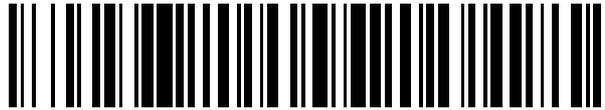


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 842**

51 Int. Cl.:

C08F 220/38 (2006.01)

C02F 1/42 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2013** **E 13721791 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015** **EP 2836523**

54 Título: **Composiciones curables y membranas**

30 Prioridad:

12.04.2012 GB 201206415

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

29.09.2015

73 Titular/es:

**FUJIFILM MANUFACTURING EUROPE BV
(100.0%)
Oudenstaart 1
5047 TK Tilburg, NL**

72 Inventor/es:

**HESSING, JACKO y
VAN BAAK, WILLEM**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 546 842 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

Composiciones curables y membranas

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar membranas, a composiciones curables adecuadas para uso en el procedimiento, y a membranas obtenibles a partir del procedimiento. Las membranas son particularmente útiles para la purificación de agua.

La purificación de agua es el proceso de eliminar sustancias químicas indeseables de agua contaminada para que el agua sea apta para bebida, o para uso en una aplicación que requiera agua ultrapura.

10 Existen diversas técnicas para la purificación de agua. La técnica usada depende en gran medida de las impurezas presentes en el agua, del uso final del agua purificada, y de las instalaciones de fabricación y de la infraestructura disponible. Las técnicas incluyen procedimientos químicos tales como filtración y sedimentación, procedimientos biológicos tales como filtros de arena lentos o lodo activado, procedimientos químicos tales como floculación y cloración, y el uso de radiación electromagnética para exterminar las bacterias.

15 Las técnicas de purificación de agua conocidas incluyen electrodesionización y electrodiálisis. Éstas usan membranas cargadas iónicamente que permiten eliminar de forma selectiva iones positivos o negativos del agua hacia el electrodo cargado opuestamente. Esto produce agua desionizada de gran pureza.

20 Uno de los problemas con las membranas actualmente disponibles es que permiten que pasen cantidades significativas de agua desde el lado del retentado de la membrana al lado del permeado, junto con los iones deseados. Como resultado, se reduce el rendimiento de agua pura, y aumenta el volumen de la corriente residual. Existe la necesidad de membranas cargadas iónicamente que tengan propiedades de baja permeación del agua y buena permselectividad. Además, tales membranas son deseablemente resistentes, mientras que al mismo tiempo son flexibles. Idealmente, las membranas son baratas y capaces de ser producidas en masa.

El documento WO 2011/073639 describe la preparación de membranas a partir de composiciones curables. Los agentes de reticulación usados en los Ejemplos son sólidos que tienen puntos de fusión elevados. También, las membranas ejemplificadas tuvieron una permselectividad por debajo de 90, siendo en el mejor de los casos 91,0.

25 A fin de mejorar la resistencia de una membrana, se puede optar por incluir más reticulador en la composición curable. Sin embargo, la adición de más reticulador implica una reducción en la cantidad de componente curable iónico, y por lo tanto una disminución indeseable de la permselectividad de la membrana. Además, muchos agentes de reticulación, por ejemplo los usados en los Ejemplos del documento WO 2011/073639, tienen baja solubilidad, y esto impone una limitación práctica en la cantidad del agente de reticulación que se puede incluir en la composición curable. Es posible incrementar la cantidad de disolvente inerte presente en una composición curable a fin de asegurarse de que todos los componentes curables se disuelven. Sin embargo, el incremento de la cantidad de disolvente inerte puede crear en algunos casos una membrana más débil que tiene permselectividad reducida, debido a que las moléculas de disolvente ocupan espacio durante la polimerización, y este espacio permite que la membrana polimerizada resultante se hinche más con el uso. La presente invención busca abordar la dificultad de proporcionar membranas resistentes, producibles en masa, que tengan tanto buena permselectividad como una baja permeación de agua.

30

35

40 El documento WO 2010/007399 describe la preparación de membranas para un problema técnico diferente, el de producir electricidad a partir del mezclamiento de agua de mar y agua dulce. Las membranas ejemplificadas se prepararon curando composiciones que comprenden uno o dos agentes de reticulación. Las composiciones que comprenden dos agentes de reticulación no comprendieron compuestos iónicos o un disolvente inerte. El ejemplo CC4 contenía dos agentes de reticulación, uno de los cuales tuvo un punto de fusión por debajo de 80°C (SR259). Sin embargo, las membranas resultantes tuvieron bajas permselectividades; por ejemplo, el Ejemplo CC4 tuvo una permselectividad de 84,0 solamente.

