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio o mezclas de los mismos, dando preferencia particularmente al carbonato de potasio, especialmente carbonato de potasio con un tamaño medio de partícula ponderado por volumen de menos de 200 micrómetros, determinado con un instrumento de medición de tamaño de partícula en
15 una suspensión de N-metil-2-pirrolidona.

[0075] Una combinación particularmente preferida es N-metil-2-pirrolidona como solvente (L) y carbonato de potasio como base (B).

20 **[0076]** La reacción de los compuestos de partida adecuados (M1) y (M2) y óxido de polialquileno se realiza a una temperatura de 80 a 250 °C, preferiblemente de 100 a 220 °C, determinándose el límite superior de temperatura con el punto de ebullición del solvente.

[0077] La reacción se lleva a cabo preferiblemente dentro de un intervalo de tiempo de 2 a 12 h, especialmente de 3 a 8 h.

25 **[0078]** Los materiales de partida, bases, solventes, relaciones de todos los componentes implicados, tiempos de reacción y parámetros de reacción, como temperaturas y presiones, especialmente adecuados, así como procedimientos rutinarios adecuados, se dan a conocer, por ejemplo, en US 4,870,153, col. 4, ln. 11 a col. 17, ln. 64, EP 113 112, p. 6, ln. 1 a p. 9, ln.1 a col. 9, ln. 14, EP 297 363, p. 10, ln. 38 a p. 11, ln.1 a col. 9, ln. 24, EP 135 130, p. 1, ln. 37 a p. 4, ln.1 a col. 9, ln. 20.

[0079] Si se desea, la solución S se puede modificar añadiendo más solvente o extrayendo el solvente antes, durante o después de la preparación del copolímero C

30 **[0080]** Tras la preparación del copolímero C, es ventajoso extraer cualquier componente inorgánico presente en la mezcla. Tales componentes inorgánicos son, por ejemplo, cloruro de sodio que se ha formado durante la reacción de los catalizadores residuales, como carbonato de sodio o hidróxido. Dichos componentes inorgánicos se pueden eliminar, por ejemplo, mediante filtración. Preferiblemente, no se detectan partículas con un tamaño medio de partícula superior a 10 µm, preferiblemente superior a 5 µm mediante dispersión de luz tras la
35 filtración.

[0081] En una etapa separada, se prepara una solución de aditivo D para hacer membranas M. La solución de aditivo D comprende un polímero P disuelto en un solvente LD.

[0082] Normalmente, el polímero P es el componente principal de la membrana M o la parte de la membrana M que se obtiene en las etapas a) a d).

40 **[0083]** El polímero P se selecciona de entre polisulfona (PSU), polifenileno-sulfona (PPSU), polietersulfona (PESU).

[0084] En una forma de realización preferida, el polímero P es una polisulfona.

[0085] En una forma de realización preferida, el polímero P es una polietersulfona.

[0086] En una forma de realización preferida, el polímero P es una polifenileno-sulfona.

- [0087]** Los solventes adecuados LD son, en principio, todos los solventes que son capaces de disolver el polímero P y el copolímero C en las cantidades utilizadas y que permiten la coagulación de la membrana M a partir de la mezcla de solución S y solución de aditivo D.
- 5 **[0088]** Los solventes adecuados LD incluyen solventes orgánicos, especialmente polares apróticos. Los solventes adecuados LD tienen un punto de ebullición en el intervalo de 80 a 320 °C a presión atmosférica, especialmente de 100 a 280 °C, preferiblemente de 150 a 250 °C. Los solventes polares apróticos adecuados son, por ejemplo, éteres de alto punto de ebullición, ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados asimétricamente, anisol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, sulfolano, N-metil-2-pirrolidona y/o N-etil-2-pirrolidona. También es posible utilizar mezclas de estos solventes.
- 10 **[0089]** Un solvente preferido L es especialmente N-metil-2-pirrolidona y/o N-etil-2-pirrolidona, especialmente N-metil-2-pirrolidona.
- [0090]** Preferiblemente, el solvente L y el solvente LD son idénticos.
- 15 **[0091]** En lugar de aislar el copolímero C en la sustancia, los procesos de acuerdo con la invención usan la solución S obtenida en la preparación del copolímero C para mezclar el copolímero C y el polímero P. Al evitar el aislamiento del copolímero C en la sustancia, se obtuvieron membranas con un rendimiento mejorado con respecto a sus características de separación y resistencia mecánica.
- [0092]** En una forma de realización preferida, el contenido sólido de la solución S se determina experimentalmente antes de mezclar S y D. Esto puede hacerse, por ejemplo, mediante métodos de resonancia magnética nuclear, como ¹H-RMN, según se describe en la sección experimental.
- 20 **[0093]** En otra forma de realización, el contenido sólido en la solución S se calcula a partir de la cantidad de materiales de partida utilizados, a partir de la cantidad de solvente extraída de la solución en el transcurso de la reacción y la cantidad de solvente añadida durante o después de la reacción de polimerización.
- [0094]** Tras obtener la solución S y la solución de aditivo D, la solución S y la solución de aditivo D se mezclan.
- 25 **[0095]** Normalmente no es relevante para llevar a cabo la invención de qué manera se mezclan la solución S y la solución de aditivo D, siempre que la mezcla obtenida sea fundamentalmente homogénea. En una forma de realización, la solución S se añade a la solución de aditivo D. En una forma de realización, la solución de aditivo D se añade a la solución S. En una forma de realización, la solución S y la solución de aditivo D se mezclan continuamente y en línea en un orificio de mezclado y rotación o boquilla giratoria.
- 30 **[0096]** Normalmente, la solución S se mezcla con la solución de aditivo D, de modo que la mezcla obtenida comprende el copolímero C y el polímero P en una relación de masa de 1:99 a 1:3, preferiblemente de 1:50 a 1:4, más preferiblemente de 1:30 a 1:5.
- [0097]** Tras mezclar la solución S y la solución de aditivo D, la solución obtenida se pone en contacto con al menos un agente coagulante para formar la membrana M mediante la precipitación del polímero P y el copolímero C.
- 35 **[0098]** Los expertos en la materia conocen los agentes de coagulación, y estos pueden ajustarse mediante experimentos rutinarios. En muchos casos, el agente de coagulación será una mezcla de diferentes agentes coagulantes basados en solventes y/o no solventes. Un ejemplo de agente coagulante basado en solvente es N-metilpirrolidona. Ejemplos de agentes coagulantes basados en no solventes son agua, n-butanol, i-butanol, terc-butanol, n-propanol, iso-propanol, 1,2-etandiol, neopentilglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, trimetilolpropano.
- 40 **[0099]** Un agente de coagulación preferente es el agua en su forma líquida o como vapor de agua.
- [0100]** Preferiblemente, la precipitación del copolímero C y el polímero P se lleva a cabo de manera que se precipite al menos un 90 % mol del copolímero C y el polímero P.
- 45 **[0101]** En una forma de realización preferida, la precipitación del copolímero C y el polímero P produce membranas M que comprenden el copolímero C y el polímero P en una proporción idéntica a la de la mezcla de solución S y solución de aditivo D o en una proporción que difiere en no más del 15 %, preferiblemente el 10 %, de la proporción presente en la mezcla de D y S.

[0102] En una divulgación, las membranas de fibra hueca o multicanal (multiperforadas) se fabrican extruyendo un polímero, que forma una membrana semipermeable después de la coagulación a través de una boquilla de extrusión con varias agujas huecas. Se inyecta un líquido coagulante a través de las agujas huecas en el polímero extruido durante la extrusión, de modo que se forman canales continuos paralelos que se extienden en la dirección de extrusión en el polímero extruido. Preferiblemente, el tamaño de poro en una superficie externa de la membrana extruida se controla poniendo en contacto la superficie externa tras abandonar la boquilla de extrusión con un agente de coagulación suave, de manera que se fije la forma sin capa activa en 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 dentro de los canales y una superficie externa, que muestra poca o nula resistencia contra el flujo de líquido. En la presente, los agentes de coagulación adecuados incluyen solventes y/o no solventes. La fuerza de las coagulaciones puede ajustarse mediante la combinación y la relación de no solvente/solvente. Los expertos en la materia conocen solventes de coagulación y estos pueden ajustarse mediante experimentos rutinarios. Un ejemplo de agente coagulante basado en solvente es N-metilpirrolidona. Ejemplos de agentes de coagulación basados en no solventes son agua, isopropanol y propilenglicol.

[0103] En una divulgación, la membrana obtenida de este modo puede tratarse con una solución ácida de hipoclorito para eliminar cualquier componente oxidable que pueda actuar como agente formador de poros.

[0104] Se describen membranas obtenidas de acuerdo con los procesos de la invención.

[0105] Las membranas M 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).