45 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una membrana, que comprende aplicar una composición curable a un soporte poroso y curar la composición, en el que la composición comprende:

- a) un compuesto iónico curable;
- b) un primer agente de reticulación;
- c) un segundo agente de reticulación;
- 50 d) un disolvente inerte; y
- e) opcionalmente, un iniciador de radicales libres;

en el que el segundo agente de reticulación tiene un punto de fusión por debajo de 80°C.

Excepto cuando se señale de otro modo, las referencias a “% en peso” en esta memoria descriptiva son con respecto al peso total de la composición curable.

5 En este documento (incluyendo sus reivindicaciones), el verbo “comprender” y sus conjugaciones se usan en un sentido no limitante para querer decir que están incluidos los términos que siguen a cada palabra, pero los términos no mencionados específicamente no están excluidos. Además, la referencia a un elemento mediante el artículo indefinido “un” o “una” no excluye la posibilidad de que esté presente más de uno de los elementos, excepto que el contexto requiera claramente que haya uno y solamente uno de los elementos. El artículo indefinido “un” o “una” significa de este modo habitualmente “al menos uno”.

En esta memoria descriptiva, los puntos de fusión se miden a una presión de 100 kPa.

10 El compuesto iónico curable comprende un grupo aniónico o un grupo catiónico. Dependiendo del pH de la composición, estos grupos pueden estar parcial o totalmente en forma salina. El compuesto iónico curable se puede hacer curable mediante la presencia de uno o más (preferiblemente uno y solamente uno) grupos etilénicamente insaturados.

15 Los compuestos aniónicos curables preferidos comprenden un grupo ácido, por ejemplo un grupo sulfo, carboxi y/o fosfato. Preferiblemente, el compuesto aniónico curable comprende un grupo sulfo. Las sales preferidas son sales de litio, de amonio, de sodio y de potasio, y mezclas que comprenden dos o más de las mismas.

20 Los ejemplos de compuestos iónicos curables que comprenden un grupo aniónico incluyen ácido acrílico, acrilato de beta-carboxietilo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido vinilsulfónico, acrilamida fosfonometilada, (2-carboxietil)acrilamida, ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropanosulfónico, mezclas que comprenden dos o más de los mismos, y sus sales.

25 Los compuestos catiónicos curables preferidos comprenden un grupo amonio cuaternario. Los ejemplos de tales grupos incluyen cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, cloruro de 3-metacrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de (ar-vinilbencil)trimetilamonio, cloruro de (2-(metacrililoiloxi)etil)trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetilamonio, cloruro de (2-acrilamido-2-metilpropil)trimetilamonio, cloruro de 3-acrilamido-3-metilbutiltrimetilamonio, cloruro de acriloilamino-2-hidroxipropiltrimetilamonio, cloruro de N-(2-aminoetil)acrilamidatrimetilamonio, y mezclas que comprenden dos o más de los mismos.

Preferiblemente, la composición comprende 20 a 80% en peso, más preferiblemente 25 a 70% en peso, especialmente 30 a 65% en peso, de componente a).

30 Preferiblemente, la cantidad total de agentes de reticulación presentes en la composición es de 10% en peso a 80% en peso, más preferiblemente 15% en peso a 75% en peso, especialmente 17 a 70% en peso. En una realización preferida, la cantidad total de agentes de reticulación presentes en la composición es de 5 o 10 a 60% en peso, más preferiblemente 15 a 50% en peso u 8 a 45% en peso, especialmente 17 a 40% en peso. Para otra realización preferida, la cantidad total de agentes de reticulación presentes en la composición es al menos 17% en peso, más preferiblemente al menos 20% en peso, especialmente al menos 20,5% en peso.

35 En contraste con el segundo agente de reticulación, el punto de fusión del primer agente de reticulación no es crítico para la presente invención, y puede ser 80°C, por debajo de 80°C o por encima de 80°C.

Los agentes de reticulación tienen preferiblemente cada uno de forma independiente dos a seis grupos etilénicamente insaturados, más preferiblemente dos o tres, especialmente dos grupos etilénicamente insaturados.

40 Los grupos etilénicamente insaturados preferidos son grupos (met)acrílicos, más preferiblemente grupos (met)acrilato o (met)acrilamida, especialmente grupos acrílicos, por ejemplo grupos acrilato o acrilamida.

Lo más preferible, el primer agente de reticulación comprende grupos acrilamida.

Preferiblemente, el peso molecular del primer agente de reticulación satisface la ecuación:

$$(W \times m) > \text{peso molecular del agente de reticulación}$$

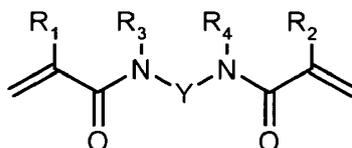
en la que:

45 m es el número de grupos etilénicamente insaturados presentes en el agente de reticulación; y

W es 120, más preferiblemente 105, especialmente 90, más especialmente 85 o 77.

50 Los valores más bajos de W mencionados anteriormente son preferidos debido a que los agentes de reticulación resultantes reticulan más eficientemente que cuando W es más elevado. Además, los agentes de reticulación que tienen los valores más bajos de W mencionados anteriormente tienen pesos moleculares más bajos, dejando espacio para cantidades más elevadas de componente a) que tiene grupos iónicos, y logrando de ese modo una menor resistencia eléctrica para la membrana compuesta resultante para el mismo nivel de reticulación.

El primer agente de reticulación tiene preferiblemente la Fórmula (1):



Fórmula (1)

en la que:

- 5 R_1 y R_2 son cada uno independientemente H o metilo;
 R_3 y R_4 son cada uno independientemente H, alquilo, R_3 y R_4 , junto con los grupos N a los que están unidos, e Y forman un anillo de 6 o 7 miembros opcionalmente sustituido; e
 Y es un grupo alquileno opcionalmente sustituido y opcionalmente interrumpido.

Cuando R_3 o R_4 es alquilo, es preferiblemente alquilo de C_{1-4} .

- 10 Cuando R_3 y R_4 , junto con los grupos N a los que están unidos, e Y forman un anillo de 6 o 7 miembros opcionalmente sustituido, preferiblemente forman un anillo de piperazina, de homopiperazina o de triazina.

Las interrupciones opcionales que pueden estar presentes en Y son preferiblemente éter o, más preferiblemente, grupos amino. Preferiblemente, Y es o comprende grupos de la fórmula $-(C_nH_{2n})-$, en la que n es 1, 2 o 3.

- 15 Los ejemplos de agentes de reticulación que tienen de dos a seis grupos acrilamida que se pueden usar como el primer agente de reticulación incluyen N,N'-metilenbis(met)acrilamida, N,N'-etilenbis(met)acrilamida, N,N'-propilenbis(met)acrilamida, N,N'-butilenbis(met)acrilamida, N,N'-(1,2-dihidroxietil)bis-(met)acrilamida, 1,4-diacriloilpiperazina, 1,4-bis(acriloil)homopiperazina, triacriloil-tris(2-aminoetil)amina, triacroidietilentriamina, tetraacriloiltrientetramina, 1,3,5-triacriloilhexahidro-1,3,5-triazina y/o 1,3,5-trimetacriloilhexahidro-1,3,5-triazina. El término "(met)" es una abreviatura que significa que el "met" es opcional, por ejemplo N,N'-metilenbis(met)acrilamida, es una abreviatura para N,N'-metilenbisacrilamida y N,N'-metilenbismetacrilamida.

- 20 Más preferiblemente, R_3 y R_4 son ambos H, e Y es un grupo alquileno de C_{1-3} opcionalmente sustituido o un grupo $-(alquileno de C_{1-3}-NR_5-alquileno de C_{1-3})-$ opcionalmente sustituido, en el que R_5 es H o alquilo de C_{1-4} . Los agentes de reticulación especialmente preferidos que se pueden usar como componente (i) son N,N'-metilenbis(met)acrilamida, N,N'-etilenbis(met)acrilamida, N,N'-propilenbis(met)acrilamida, N,N'-(1,2-dihidroxietil)bis-(met)acrilamida, triacriloil-tris(2-aminoetil)amina y triacroidietilentriamina.

- 25 El componente b) consiste en uno o más de un agente de reticulación (preferiblemente un agente de reticulación o 2 a 5 agentes de reticulación). Preferiblemente, la composición comprende 3 a 35% en peso, más preferiblemente 5 a 25% en peso, especialmente 5 a 22% en peso de componente b).