[0106] Las membranas de FO normalmente son adecuadas para el tratamiento de agua de mar, agua salobre, aguas residuales o corrientes de lodos. De ese modo, el agua pura se extrae desde esas corrientes a través de una membrana de FO hacia una llamada solución de extracción en la parte posterior de la membrana que tiene una alta presión osmótica.

[0107] En una divulgación, las membranas de FO adecuadas son membranas de FO de película delgada compuesta (TFC). Los métodos de preparación y el uso de membranas de película delgada compuesta son principalmente conocidos y se describen, por ejemplo, en R. J. Petersen en Journal of Membrane Science 83 (1993) 81-150.

[0108] En una divulgación, las membranas M de FO comprenden una capa de tela, una capa de soporte, una capa de separación y, opcionalmente, una capa protectora. Dicha capa protectora puede considerarse un recubrimiento adicional para suavizar y/o hidrofilar la superficie.

[0109] Dicha capa de tela puede tener, por ejemplo, un grosor de 10 a 500 μm . Dicha capa de tela puede ser, por ejemplo, un tejido o no tejido, por ejemplo, un no tejido de poliéster.

[0110] Dicha capa de soporte de una membrana TFC de FO normalmente comprende poros con un diámetro medio de poro de, por ejemplo, 0,5 a 100 nm, preferiblemente de 1 a 40 nm, más preferiblemente de 5 a 20 nm. Dicha capa de soporte puede tener, por ejemplo, un grosor de 5 a 1000 μm , preferiblemente de 10 a 200 μm . Dicha capa de soporte puede comprender como componente principal, por ejemplo, una polisulfona, polietersulfona, polifenileno sulfona, PVDF, poliimida, poliimideuretano o acetato de celulosa.

[0111] En una divulgación, las membranas de FO comprenden una capa de soporte que se prepara empleando procesos de acuerdo con la invención.

[0112] En una divulgación, las membranas son membranas TFC de FO que comprenden una capa de soporte preparada usando procesos de acuerdo con la invención, una capa de separación que comprende poliamida como componente principal y, opcionalmente, una capa protectora que comprende alcohol polivinílico como componente principal.

[0113] En una divulgación, las membranas de 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 se puede obtener, por ejemplo, en un proceso de polimerización interfacial.

- [0114]** Las membranas de RO normalmente son adecuadas para eliminar moléculas e iones, en particular iones monovalentes. Generalmente, las membranas de RO son mezclas de separación basadas en un mecanismo de solución/difusión.
- 5 **[0115]** En una divulgación, las membranas M de RO adecuadas son membranas de RO de película delgada compuesta (TFC). Los métodos de preparación y el uso de membranas de película delgada compuesta son principalmente conocidos y son descritos, por ejemplo, por R. J. Petersen en Journal of Membrane Science 83 (1993) 81-150.
- 10 **[0116]** En una divulgación adicional, las membranas de RO adecuadas comprenden una capa de tela, una capa de soporte, una capa de separación y, opcionalmente, una capa protectora. Dicha capa protectora puede considerarse un recubrimiento adicional para suavizar y/o hidrofilar la superficie.
- [0117]** Dicha capa de tela puede tener, por ejemplo, un grosor de 10 a 500 μm . Dicha capa de tela puede ser, por ejemplo, de tejido o no tejido, por ejemplo, un no tejido de poliéster.
- 15 **[0118]** Dicha capa de soporte de una membrana TFC de RO comprende normalmente poros con un diámetro medio de poro de, por ejemplo, 0,5 a 100 nm, preferiblemente de 1 a 40 nm, más preferiblemente de 5 a 20 nm. Dicha capa de soporte puede tener, por ejemplo, un grosor de 5 a 1000 μm , preferiblemente de 10 a 200 μm . Dicha capa de soporte puede comprender como componente principal, por ejemplo, una polisulfona, polietersulfona, polifenileno sulfona, PVDF, poliimida, poliimideuretano o acetato de celulosa.
- [0119]** En una divulgación, las membranas de RO comprenden una capa de soporte que se prepara utilizando procesos de acuerdo con la invención.
- 20 **[0120]** En una divulgación, las membranas adecuadas M son membranas TFC de RO que comprenden una tela de poliéster no tejido, una capa de soporte obtenida usando procesos de acuerdo con la invención, una capa de separación que comprende poliamida como componente principal y, opcionalmente, una capa protectora que comprende alcohol polivinílico como componente principal.
- 25 **[0121]** En una divulgación, las membranas de 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 se puede obtener, por ejemplo, en un proceso de polimerización interfacial.
- 30 **[0122]** 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).
- [0123]** Los haluros de acilo polifuncionales adecuados incluyen cloruro de trimesoilo (TMC), cloruro de ácido trimelítico, cloruro de isoftaloilo, cloruro de tereftaloilo y compuestos o mezclas similares de haluros de acilo adecuados. Como otro ejemplo, el segundo monómero puede ser un haluro de ftaloilo.
- 35 **[0124]** En una divulgación, se prepara una capa de separación de poliamida a partir de la reacción de una solución acuosa de metafenilendiamina MPD con una solución de cloruro de trimesoilo (TMC) en un solvente apolar.
- [0125]** Las membranas de NF suelen resultar especialmente adecuadas para eliminar iones multivalentes e iones monovalentes grandes. Habitualmente, las membranas de NF funcionan por medio de un mecanismo de solución/difusión y/o basado en filtración.
- 40 **[0126]** Las membranas de NF se usan normalmente en procesos de filtración de flujo cruzado.
- [0127]** En una divulgación, las membranas M de NF se preparan empleando procesos de acuerdo con la invención y comprenden como componente principal al menos un polímero P seleccionado de polisulfona, polifenileno sulfona y/o polietersulfona.
- 45 **[0128]** En una divulgación, las membranas M de NF se preparan empleando procesos de acuerdo con la invención y comprenden como componente principal al menos un polímero P con carga positiva o negativa.

- [0129]** Las membranas de nanofiltración a menudo comprenden polímeros cargados que comprenden grupos de ácido sulfónico, grupos de ácido carboxílico y/o grupos de amonio.
- 5 **[0130]** En otra divulgación, las membranas de NF comprenden como componente principal al menos un polímero P seleccionado de entre poliamidas, poliimidas o uretanos de poliimida, polieteretercetona (PEEK) o polieteretercetona sulfonada (SPEEK).
- [0131]** Las membranas de UF son normalmente adecuadas para eliminar partículas sólidas suspendidas y solutos de alto peso molecular, por ejemplo, por encima de 100.000 Da. En particular, las membranas de UF son normalmente adecuadas para eliminar bacterias y virus.
- 10 **[0132]** Las membranas de UF normalmente tienen un diámetro medio de poro de 0,5 nm a 50 nm, preferiblemente de 1 a 40 nm, más preferiblemente de 5 a 20 nm.
- [0133]** En una divulgación, las membranas M de UF se preparan empleando procesos de acuerdo con la invención y comprenden como componente principal al menos un polímero P seleccionado de polisulfona, polifenilensulfona y/o polietersulfona. En una divulgación, las membranas M de UF comprenden como componente principal al menos un polímero P seleccionado de polifenilensulfona y/o polietersulfona. En una forma de realización, el polímero P es una polietersulfona.
- 15 **[0134]** En una divulgación, las membranas M de UF comprenden aditivos como polivinilpirrolidonas u óxidos de polialquileno, como óxidos de polietileno.
- [0135]** En una divulgación, las membranas M de UF se preparan usando procesos de acuerdo con la invención y comprenden como componente principal al menos un polímero P seleccionado de polisulfonas, polifenilensulfonas o polietersulfona y otros aditivos, como polivinilpirrolidona.
- 20 **[0136]** En una divulgación, las membranas M de UF comprenden de 0,1 a 50 % en peso de polivinilpirrolidona y de 99,9 a 50 % en peso de una combinación de polietersulfona y copolímero C. En otra divulgación, las membranas M de UF comprenden de 5 a 15 % en peso de polivinilpirrolidona y de 95 a 80 % en peso de una combinación de polietersulfona y copolímero C.
- 25 **[0137]** En una divulgación, las membranas M de UF son membranas enrolladas en espiral, cojines o membranas de lámina plana.
- [0138]** En otra divulgación, las membranas M de UF son membranas tubulares.
- [0139]** En otra divulgación, las membranas M de UF son membranas de fibra hueca o capilares.
- [0140]** En otra divulgación más, las membranas M de UF son membranas de fibra hueca de un solo orificio.
- 30 **[0141]** En otra divulgación más, las membranas M de UF son membranas de fibra hueca de múltiples orificios.
- [0142]** Las membranas de múltiples canales, también denominadas membranas de múltiples orificios o *multibore*, comprenden más de un canal longitudinal, también denominado simplemente «canales».
- [0143]** En una divulgación, el número de canales es normalmente de 2 a 19. En una forma de realización, las membranas de múltiples canales comprenden dos o tres canales. En otra divulgación, las membranas de múltiples canales comprenden de 5 a 9 canales. En una divulgación, las membranas de múltiples canales comprenden siete canales.
- 35 **[0144]** En otra divulgación, el número de canales es de 20 a 100.
- [0145]** La forma de dichos canales, también conocidos como «orificios», puede variar. En una divulgación, dichos canales tienen fundamentalmente un diámetro circular. En otra divulgación, dichos canales tienen fundamentalmente un diámetro elipsoide. En otra forma de realización adicional, los canales tienen fundamentalmente un diámetro rectangular.
- 40 **[0146]** En algunos casos, la forma real de dichos canales puede desviarse de la forma circular, elipsoide o rectangular ideal.