- 30 El segundo agente de reticulación tiene preferiblemente un punto de fusión por debajo de $60^\circ C$, más preferiblemente por debajo de $40^\circ C$ (el segundo agente de reticulación no es el mismo agente de reticulación que el primer agente de reticulación, es decir, es diferente del primer agente de reticulación). De este modo, a fin de proporcionar componentes b) y c), se pueden incluir opcionalmente al menos dos agentes de reticulación en la composición curable, en la que al menos uno de dichos agentes de reticulación tiene un punto de fusión por debajo de $80^\circ C$.

- 35 Preferiblemente, el segundo agente de reticulación es líquido cuando la composición curable se aplica al soporte. En forma líquida, el segundo agente de reticulación puede funcionar como un diluyente reactivo. Esto hace posible reducir la cantidad de disolvente inerte (componente d)) presente en la composición curable, y, en algunos casos, esto mejora las propiedades de la membrana resultante, por ejemplo reduciendo el hinchamiento y reduciendo la permeabilidad del agua.

- 40 Preferiblemente, el segundo agente de reticulación comprende uno o más grupos hidrófilos, preferiblemente uno o más grupos seleccionados de grupos hidroxilo y grupos óxido de alquileno (por ejemplo, grupos óxido de metileno u óxido de etileno).

- 45 El segundo agente de reticulación tiene preferiblemente un MW (peso molecular medio ponderal) menor que 1000 n, en el que n es 2 a 5, y es el número de grupos etilénicamente insaturados presentes en el segundo agente de reticulación. Más preferiblemente, el MW del segundo agente de reticulación es menor que 500 n, especialmente menor que 400 n, más especialmente menor que 300 n, en el que n es como se define aquí anteriormente.

Los ejemplos de agentes de reticulación que tienen un punto de fusión por debajo de $80^\circ C$ incluyen diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol (200), diacrilato de polietilenglicol (400), diacrilato de polietilenglicol