- 5 **[0147]** Normalmente, dichos canales tienen un diámetro (para diámetros esencialmente circulares), un diámetro más pequeño (para diámetros esencialmente elipsoides) o un tamaño de alimentación más pequeño (para diámetros esencialmente rectangulares) de 0,05 mm a 3 mm, preferiblemente de 0,5 a 2 mm, más preferiblemente de 0,9 a 1,5 mm. En otra divulgación, dichos canales tienen un diámetro (para diámetros esencialmente circulares), un diámetro más pequeño (para diámetros esencialmente elipsoides) o un tamaño de alimentación más pequeño (para diámetros esencialmente rectangulares) en el intervalo de 0,2 a 0,9 mm.
- [0148]** Para canales con una forma esencialmente rectangular, estos canales pueden disponerse en fila.
- 10 **[0149]** Para los canales con una forma esencialmente circular, estos canales están dispuestos en una forma de realización preferida de manera que un canal central esté rodeado por los otros canales. En una divulgación, una membrana comprende un canal central y, por ejemplo, cuatro, seis o 18 canales adicionales dispuestos cíclicamente alrededor del canal central.
- [0150]** El grosor de la pared en dichas membranas de múltiples canales es normalmente de 0,02 a 1 mm en la posición más delgada, preferiblemente de 30 a 500 μm , más preferiblemente de 100 a 300 μm .
- 15 **[0151]** Normalmente, las membranas M y las membranas de soporte que forman parte de otras membranas M tienen un diámetro esencialmente circular, elipsoide o rectangular. Preferiblemente, las membranas según la divulgación son esencialmente circulares.
- 20 **[0152]** En una divulgación, las membranas M tienen un diámetro (para diámetros esencialmente circulares), un diámetro más pequeño (para diámetros esencialmente elipsoides) o un tamaño de alimentación más pequeño (para diámetros esencialmente rectangulares) de 2 a 10 mm, preferiblemente de 3 a 8 mm, más preferiblemente de 4 a 6 mm.
- [0153]** En otra divulgación, las membranas M tienen un diámetro (para diámetros esencialmente circulares), un diámetro más pequeño (para diámetros esencialmente elipsoides) o un tamaño de alimentación más pequeño (para diámetros esencialmente rectangulares) de 2 a 4 mm.
- 25 **[0154]** En una divulgación, la capa de rechazo se encuentra en el interior de cada canal de dicha membrana de múltiples canales.
- [0155]** En una divulgación, los canales de una membrana de múltiples orificios pueden incorporar una capa activa con un tamaño de poro diferente al de la membrana de soporte o una capa recubierta que forma la capa activa. Los materiales adecuados para la capa recubierta son polioxazolina, polietilenglicol, poliestireno, hidrogeles, poliamida, copolímeros en bloque zwitteriónicos, tales como sulfobetaina o carboxibetaina. La capa activa puede tener un grosor en el rango de 10 a 500 nm, preferiblemente de 50 a 300 nm, más preferiblemente de 70 a 200 nm.
- 30 **[0156]** Preferiblemente, las membranas de múltiples orificios están diseñadas con tamaños de poro entre 0,2 y 0,01 μm . En dicha divulgación, el diámetro interno de los capilares puede situarse entre 0,1 y 8 mm, preferiblemente entre 0,5 y 4 mm y particularmente preferiblemente entre 0,9 y 1,5 mm. El diámetro exterior de la membrana de múltiples orificios puede situarse entre 1 y 26 mm, preferiblemente entre 2,3 y 14 mm y especialmente preferiblemente entre 3,6 y 6 mm. Además, la membrana de múltiples orificios puede contener de 2 a 94, preferiblemente de 3 a 19 y particularmente preferiblemente entre 3 y 14 canales. A menudo, las membranas de múltiples orificios contienen siete canales. El rango de permeabilidad puede situarse, por ejemplo, entre 100 y 10000 $\text{l/m}^2\text{hbar}$, preferiblemente entre 300 y 2000 $\text{l/m}^2\text{hbar}$.
- 35 **[0157]** Habitualmente, las membranas de múltiples orificios del tipo descrito anteriormente se fabrican mediante la extrusión de un polímero, que forma una membrana semipermeable tras la coagulación a través de una boquilla de extrusión con varias agujas huecas. Se inyecta un líquido coagulante a través de las agujas huecas en el polímero extruido durante la extrusión, de modo que se forman canales continuos paralelos que se extienden en la dirección de extrusión en el polímero extruido. Preferiblemente, el tamaño de poro en una superficie externa de la membrana extruida se controla poniendo en contacto la superficie externa tras abandonar la boquilla de extrusión con un agente de coagulación suave, de manera que se fija la forma sin capa activa en 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 dentro de los canales y una superficie externa, que muestra poca o nula resistencia contra el flujo de líquido. En el presente documento, los agentes de coagulación adecuados incluyen solventes y/o no solventes. La fuerza de las coagulaciones puede ajustarse mediante la combinación y la relación de no solvente/solvente. Los expertos en la materia conocen solventes de coagulación y estos pueden ajustarse mediante experimentos rutinarios. Un
- 40
- 45
- 50

ejemplo de agente de coagulación basado en solvente es N-metilpirrolidona. Ejemplos de agentes de coagulación basados en no solventes son agua, isopropanol y propilenglicol.

[0158] Las membranas de MF resultan normalmente adecuadas para eliminar partículas con un tamaño de partícula de 0,1 μm y superior.

5 **[0159]** Las membranas de MF normalmente tienen un diámetro medio de poro de 0,05 μm a 10 μm , preferiblemente de 1,0 μm a 5 μm .

[0160] La microfiltración puede usar un sistema presurizado, pero no es necesario que incluya presión.

10 **[0161]** Las membranas M de MF pueden ser fibras huecas, capilares, láminas planas, tubulares, enrolladas en espiral, cojines, fibras finas huecas o con surcos grabados. Son porosas y permiten el paso de agua, especies monovalentes (Na^+ , Cl^-), materia orgánica disuelta, pequeños coloides y virus, pero retienen partículas, sedimentos, algas o bacterias grandes.

[0162] Los sistemas de microfiltración están diseñados para eliminar sólidos suspendidos de hasta 0,1 micrómetros de tamaño, en una solución de alimentación con una concentración de hasta el 2-3 %.

15 **[0163]** En una divulgación, las membranas M de MF se preparan usando procesos de acuerdo con la invención y comprenden como componente principal al menos un polímero P seleccionado de entre polisulfona, polifenileno sulfona y/o polietersulfona.

[0164] Los procesos de acuerdo con la invención resultan económicos y fáciles de llevar a cabo.

20 **[0165]** Los procesos de acuerdo con la invención permiten la fabricación de membranas en la escala de laboratorio anteriormente expuesta. Los procesos de acuerdo con la invención permiten la fabricación de membranas que comprenden copolímeros C con una alta hidrofilia sin tener que aislar en la sustancia dichos copolímeros C. Las membranas preparadas de acuerdo con la invención también ofrecen excelentes propiedades mecánicas, como buena resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura.

25 **[0166]** Las membranas preparadas de acuerdo con la invención también ofrecen excelentes características de separación, por ejemplo, con respecto a la permeación de agua pura y el límite de peso molecular. Las membranas preparadas según la invención muestran también solo pocas incrustaciones.

[0167] Los procesos de acuerdo con la invención permiten la fabricación de membranas M con excelentes propiedades, como se especifica abajo.

[0168] Las membranas M muestran un pequeño ángulo de contacto cuando se ponen en contacto con agua. Por lo tanto, las membranas de acuerdo con la divulgación son fácilmente humectables con agua.

30 **[0169]** Las membranas M tienen una temperatura de transición vítrea superior alta. El término «temperatura de transición vítrea superior» en el presente documento significará la temperatura de transición vítrea más alta de un polímero o una membrana, en caso de que el polímero o la membrana tenga más de una temperatura de transición vítrea.

35 **[0170]** Las membranas M son fáciles de fabricar y de manejar, son capaces de soportar altas temperaturas y pueden someterse, por ejemplo, a esterilización por vapor.

[0171] Las membranas M tienen una alta flexibilidad.

40 **[0172]** Además, las membranas M tienen muy buena estabilidad dimensional, alta resistencia a la distorsión térmica, buenas propiedades mecánicas y buenas propiedades de retardo de llama y biocompatibilidad. Pueden procesarse y manipularse a altas temperaturas, lo que permite la fabricación de membranas y módulos de membranas que están expuestos a altas temperaturas y que se someten, por ejemplo, a desinfección con vapor, vapor de agua o temperaturas más altas, por ejemplo, por encima de 100 $^{\circ}\text{C}$ por encima de 125 $^{\circ}\text{C}$.

[0173] Las membranas M muestran excelentes propiedades con respecto a la disminución del flujo a través de una membrana con el tiempo y sus propiedades de incrustación y bioincrustación.

[0174] Las membranas M son fáciles y económicas de fabricar.

[0175] Los sistemas de filtración y las membranas M pueden fabricarse utilizando sistemas acuosos o alcohólicos y, por lo tanto, son ecológicos. Además, la lixiviación de sustancias tóxicas no es problemática con las membranas M.

[0176] Las membranas M tienen una larga vida útil.

5 **[0177]** Otro aspecto de la divulgación son elementos de membrana que comprenden membranas M. Un «elemento de membrana», también denominado en este documento «elemento de filtración», debe entenderse como una disposición de membrana de al menos un cuerpo de membrana único. Un elemento de filtración puede usarse directamente como un módulo de filtración o bien estar incluido en un módulo de membrana. Un módulo de membrana, en el presente documento también denominado módulo de filtración, comprende al menos un elemento de filtración. Un módulo de filtración normalmente es una parte lista para usar que, además de un elemento de filtración, comprende componentes adicionales necesarios para usar el módulo de filtración en la aplicación deseada, como una carcasa de módulo y los conectores. Por lo tanto, se entenderá como un módulo de filtración una sola unidad que puede instalarse en un sistema de membrana o en una planta de tratamiento de membranas. Un sistema de membrana, también denominado en el presente documento sistema de filtración, es una disposición de más de un módulo de filtración conectado entre sí. Se implementa un sistema de filtración en una planta de tratamiento de membranas.

20 **[0178]** En muchos casos, los elementos de filtración comprenden más de una disposición de membrana y pueden comprender además más componentes como una carcasa del elemento, uno o más tubos de derivación, una o más placas deflectoras, uno o más tubos internos perforados o uno o más tubos de recogida de filtrado. Para las membranas de fibras huecas o de múltiples orificios, por ejemplo, un elemento de filtración comprende normalmente más de una disposición de membrana de fibra hueca o de múltiples orificios que se ha fijado a una carcasa o carcasa externa mediante un proceso de encapsulado. Los elementos de filtración que han sido sometidos a encapsulamiento pueden estar fijos sobre un extremo o ambos extremos de la disposición de la membrana a la carcasa o carcasa exterior.

25 **[0179]** En una divulgación, la descarga de los elementos de filtración o los módulos de filtración de acuerdo con la divulgación penetra directamente a través de una abertura en la carcasa del tubo o indirectamente a través de un tubo de descarga ubicado dentro del elemento de membrana. Particularmente, cuando se facilita la descarga indirecta, el tubo de descarga puede situarse, por ejemplo, en el centro del elemento de membrana y los capilares del elemento de membrana disponerse en haces que rodean el tubo de descarga.

30 **[0180]** En otra divulgación, un elemento de filtración para filtrar comprende una carcasa del elemento, donde al menos una disposición de membrana y al menos un tubo colector de permeado se disponen dentro de la carcasa del elemento y donde el al menos un tubo colector de permeado se dispone en una parte externa del elemento de filtración.

35 **[0181]** El tubo colector de permeado situado dentro de los elementos de filtración o módulos de filtración pueden tener, en una forma de realización, forma cilíndrica, donde la sección transversal puede tener cualquier forma, tal como redonda, ovalada, triangular, cuadrada o alguna forma de polígono. Se prefiere una forma redonda, que deriva en una mayor resistencia a la presión. Preferiblemente, la línea central longitudinal del al menos un tubo colector de permeado está dispuesta en paralelo a la línea central longitudinal del elemento de membrana y la carcasa del elemento. Además, se puede elegir una sección transversal del tubo colector de permeado de acuerdo con el volumen de permeado producido por el elemento de membrana y las pérdidas de presión que se producen en el tubo colector de permeado. El diámetro del tubo colector de permeado puede ser inferior a la mitad, preferiblemente inferior a un tercio y particularmente preferiblemente inferior a un cuarto del diámetro de la carcasa del elemento.

45 **[0182]** El tubo colector de permeado y el elemento de membrana pueden tener una forma diferente o la misma. Preferiblemente, el tubo colector de permeado y el elemento de membrana tienen la misma forma, particularmente una forma redonda. Por lo tanto, el al menos un tubo colector de permeado puede estar dispuesto dentro del anillo circunferencial que se extiende desde el radio de la carcasa del elemento hasta la mitad, preferiblemente un tercio y particularmente preferiblemente un cuarto del radio de la carcasa del elemento.

50 **[0183]** En una divulgación, el tubo colector de permeado está ubicado dentro del elemento de filtración, de modo que el tubo colector de permeado toca al menos parcialmente la carcasa del elemento. Esto permite colocar el elemento de filtración en el módulo o sistema de filtración, de manera que el tubo colector de permeado esté dispuesto sustancialmente en la parte superior del elemento de filtración en disposición horizontal. En este contexto, sustancialmente en la parte superior, incluye cualquier posición en la parte externa de la membrana que se encuentre dentro de $\pm 45^\circ$, preferiblemente $\pm 10^\circ$, desde 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. Al disponer el tubo colector de permeado de esta manera, el aire que reside dentro del elemento de membrana antes de la puesta en marcha del módulo o sistema de filtración se puede recoger en el tubo colector de permeado, que luego se puede ventilar fácilmente tras el inicio al comenzar la operación de filtración. En particular, las bolsas de aire pueden ser desplazadas por permeado que se alimenta al módulo o sistema de filtración y se filtra mediante el elemento de membrana en la puesta en marcha. Al liberar aire del módulo o sistema de filtración, aumenta el área activa del elemento de membrana, aumentando así el efecto de filtrado. Además, el riesgo de incrustación a causa de las bolsas de aire atrapado disminuye y se minimizan los picos de presión, así como el riesgo de rotura del elemento de membrana.

[0184] En otra divulgación del elemento de filtración, se pueden disponer al menos dos tubos colectores de permeado en el elemento de filtración, particularmente dentro de la carcasa del elemento. Al proporcionar más de un tubo colector de permeado, el volumen de salida de permeado a una presión constante puede incrementarse y ajustarse al volumen de permeado producido por el elemento de membrana. Además, la pérdida de presión se reduce si se requieren elevados flujos de retrolavado. Aquí, se dispone al menos un primer tubo colector de permeado en la parte externa del elemento de filtración y se puede disponer al menos un segundo tubo colector de permeado en la parte interna o externa del elemento de filtración. Por ejemplo, se pueden disponer dos tubos colectores de permeado en la parte externa o un primer tubo colector de permeado puede estar dispuesto en la parte externa y otro segundo tubo colector de permeado puede estar dispuesto en la parte interna del elemento de filtración.

[0185] Preferiblemente, se disponen al menos dos tubos colectores de permeado uno frente al otro en la parte externa o en el anillo circunferencial externo del elemento de filtración. Al proporcionar al menos dos tubos colectores de permeado opuestos entre sí en la parte exterior del elemento de filtración, el elemento de filtración se puede situar en un módulo o sistema de filtración, de modo que uno de los tubos esté dispuesto sustancialmente en la parte superior del elemento, mientras que el otro tubo esté dispuesto sustancialmente en la parte inferior. De esta manera, la ventilación se puede lograr a través del tubo superior, mientras que el tubo inferior adicional aumenta el volumen de salida a una presión constante.

[0186] En otra divulgación, el elemento de filtración comprende además un tubo perforado dispuesto alrededor del elemento de membrana, en particular que compone al menos una disposición de membrana que comprende al menos una membrana de fibra hueca. Las perforaciones pueden estar formadas por orificios u otras aberturas ubicadas en distancias regulares o irregulares a lo largo del tubo. Preferiblemente, el elemento de membrana, en particular la disposición de membrana, está encerrada por el tubo perforado. Con el tubo perforado, la distribución de presión axial a lo largo del elemento de filtración se puede igualar en la operación de filtración y retrolavado. Por lo tanto, el flujo de permeado se distribuye uniformemente a lo largo del elemento de filtración y, de este modo, se puede aumentar el efecto de filtrado.