- (600), diacrilato de polietilenglicol (2000), diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de etilenglicol propoxilado, diacrilato de bisfenol A etoxilado (3), diacrilato de bisfenol A etoxilado (10), diacrilato de bisfenol A etoxilado (30), diacrilato de triciclodecandimetanol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (9), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (15), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (20), triacrilato de trimetilolpropano propoxilado (3), triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (4), pentaacrilato de dipentaeritritol, y las versiones metacrílicas de los anteriores.
- 5 El componente (c) consiste en uno o más de un agente de reticulación que tiene un punto de fusión por debajo de 80°C (por ejemplo un agente de reticulación o 2 a 5 agentes de reticulación, que tienen cada uno un punto de fusión por debajo de 80°C). Preferiblemente, la composición comprende 2 a 25% en peso, más preferiblemente 3 a 20% en peso, de componente c).
- 10 En una realización, la composición comprende menos de 10% en peso, más preferiblemente menos de 5% en peso, de compuestos etilénicamente insaturados distintos de los componentes a), b) y c). En una realización preferida, la composición está libre de compuestos etilénicamente insaturados distintos de los componentes a), b) y c).
- 15 El disolvente inerte puede ser cualquier disolvente que no se copolimerice con el componente a), b) o c) durante el procedimiento. Es ventajoso un disolvente inerte que comprenda un disolvente orgánico inerte y agua, especialmente cuando parte o todo el disolvente orgánico inerte es miscible con agua. El agua es útil para disolver el componente a), y el disolvente orgánico inerte es útil para disolver componentes orgánicos de la composición curable.
- 20 La inclusión de un disolvente inerte puede ser útil para reducir la viscosidad y/o tensión superficial de la composición, haciendo el procedimiento de fabricación más fácil en algunos aspectos.
- 25 En una realización, el disolvente inerte comprende al menos 50% en peso de agua, más preferiblemente al menos 70% en peso de agua, con respecto a la cantidad total de disolvente inerte. De este modo, el disolvente inerte comprende preferiblemente menos de 30% en peso de disolvente orgánico inerte, y cualquier disolvente inerte que quede es agua. En una realización, la composición está libre de disolventes orgánicos inertes, proporcionando ventajas medioambientales debido a la ausencia total de disolventes inertes orgánicos volátiles.
- Preferiblemente, la composición comprende 5 a 45% en peso, más preferiblemente 6 a 40, lo más preferible 10 a 35% en peso, especialmente 10 a 25% en peso de componente d).
- En una realización, la composición curable comprende menos de 25% en peso, más preferiblemente menos de 21,5% en peso, de componente d).
- 30 Preferiblemente, para disolver los componentes de la composición se usa el disolvente inerte justo, por ejemplo la cantidad de disolvente no es mayor que 5% en peso que la necesaria para disolver el resto de la composición curable a la temperatura a la que se aplica la composición curable al soporte poroso. Esto tiene la ventaja de potenciar la permselectividad. El disolvente orgánico inerte es opcionalmente un único disolvente orgánico, o una combinación de dos o más disolventes orgánicos inertes.
- 35 Los disolventes orgánicos inertes preferidos incluyen alcoholes de C₁₋₄ (por ejemplo monoolos tales como metanol, etanol y propan-2-ol); dioles (por ejemplo etilenglicol y propilenglicol); trioles (por ejemplo glicerol); carbonatos (por ejemplo carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, dicarbonato de di-*t*-butilo y carbonato de glicerina); dimetilformamida; acetona; N-metil-2-pirrolidinona; y mezclas que comprenden dos o más de los anteriores. Un disolvente orgánico particularmente preferido es propan-2-ol.
- 40 En una realización, el disolvente orgánico inerte tiene un punto de ebullición bajo, por ejemplo un punto de ebullición por debajo de 100°C. Los disolventes inertes que tienen un bajo punto de ebullición se pueden eliminar fácilmente mediante evaporación, evitando la necesidad de una etapa de lavado para eliminar el disolvente.
- En una realización, la composición está libre de iniciadores de radicales libres. Cuando la composición está libre de iniciadores de radicales libres, se puede curar usando radiación de haz de electrones.
- 45 Preferiblemente, la composición comprende 0 o 0,01 a 10% en peso, más preferiblemente 0,05 a 5% en peso, especialmente 0,1 a 2% en peso, de componente e). El iniciador de radicales libres preferido es un fotoiniciador.
- La composición curable puede comprender uno o más de un iniciador de radicales libres como componente e).
- 50 Para acrilamidas, diacrilamidas, y acrilamidas superiores, se prefieren fotoiniciadores de tipo I. Los ejemplos de fotoiniciadores de tipo I son como se describen en el documento WO 2007/018425, página 14, línea 23 a página 15, línea 26, que se incorporan aquí como referencia a ellos. Los fotoiniciadores especialmente preferidos incluyen alfa-hidroxiálquilfenonas, por ejemplo 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y 2-hidroxi-2-metil-1-(4-*terc*-butil)-fenilpropan-1-ona, y óxidos de acilfosfina, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.

5 Cuando en la composición está presente un iniciador de radicales libres, preferiblemente también se incluye un inhibidor de la polimerización (por ejemplo, en una cantidad por debajo de 2% en peso). Esto es útil para evitar el curado prematuro de la composición durante, por ejemplo, el almacenamiento. Los inhibidores adecuados incluyen hidroquinona, éter monometílico de hidroquinona, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 4-t-butil-catecol, fenotiazina, radical libre de 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoloxi, radical libre de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoloxi, 2,6-dinitro-sec-butilfenol, sal de tris(N-nitroso-N-fenilhidroxilamina)aluminio, Omnistab™ IN 510, y mezclas que comprenden dos o más de los mismos.

10 Preferiblemente, la composición comprende además f) una sal no curable, especialmente cuando uno o más de los componentes de la composición comprenden un grupo amida. La sal no curable puede ser cualquier sal que no sea capaz de formar un enlace covalente con los componentes a), b) y c) durante el curado de la composición. La sal no curable tiene preferiblemente una solubilidad en agua a 25°C de al menos 250 g/l, más preferiblemente al menos 400 g/l. Las sales no curables preferidas son sales inorgánicas, por ejemplo sales inorgánicas de litio, sodio, potasio, amonio, magnesio y calcio, y mezclas que comprenden dos o más de tales sales.