[0187] En otra divulgación, el tubo perforado está dispuesto de manera que se forma un espacio anular entre la carcasa del elemento y el tubo perforado. Los elementos de membrana conocidos no tienen un borde distintivo y el elemento de membrana está directamente incrustado en una carcasa del elemento de filtración. Esto conduce a una distribución desigual de la presión en la dirección axial, ya que el flujo axial se ve alterado por el elemento de membrana.

[0188] En otra divulgación, el elemento de membrana comprende membranas de múltiples orificios. Las membranas de múltiples orificios comprenden preferiblemente más de un capilar, que recorre un canal a lo largo del eje longitudinal del elemento de membrana o el elemento de filtración. En concreto, la membrana de múltiples orificios comprende al menos un sustrato que forma los canales y al menos una capa activa dispuesta en los canales que forman los capilares. El hecho de incrustar los capilares en un sustrato permite la formación de una membrana de múltiples orificios, que es considerablemente más fácil de montar y mecánicamente más estable que las membranas basadas en fibras huecas únicas. Como consecuencia de la estabilidad mecánica, la membrana de múltiples orificios es especialmente adecuada para la limpieza mediante retrolavado, donde la dirección de filtración se invierte, de tal manera que una posible capa de incrustación formada en los canales se levante y se pueda eliminar. En combinación con las disposiciones del tubo colector de permeado que conducen a una distribución uniforme de la presión dentro del elemento de membrana, el rendimiento general y la estabilidad del elemento de filtración se mejoran aún más.

[0189] A diferencia de los diseños con un tubo de descarga central y membranas de un solo orificio, la distribución de las membranas de múltiples orificios es ventajosa en cuanto a que produce una menor pérdida de presión en ambos modos operativos de filtración y retrolavado. Dichos diseños aumentan aún más la estabilidad de los capilares al igualar el flujo o la distribución de presión a través del elemento de membrana. Por lo tanto, tales diseños evitan efectos adversos en la distribución de la presión entre los capilares del elemento de

membrana. Para los diseños con un tubo central colector de permeado, el permeado fluye en modo de filtración desde los capilares externos de la membrana hasta los capilares internos y tiene que atravesar una sección transversal decreciente. En el modo de retrolavado, el efecto se invierte en ese sentido, que el volumen de flujo disminuye hacia los capilares externos y, por lo tanto, el efecto de limpieza también disminuye hacia el exterior.

5 De hecho, la distribución desigual del flujo y la presión dentro del elemento de membrana deriva en que los capilares externos tengan un flujo más alto en modo de filtración y, por lo tanto, acumulen más capa de incrustación que los capilares internos. Sin embargo, en el modo de retrolavado, esto se invierte al contrario con un mayor efecto de limpieza para los capilares internos, mientras que el externo presenta una mayor acumulación. Por lo tanto, la combinación del tubo colector de permeado en la parte externa del elemento de filtración y el uso de la membrana de múltiples orificios deriva sinérgicamente en una mayor estabilidad del elemento de filtración a largo plazo.

[0190] También se dan a conocer módulos de membrana que comprenden membranas M.

[0191] En una divulgación, los módulos de membrana de acuerdo con la invención comprenden un elemento de filtración que está dispuesto dentro de una carcasa de módulo. El agua cruda se filtra al menos en parte a través del elemento de filtración y el permeado se recoge dentro del módulo de filtración y se retira del módulo de filtración a través de una salida. En una forma de realización, el filtrado (también denominado «permeado») se recoge dentro del módulo de filtración en un tubo colector de permeado. Normalmente, la carcasa del elemento, opcionalmente el tubo colector de permeado y la disposición de membrana, se fijan en cada extremo en soportes de membrana que comprenden una resina, preferiblemente una resina epoxi, en la que se integran la carcasa del elemento de filtración, las membranas, preferiblemente membranas de múltiples orificios, y, opcionalmente, el tubo colector de filtrado.

[0192] En una forma de realización, los módulos de membrana pueden tener, por ejemplo, forma cilíndrica, donde la sección transversal puede tener cualquier forma, tal como redonda, ovalada, triangular, cuadrada o alguna forma de polígono. Se prefiere una forma redonda, que conduce a una distribución más uniforme del flujo y la presión dentro del elemento de membrana y evita la recolección de material filtrado en ciertas áreas, como esquinas, por ejemplo, en relación con formas cuadradas o triangulares.

[0193] En una divulgación, los módulos de membrana de acuerdo con la invención tienen una configuración de dentro hacia fuera («alimentación interna») con el filtrado que fluye desde el interior de una membrana de fibra hueca o de múltiples orificios hacia el exterior.

[0194] En una forma de realización, los módulos de membrana de acuerdo con la invención tienen una configuración de filtración de fuera hacia dentro («alimentación externa»).

[0195] En una divulgación, las membranas, los elementos de filtración, los módulos de filtración y los sistemas de filtración de acuerdo con la divulgación están configurados de modo que puedan someterse a operaciones de retrolavado, en las que el filtrado se centrifuga a través de las membranas en dirección opuesta al modo de filtración.

[0196] En una divulgación, los módulos de membrana de acuerdo con la invención están revestidos. En otra divulgación, los módulos de membrana de acuerdo con la invención están sumergidos en el fluido que se someterá a filtración.

[0197] En una divulgación, las membranas, los elementos de filtración, los módulos de filtración y los sistemas de filtración de acuerdo con la divulgación se usan en biorreactores de membrana.

[0198] En una divulgación, los módulos de membrana según la divulgación tienen una configuración de punto muerto y/o pueden funcionar en un modo de punto muerto.

[0199] En una divulgación, los módulos de membrana según la divulgación tienen una configuración de flujo cruzado y/o pueden funcionar en un modo de flujo cruzado.

[0200] En una divulgación, los módulos de membrana tienen una configuración de flujo directo y/o pueden funcionar en un modo de flujo directo.

[0201] En una divulgación, los módulos de membrana tienen una configuración que permite que el módulo se limpie y que el aire pueda recorrerlo.

[0202] En una divulgación, los módulos de filtración incluyen una carcasa de módulo, donde se dispone al menos un elemento de filtración según se ha descrito anteriormente dentro de la carcasa del módulo. De este modo, el elemento de filtración está dispuesto vertical u horizontalmente. La carcasa del módulo está hecha, por ejemplo, de plástico reforzado con fibra (FRP) o acero inoxidable.

5 **[0203]** En una divulgación, el al menos un elemento de filtración está dispuesto dentro de la carcasa del módulo, de manera que el eje central longitudinal del elemento de filtración y el eje central longitudinal de la carcasa están superpuestos. Preferiblemente, el elemento de filtración está encerrado por la carcasa del módulo, de modo que se forma un espacio anular entre la carcasa del módulo y la carcasa del elemento. El espacio anular
10 entre la carcasa del elemento y la carcasa del módulo permite, en funcionamiento, una distribución uniforme de presión en dirección axial a lo largo del módulo de filtración.

[0204] En otra divulgación, el elemento de filtración está dispuesto de tal manera que el al menos un tubo colector de permeado se sitúe sustancialmente en la parte superior del módulo de filtración o elemento de filtración. En este contexto, sustancialmente en la parte superior incluye cualquier posición en la parte externa del elemento de membrana que se encuentre dentro de $\pm 45^\circ$, preferiblemente $\pm 10^\circ$, particularmente
15 preferiblemente $\pm 5^\circ$ desde 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. Al disponer el tubo colector de permeado de esta manera, el aire que reside dentro del módulo o sistema de filtración antes de la puesta en marcha se puede recoger en el tubo colector de permeado, que luego se puede ventilar fácilmente
20 al iniciar la operación de filtración. En particular, las bolsas de aire pueden ser desplazadas por permeado, que se introduce en el módulo o sistema de filtración al inicio. Al liberar aire del módulo o sistema de filtración, se incrementa el área activa del elemento de membrana, aumentando así el efecto de filtrado. Además, el riesgo de incrustación a causa de las bolsas de aire atrapado disminuye. Se prefiere además que el módulo de filtración se monte horizontalmente para orientar el tubo colector de permeado en consecuencia.

25 **[0205]** En otra divulgación, el elemento de filtración está dispuesto de tal manera que se dispongan al menos dos tubos colectores de permeado uno frente al otro en la parte externa del elemento de filtración. En esta forma de realización, el módulo de filtración puede estar orientado para que uno de los tubos colectores de permeado esté dispuesto sustancialmente en la parte superior del elemento de filtración, mientras que el otro tubo está
30 dispuesto sustancialmente en la parte inferior del elemento de filtración. De esta manera, se puede lograr la ventilación a través del tubo superior, mientras que el tubo inferior permite un mayor volumen de salida a una presión constante. Además, los tubos colectores de permeado pueden tener dimensiones más pequeñas en comparación con otras configuraciones, proporcionando más espacio para llenar con el elemento de membrana y aumentando así la capacidad de filtración.

35 **[0206]** En una divulgación, los módulos de membrana de acuerdo con la invención pueden presentar una configuración tal como se divulga en WO 2010/121628, p. 3, ln. 25 a p. 9, ln 5 y especialmente como se muestra en la Fig. 2 y Fig.3 de WO 2010/121628.

[0207] En una divulgación, los módulos de membrana tienen una configuración tal como se divulga en in EP 937 492, de [0003] a [0020].

40 **[0208]** En una divulgación, los módulos de membrana son módulos de membrana de filtración capilar que comprenden una carcasa de filtro provista de una entrada, una salida y un compartimento de membrana que acomoda un conjunto de membranas de acuerdo con la divulgación, estando dichas membranas revestidas en ambos extremos del módulo de membrana en soportes de membrana y estando provisto dicho compartimento de membrana de conductos de descarga acoplados a la salida para el transporte del permeado. En una divulgación, dichos conductos de descarga comprenden al menos una lámina de descarga provista en el compartimento de
45 membrana que se extiende sustancialmente en la dirección longitudinal de las membranas de filtración.

[0209] Otro aspecto de la divulgación son los sistemas de filtración que comprenden módulos de membrana de acuerdo con la divulgación. La conexión de múltiples módulos de filtración normalmente aumenta la capacidad del sistema de filtración. Preferiblemente, los módulos de filtración y los elementos de filtración abarcados están montados horizontalmente, y se emplean adaptadores para conectar los módulos de filtración en consecuencia.

50 **[0210]** En una divulgación, los sistemas de filtración comprenden matrices de módulos en paralelo.

[0211] En una divulgación, los sistemas de filtración comprenden matrices de módulos en posición horizontal.

[0212] En una divulgación, los sistemas de filtración comprenden matrices de módulos en posición vertical.

- [0213]** En una divulgación, los sistemas de filtración comprenden un recipiente colector de filtrado (como un tanque, contenedor).
- [0214]** En una divulgación, los sistemas de filtración utilizan el filtrado recogido en un tanque de recogida de filtrado para retrolavar los módulos de filtración.
- 5 **[0215]** En una divulgación, los sistemas de filtración usan el filtrado de uno o más módulos de filtración para retrolavar otro módulo de filtración.
- [0216]** En una divulgación, los sistemas de filtración comprenden un un tubo colector de filtrado.
- [0217]** En una divulgación, los sistemas de filtración comprenden un tubo colector de filtrado al que se puede aplicar aire a presión para aplicar un retrolavado con alta intensidad.
- 10 **[0218]** En una divulgación, los sistemas de filtración tienen una configuración como la que se da a conocer en EP 1 743 690, col. 2, ln. 37 a col. 8, ln. 14 y en la Fig. 1 a Fig. 11 de EP 1 743 690; EP 2 008 704, col. 2, ln. 30 a col. 5, ln. 36 y Fig. 1 a Fig. 4; EP 2 158 958, col. 3, ln. 1 a col. 6, ln. 36 y fig. 1.
- [0219]** En una divulgación, los sistemas de filtración comprenden más de un módulo de filtración dispuesto verticalmente en fila, en cuyos ambos lados de dispone un tubo de entrada para que el fluido se filtre y que se abren en tubos colectores asignados individualmente que se extienden longitudinalmente por fila, por lo que cada módulo de filtración tiene para el filtrado al menos un puerto de salida que desemboca en un tubo colector de filtrado, donde, a lo largo de los lados de cada fila de módulos de filtración hay un tubo colector que tiene tubos ramificados asignados a dicho tubo en cada lado del módulo de filtración a través del cual el módulo de filtración asignado se puede conectar directamente, donde el tubo colector de filtrado circula por encima en paralelo a los dos tubos colectores superiores adyacentes. En una divulgación, los sistemas de filtración comprenden un tubo colector de filtrado que está conectado a cada uno de los módulos de filtración del sistema de filtración respectivo y que está diseñado como un depósito para el retrolavado del sistema de filtración, donde el sistema de filtración está configurado de tal manera que en el modo de retrolavado se aplica aire presurizado en el tubo colector de filtrado para empujar el agua de permeado desde el tubo colector de permeado a través de los módulos de membrana en dirección inversa.
- 15
- 20
- 25
- [0220]** En una divulgación, los sistemas de filtración comprenden una pluralidad de filas de módulos dispuestas en paralelo dentro de un soporte de módulo y en las que se puede suministrar agua cruda a través de puertos de suministro/drenaje y cada cara final a través de líneas de suministro/drenaje asociadas respectivamente e incluyendo cada una de ellas un puerto de drenaje en un lado de la pared para el filtrado, al que se conecta una línea de recogida de filtrado para drenar el filtrado, donde se proporcionan medios de válvula para controlar al menos un modo de filtración y retrolavado, donde, en el modo de retrolavado, una válvula de control del lado de suministro de la primera línea de suministro/drenaje que transporta agua cruda de una fila del módulo está cerrada, pero una válvula asociada de control del lado de drenaje de la otra línea de suministro/drenaje de una fila de módulo que sirve para drenar el agua de retrolavado está abierta, mientras que las filas restantes del módulo están abiertas, para garantizar el retrolavado de la fila de un módulo del soporte de módulo mediante el filtrado producido simultáneamente por las otras filas de módulo.
- 30
- 35
- [0221]** En lo sucesivo, cuando se haga referencia al uso de «membranas» para ciertas aplicaciones, esto incluirá el uso de las membranas, así como elementos de filtración, módulos de membrana y sistemas de filtración que comprenden dichas membranas y/o módulos de membrana.
- 40 **[0222]** En una divulgación, las membranas M se utilizan para el tratamiento de agua de mar o agua salobre.
- [0223]** En una divulgación, las membranas M, particularmente las membranas de RO, FO o NF, se usan para la desalinización de agua de mar o agua salobre.
- [0224]** Las membranas M, particularmente las membranas de RO, FO o NF, se usan para la desalinización de agua con un contenido de sal particularmente alto de, por ejemplo, el 3 al 8 % en peso. Por ejemplo, las membranas M son adecuadas para la desalinización del agua procedente de la minería y la producción de gas/petróleo y procesos de fracturación hidráulica o *fracking*, para obtener un mayor rendimiento en estas aplicaciones.
- 45
- [0225]** También se pueden usar diferentes tipos de membrana M juntos en sistemas híbridos que combinen, 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.
- 50

[0226] En otra divulgación, las membranas M, particularmente las membranas de NF, UF o MF, se emplean en una etapa de tratamiento del agua previa a la desalinización de agua de mar o agua salobre.

[0227] En otra divulgación, las membranas M, particularmente las membranas de NF, UF o MF, se emplean para el tratamiento de aguas residuales industriales o municipales.

5 **[0228]** Las membranas M, en particular las membranas de RO y/o FO, se pueden utilizar en el procesamiento de alimentos, por ejemplo, para concentrar, desalar o deshidratar líquidos alimenticios (como jugos de frutas), para la producción de proteínas de suero en polvo y para la concentración de la leche, el permeado UF procedente de la fabricación de suero en polvo, que contiene lactosa, se puede concentrar mediante RO, procesamiento de vino, suministro de agua para el lavado de automóviles, fabricación de jarabe de arce, durante la producción electroquímica de hidrógeno para evitar la formación de minerales en la superficie del electrodo, para suministrar agua a acuarios de arrecife.

10 **[0229]** Las membranas M, particularmente las membranas de UF, se pueden utilizar en aplicaciones médicas, tales como diálisis y otros tratamientos sanguíneos, procesamiento de alimentos, concentración para hacer queso, procesamiento de proteínas, desalación e intercambio de solvente de proteínas, fraccionamiento de proteínas, clarificación de jugos de fruta, recuperación de vacunas y antibióticos del caldo de fermentación, purificación de agua de laboratorio, desinfección del agua potable (incluida la eliminación de virus), eliminación de endocrinos y pesticidas en combinación con pretratamiento de carbón activado suspendido.

[0230] Las membranas M, particularmente las membranas de RO, FO, NF, pueden utilizarse para la rehabilitación de minas, la recuperación homogénea de catalizador, procesos de reacción de desalación.

20 **[0231]** Las membranas M, particularmente las membranas de NF, se pueden usar para separar iones divalentes o iones de metales pesados y/o radiactivos, por ejemplo, en aplicaciones mineras, recuperación homogénea de catalizador, procesos de reacción de desalación.