15 Las sales no curables preferidas incluyen cloruro de litio, bromuro de litio, nitrato de litio, yoduro de litio, clorato de litio, tiocianato de litio, hidróxido de litio, tiocianato de amonio, cloruro de amonio, yoduro de amonio, nitrato de amonio, cloruro de sodio, bromuro de sodio, nitrato de sodio, tiocianato de sodio, nitrato de calcio, tiocianato de calcio, bromuro de calcio, cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, nitrato de magnesio, tiocianato de magnesio, tiocianato de potasio, clorato de potasio, y mezclas que comprenden dos o más de tales sales. Los más preferidos son cloruro de litio, bromuro de litio, nitrato de litio, nitrato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de calcio, hidróxido de litio, y mezclas que comprenden dos o más de tales sales.

20 Se cree que las sales no curables ayudan a disolver los componentes de la composición curable, posiblemente destruyendo los grupos de hidrógeno intramoleculares de cualesquiera grupos amida que puedan estar presentes en tales componentes. Cuando se desea el ajuste del pH, se puede usar un hidróxido como sal no curable.

25 Preferiblemente, la composición comprende 0 a 50% en peso, más preferiblemente 4 a 40% en peso, especialmente 5 a 30% en peso, de componente f).

Teniendo en mente lo anterior, en un procedimiento preferido según la invención:

- (i) el primer agente de reticulación comprende al menos dos grupos acrilamida;
- (ii) el segundo agente de reticulación comprende al menos dos grupos acrílicos;
- (iii) la composición comprende menos de 25% en peso de componente d)
- 30 (iv) la cantidad total de agentes de reticulación presentes en la composición es al menos 17% en peso;
- (v) opcionalmente, la composición comprende además una sal inorgánica; y
- (vi) opcionalmente, el disolvente inerte comprende menos de 30% en peso de disolvente orgánico inerte, y cualquier disolvente inerte que queda es agua.

35 La composición curable puede contener otros componentes, por ejemplo compuestos curables que están libres de grupos iónicos (por ejemplo, (met)acrilato de metilo, N-(2-hidroxiethyl)acrilamida, etc.), ácidos, controladores del pH, conservantes, modificadores de la viscosidad, estabilizantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, sales orgánicas/inorgánicas, tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y/o anfóteros, amortiguadores y similares.

40 Las velocidades de curado se pueden incrementar incluyendo un sinérgico amínico en la composición curable. Los sinérgicos amínicos adecuados incluyen, por ejemplo, alquilaminas libres, por ejemplo trietilamina o trietanolamina; aminas aromáticas, por ejemplo 4-dimetilaminobenzoato de 2-etilhexilo, 4-dimetilaminobenzoato de etilo, y también aminas poliméricas como polialilamina y sus derivados.

45 Cuando se usan, la cantidad de sinérgicos amínicos es preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,3 a 3% en peso, basado en el peso total de la composición.

El pH preferido para la composición depende en cierto grado de si el compuesto iónico curable está en forma de ácido libre o de sal, y de si el grupo iónico es aniónico o catiónico. Preferiblemente, la composición tiene un pH de 0,8 a 12.

50 Cuando la composición iónica curable posee un grupo aniónico y está parcialmente en forma de ácido libre, la composición tiene preferiblemente un pH de 1,1 a 5, más preferiblemente 1,1 a 2,5. Cuando el compuesto iónico curable posee un grupo aniónico y está al menos 95% en forma salina, la composición tiene preferiblemente un pH de 2 a 10, más preferiblemente 3 a 8, especialmente 4 a 7, y más especialmente 4 a 5.

Cuando el compuesto iónico curable posee un grupo catiónico, la composición tiene preferiblemente un pH de 2 a 10, más preferiblemente 4 a 8.

En vista de lo anterior, una composición curable particularmente preferida comprende:

- i) 20 a 80% en peso (más preferiblemente 30 a 65% en peso) de componente a);
- ii) 3 a 35% en peso (más preferiblemente 5 a 25% en peso) de componente b);
- iii) 2 a 25% en peso (más preferiblemente 3 a 20% en peso) de componente c);
- 5 iv) 5 a 45% en peso (más preferiblemente 10 a 35% en peso) de componente d);
- v) 0 a 10% en peso de componente e) (más preferiblemente 0,01 a 10% en peso de fotoiniciador); y
- vi) 0 a 50% en peso (más preferiblemente 4 a 40% en peso) de componente f); en la que el componente c) tiene un punto de fusión por debajo de 80°C (más preferiblemente por debajo de 60°C, especialmente por debajo de 40°C).