Ejemplos

Abreviaturas:

25 **[0232]**

DCDPS 4,4'-diclorodifenilsulfona

DHDPS 4,4'-dihidroxidifenilsulfona

NMP N-metilpirrolidona

DMAc dimetilacetamida

30 PWP permeación de agua pura

MWCO corte de peso molecular

35 Ultrason® E 6020P polietersulfona con un índice de viscosidad (ISO 307, 1157, 1628; en solución de 0,01 g/mol fenol/1,2 ortodichlorobenceno 1:1) de 82; una temperatura de transición vítrea (DSC, 10 °C/min; según ISO 11357-1/-2) de 225 °C; un peso molecular Mw (GPC en DMAc, estándar PMMA): 75000 g/mol

Luvitec® K40 polivinilpirrolidona con una polivinilpirrolidona con una viscosidad en solución caracterizada por el valor K de 40, determinado según el método de Fikentscher (Fikentscher, Cellulosechemie 13, 1932 (58))

40 **[0233]** La viscosidad de los copolímeros se midió como una solución de 1 % en peso del copolímero en NMP a 25 °C de acuerdo con DIN EN ISO 1628-1.

[0234] Para caracterizar los copolímeros C obtenidos en los ejemplos, se trataron 20 ml de la solución que comprende los copolímeros C obtenidos en los ejemplos con 500 ml de etanol para precipitar el copolímero C. El

precipitado obtenido de este modo se lavó tres veces con 100 ml de etanol y se secó a 40 °C. y 20 mbar. Este proceso también se utilizó para aislar cantidades suficientes de copolímeros 1 y 2 para ensayos comparativos.

[0235] La distribución del peso molecular y el peso molecular medio de los copolímeros se determinaron mediante mediciones de GPC en DMAc.

5 **[0236]** Las mediciones de 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 de 0,2 µm), se inyectaron 100 µl de esta solución en el sistema GPC. Para la separación se usaron 4 columnas diferentes (calentadas a 80 °C) (GRAM precolumna, GRAM 30A, GRAM 1000A, GRAM 1000A, material de separación: copolímeros de poliéster). El sistema funcionaba con un caudal de 1 ml/min. Como sistema de detección se
10 utilizó un DRI Agilent 1100.

[0237] La calibración se realizó con estándares de PMMA con pesos moleculares (Mn) de 800 a 1820000 g/mol.

15 **[0238]** El contenido de óxido de polialquileno en total o de óxido de polietileno, óxido de polipropileno o politetrahydrofurano en el copolímero en bloque 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 polialquileno se comparó con la intensidad de señal de las señales de resonancia para los átomos de H de los grupos aromáticos comprendidos en bloques de éter de poliarileno. Esta comparación produce la relación entre óxido de polialquileno y éter de poliarileno que se puede utilizar para calcular el contenido de óxido de polialquileno en el copolímero en peso.

20 **[0239]** El contenido sólido de las soluciones obtenidas en los ejemplos también se determinó por RMN-1H en CDCl₃ comparando las intensidades de señal de los protones del solvente y los protones de los otros componentes.

[0240] La proporción de óxido de polialquileno incorporado en el copolímero en bloque es la relación entre la masa de óxido de polialquileno comprendida en el copolímero en bloque (determinada mediante RMN, véase arriba) y la masa de óxido de polialquileno usada como material de partida.

25 **[0241]** La temperatura de transición vítrea de los productos se determinó mediante análisis DSC. Todas las mediciones de DSC se realizaron utilizando un DSC 2000 de TA Instruments a una velocidad de calentamiento de 20 k/min. Se colocaron aproximadamente 5 mg de material en un recipiente de aluminio y se selló. En la primera ejecución, las muestras se calentaron a 250 °C, se enfriaron rápidamente a -100 °C y después, en la segunda ejecución, se calentaron a 250 °C. Los valores de T_g dados se determinaron en la segunda ejecución.

30 **[0242]** La finalización de la reacción de polimerización se controló mediante HPLC de la siguiente manera: se mezclaron 0,5 ml de la mezcla de reacción con 3 ml de DMAc (3 h). Tras la adición de 12 ml de THF, la mezcla obtenida de este modo se filtró (tamaño de poro de 0,2 µm) y se inyectaron 2 µl de esta solución en un sistema HPLC con una columna C-18 (80 °C). El sistema se accionó comenzando con una mezcla 98/2 de agua/THF que cambió en 3 minutos a una mezcla 50/50. A continuación, el eluyente cambió a THF en 6 min. El caudal fue de 3 ml/min. Para la detección se utilizó un detector Varian ELSD 2100.

35 Preparación de copolímeros:

Ejemplo 1

40 **[0243]** En un reactor de vidrio de 4 litros equipado con un termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean-Stark, se suspendieron 287,17 g de DCDPS, 203,89 g de DHDPS, 608,99 g de α-C₁₆/C₁₈-alquilo,ω-hidroxi-poli(etilenglicol) con una relación molar de restos de C₁₆/C₁₈ de 55:45 y con un número medio de masa molecular Mn de 3100 g/mol y 145,12 g de carbonato de potasio con un tamaño de partícula medio en volumen de 32,4 µm en 527 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

[0244] La mezcla se calentó a 190 °C en una hora. En lo consiguiente, se entenderá que el tiempo de reacción es el tiempo durante el cual la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

45 **[0245]** El agua que se formó en la reacción se extrajo continuamente mediante destilación. El nivel de solvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de NMP adicional.

[0246] Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo mediante la adición de 933 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una hora con una velocidad de 20 l/h y se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la

reacción se eliminó mediante filtración. El contenido sólido de la solución obtenida de este modo era del 31 % en peso.

Ejemplo 2

5 **[0247]** En un reactor de vidrio de 4 litros equipado con un termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean-Stark, se suspendieron 287,17 g de DCDPS, 235,16 g de DHDPS, 236 g de α -C₁₆/C₁₈-alquilo, ω -hidroxipoli-etilenglicol con una relación molar de restos de C₁₆/C₁₈ de 55:45 y con un número medio de masa molecular Mn de 3100 g/mol y 145,12 g de carbonato de potasio con un tamaño de partícula medio en volumen de 32,4 μ m en 527 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

10 **[0248]** La mezcla se calentó a 190 °C en una hora. En lo consiguiente, se entenderá que el tiempo de reacción es el tiempo durante el cual la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

[0249] El agua que se formó en la reacción se extrajo continuamente mediante destilación. El nivel de solvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de NMP adicional.

15 **[0250]** Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo mediante la adición de 933 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una hora con una velocidad de 20 l/h y se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se eliminó mediante filtración. El contenido sólido de la solución obtenida de este modo era del 28,5 % en peso.

Ejemplo 3

20 **[0251]** En un reactor de vidrio de 4 litros equipado con un termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean-Stark, se suspendieron 287,17 g de DCDPS, 225,15 g de DHDPS, 328,1 g de α -C₁₆/C₁₈-alquilo, ω -hidroxipoli-etilenglicol con una relación molar de restos de C₁₆/C₁₈ de 55:45 y con un número medio de masa molecular Mn de 3100 g/mol y 145,12 g de carbonato de potasio con un tamaño de partícula medio en volumen de 32,4 μ m en 527 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

25 **[0252]** La mezcla se calentó a 190 °C en una hora. En lo consiguiente, se entenderá que el tiempo de reacción es el tiempo durante el cual la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

[0253] El agua que se formó en la reacción se extrajo continuamente mediante destilación. El nivel de solvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de NMP adicional.

30 **[0254]** Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo mediante la adición de 933 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una hora con una velocidad de 20 l/h y se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se eliminó mediante filtración. El contenido sólido de la solución obtenida de este modo era del 27 % en peso.

Ejemplo 4

35 **[0255]** En un reactor de vidrio de 4 litros equipado con un termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean-Stark, se suspendieron 287,19 g de DCDPS, 231,40 g de DHDPS, 320 g polietilenglicol con un número medio de masa molecular Mn de 8000 g/mol y 145,12 g de carbonato de potasio con un tamaño de partícula medio en volumen de 32,4 μ m en 527 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

[0256] La mezcla se calentó a 190 °C en una hora. En lo consiguiente, se entenderá que el tiempo de reacción es el tiempo durante el cual la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

40 **[0257]** El agua que se formó en la reacción se extrajo continuamente mediante destilación. El nivel de solvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de NMP adicional.

45 **[0258]** Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo mediante la adición de 933 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una hora con una velocidad de 20 l/h y se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se eliminó mediante filtración. El contenido sólido de la solución obtenida de este modo era del 27 % en peso.

Ejemplo 5

[0259] En un reactor de vidrio de 4 litros equipado con un termómetro, un tubo de entrada de gas y una trampa Dean-Stark, se suspendieron 574,16 g de DCDPS, 485,33 g de DHDPS, 186 g de α -C₁₆/C₁₈-alquilo, ω -hidroxipolietilenglicol con una relación molar de restos de C₁₆/C₁₈ de 55:45 y con un número medio de masa molecular Mn de 3100 g/mol y 290,24 g de carbonato de potasio con un tamaño de partícula medio en volumen de 32,4 μ m en 527 ml de NMP en una atmósfera de nitrógeno.

[0260] La mezcla se calentó a 190 °C en una hora. En lo consiguiente, se entenderá que el tiempo de reacción es el tiempo durante el cual la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C.

[0261] El agua que se formó en la reacción se extrajo continuamente mediante destilación. El nivel de solvente dentro del reactor se mantuvo a un nivel constante mediante la adición de NMP adicional.

[0262] Después de un tiempo de reacción de seis horas, la reacción se detuvo mediante la adición de 1947 ml de NMP con una temperatura de 23 °C. Se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla durante una hora con una velocidad de 20 l/h y se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente. El cloruro de potasio formado en la reacción se eliminó mediante filtración. El contenido sólido de la solución obtenida de este modo era del 31 % en peso.

Tabla 1: Datos analíticos de copolímeros preparados en los experimentos 1 a 5.

	1	2	3	4	5
número de viscosidad [ml/g]	19,1	40,7	27,7	34,6	64,7
contenido de óxido de polialquileno (% en peso)	56	32,1	37,7	40,1	15,7
contenido de óxido de polialquileno libre (% en peso)	2,0	1,2	0,0	0,0	0,0
Tg [°C]	-12	23	15	13	156

Ejemplos M1 a M10: Preparación de la membrana

[0263] En un matraz de tres cuellos equipado con un agitador magnético, se añadieron 76 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 5 g de polivinilpirrolidona (PVP, Luvitec® K40) y 19 g de polietersulfona (PESU, Ultrason® E 6020P). Al reemplazar una parte de la polietersulfona por copolímero C en las cantidades indicadas en la tabla 2, se prepararon las mezclas con las composiciones dadas en la tabla 2. La mezcla se calentó con agitación suave a 60 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea viscosa y clara. La solución se desgasificó durante la noche a temperatura ambiente. Después, la solución de membrana se volvió a calentar a 60 °C durante 2 horas y se fundió sobre una placa de vidrio con una cuchilla de fundición (300 micras) a 60 °C utilizando una máquina de recubrimiento Erichsen que funcionaba a una velocidad de 5 mm/min. Se dejó descansar la película de membrana durante 30 segundos antes de sumergirla en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

[0264] Una vez se hubo separado la membrana de la placa de vidrio, la membrana se transfirió cuidadosamente a un baño de agua durante 12 h. Posteriormente, la membrana se transfirió a un baño que contenía 2500 ppm de NaOCl a 50 °C durante 4,5 h para eliminar PVP. Tras ese proceso, la membrana se lavó con agua a 60 °C y la única vez con una solución de NaBisulfito al 0,5 % en peso para eliminar el cloro activo. Tras varias etapas de lavado con agua, la membrana se almacenó húmeda hasta que comenzó la caracterización.

[0265] Se obtuvo una película continua de lámina plana con características microestructurales de membranas de UF con una dimensión de al menos 10 x 15 cm de tamaño. La membrana poseía una capa superior delgada de piel (1-3 micras) y una capa porosa debajo (espesor: 100-150 micras).

Caracterización de membrana:

[0266] Usando una celda de presión con un diámetro de 60 mm, se analizó la permeación de agua pura de las membranas usando agua ultrapura (agua libre de sal, filtrada mediante un sistema Millipore UF). En una prueba posterior, se filtró una solución de diferentes estándares de PEG a una presión de 0,15 bar. Mediante la medición por GPC de la alimentación y el permeado, se determinó el límite de peso molecular.

[0267] El rendimiento de incrustación se analizó tratando la muestra de membrana con una solución que contenía 0,5 % en peso de BSA durante 3 h. Después de ese tiempo, la membrana se lavó tres veces con 100 ml de agua VE. Tras esto, se realizó la medición de flujo una segunda vez. La relación entre la PWP después del tratamiento con BSA y antes del tratamiento con BSA se indica como relación de incrustación (FR en [%]). Los datos obtenidos se resumen en la tabla 2.

5

Tabla 2: Composición y caracterización de membranas M1 a M10

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
PESU [% en peso]	19	16,6	14,25	16,6	14,25	16,6	14,25	16,6	14,25	
Copolímero 1 [% en peso]		3,4	4,75							
Copolímero 2 [% en peso]				3,4	4,75					
Copolímero 3 [% en peso]						3,4	4,75			
Copolímero 4 [% en peso]								3,4	4,75	
Copolímero 5 [% en peso]										19
PVP	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
NMP	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76
PWP [l/h*bar*m ²]	670	970	1120	880	1020	910	1060	940	1160	790
MWCO [kg/mol]	71	67	68	63	65	59	66	63	71	67
FR [%]	10	53	61	43	44	46	47	45	49	34

[0268] Las membranas de acuerdo con la invención tienen propiedades de incrustación mejoradas con respecto al ejemplo comparativo M1 y M10. También ofrecen mejor permeabilidad al agua.

Ensayos mecánicos:

- 10 **[0269]** Las muestras de acuerdo con M3C y M5C se prepararon del mismo modo que las membranas M3 y M5, pero utilizando copolímeros precipitados C 1 y C 2 en forma sólida obtenidos mediante el tratamiento de 20 ml de la solución obtenida de acuerdo con el ejemplo 1 o 2 comprendiendo copolímeros C con 500 ml de etanol para precipitar el copolímero C. El precipitado obtenido se lavó tres veces con 100 ml de etanol y se secó a 40 °C y 20 mbar. El polímero obtenido era similar a la cera.
- 15 **[0270]** Para las pruebas mecánicas, se extrajeron 5 muestras de la sonda tipo 5A de las membranas y se almacenaron húmedas a 23 °C y 50 % de humedad relativa antes del análisis. El análisis se realizó de acuerdo con ISO 527-1 con una máquina de pruebas Instron usando una sonda de fuerza de 100 N a una velocidad de 50 mm/min.

Tabla 3: Composición y propiedades mecánicas de las membranas

	M3	M5	M3C	M5C
PESU	14,25	14,25	14,25	14,25
Copolímero 1 (solución) [% en peso]	4,75			
Copolímero 2 (solución) [% en peso]		4,75		
Copolímero 1 (sólido) [% en peso]			4,75	

ES 2 808 114 T3

	M3	M5	M3C	M5C
Copolímero 2 (sólido) [% en peso]				4,75
PVP [% en peso]	5	5	5	5
NMP [% en peso]	76	76	76	76
Resistencia a la tracción [MPa]	2,9	3,1	2,7	2,6
Alargamiento a la rotura [%]	28	29	19	18

REIVINDICACIONES

1. Proceso para fabricar una membrana M comprendiendo las siguientes etapas:

- 5 a) preparación de un copolímero C, donde dicho copolímero C comprende bloques de al menos un éter de poliarileno A y bloques de óxido de polialquileno PAO, donde el contenido de óxido de polialquileno PAO en el copolímero C es de un 30 a un 90 % en peso y donde el copolímero C se prepara en un solvente L para producir la solución S;
- b) provisión de una solución de aditivo D comprendiendo al menos un polímero P seleccionado de polietersulfona, polisulfona y polifenilenosulfona;
- c) mezcla de la solución S y la solución de aditivo D;
- 10 d) preparación de una membrana poniendo en contacto la mezcla de la solución S y la solución de aditivo D con al menos un agente coagulante,

donde dicho bloque de al menos un éter de poliarileno A se selecciona de polietersulfona, polisulfona y polifenilenosulfona o copolímeros o mezclas de estos, y

donde dicho óxido de polialquileno PAO es óxido de polietileno.

15 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho solvente L es NMP.

3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, donde dicho al menos un agente coagulante comprende agua.

4. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, donde la membrana M contiene copolímero C y polímero P en una relación de masa de 1:99 a 1:3.

20 5. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, donde dichos bloques de óxido de polialquileno PAO presentan una masa molecular media M_n de 150 g/mol a 20000 g/mol.

6. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, donde dicha solución de aditivo D comprende además otros aditivos seleccionados de resinas de polivinilpirrolidona, óxido de polietileno y/o fenoxi.

25 7. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, donde dicho copolímero C se prepara mediante la reacción de compuestos bihalógenos aromáticos y bifenoles aromáticos o sales de los mismos en presencia de al menos una base apropiada y en presencia de al menos un óxido de polialquileno PAO.