10 Esta composición forma un segundo aspecto de la presente invención. Las preferencias para esta composición son como se describen anteriormente en relación con el procedimiento de la presente invención.

Preferiblemente, la composición curable está libre de, o sustancialmente libre de, compuestos metacrílicos (por ejemplo, compuestos de metacrilato y de metacrilamida), que están libres de grupos acrílicos y comprenden uno o más grupos metacrílicos.

15 Por "sustancialmente libre de" queremos decir que contiene menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, especialmente menos de 1% en peso. De este modo, la composición comprende preferiblemente menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, especialmente menos de 1% en peso de compuestos metacrílicos.

20 Las preferencias para los componentes a) a f) de la composición curable según el segundo aspecto de la presente invención son como se describen anteriormente en relación al primer aspecto de la presente invención.

A fin de proporcionar los aspectos ii) y iii) de la composición curable, la composición curable puede comprender 5 a 60% en peso de agentes de reticulación, en la que el contenido de agente o agentes de reticulación que tienen un punto de fusión por debajo de 80°C es 2 a 25% en peso con respecto al peso de la composición curable. En este caso, la presente invención proporciona una composición curable que comprende los siguientes ingredientes, y 25 proporciona el uso de tal composición en el procedimiento según el primer aspecto de la presente invención:

- 1) 20 a 80% en peso (más preferiblemente 30 a 65% en peso) de compuesto o compuestos iónicos curables;
- 2) 5 a 60% en peso (más preferiblemente 8 a 45% en peso) de agentes de reticulación;
- 3) 5 a 45% en peso de disolvente o disolventes inertes; y
- 4) 0 a 10% en peso (más preferiblemente 10 a 35% en peso) de iniciador o iniciadores de radicales libres;

30 en el que la composición comprende al menos dos agentes de reticulación, y el contenido de agente o agentes de reticulación que tienen un punto de fusión por debajo de 80°C es 2 a 25% en peso (más preferiblemente 3 a 20% en peso).

También, la composición descrita inmediatamente antes comprende opcionalmente además 0 a 50% en peso (más preferiblemente 4 a 40% en peso) de sal o sales no curables.

35 El compuesto o compuestos iónicos curables, los agentes de reticulación, el disolvente o disolventes inertes, los iniciadores de radicales libres y las sales no curables, preferidos, son como se describen anteriormente en relación con el primer aspecto de la presente invención.

Preferiblemente, la composición curable está libre de, o sustancialmente libre de, divinilbenceno. De este modo, la composición comprende preferiblemente menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, especialmente menos de 1% en peso de divinilbenceno. 40

Preferiblemente, la composición curable está libre de, o sustancialmente libre de, estireno. De este modo, la composición comprende preferiblemente menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, especialmente menos de 1% en peso de estireno.

Preferiblemente, la composición curable está libre de, o sustancialmente libre de colorantes y pigmentos. Esto es debido a que no es necesario incluir colorantes o pigmentos en la composición. De este modo, la composición comprende preferiblemente menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, especialmente menos de 1% en peso de colorantes y pigmentos.

- 5 De este modo, la composición curable preferida está libre de, o sustancialmente libre de, divinilbenceno, colorantes, pigmentos, estireno y compuestos metacrílicos.

Hasta ahora, las membranas se han obtenido a menudo en procedimientos lentos y de gran consumo de energía, que tienen a menudo muchas etapas. La presente invención permite que se preparen membranas en un procedimiento simple que se puede ejecutar de forma continua durante periodos de tiempo prolongados para producir en masa de forma relativamente barata las membranas.

La membrana es preferiblemente una membrana de intercambio catiónico o de intercambio aniónico.

El grosor de la membrana, incluyendo el soporte poroso, es preferiblemente menor que 250 μm , más preferiblemente entre 5 y 200 μm , lo más preferible entre 10 y 150 μm .

15 Preferiblemente, la membrana tiene una capacidad de intercambio iónico de al menos 0,1 meq/g, más preferiblemente de al menos 0,3 meq/g, especialmente más de 0,6 meq/g, más especialmente más de 1,0 meq/g, basado en el peso seco total de la membrana (incluyendo el soporte poroso). La capacidad de intercambio iónico se puede medir mediante valoración como se describe por Djugolecki et al, J. of Membrane Science, 319 (2008) en la página 217.

20 Preferiblemente, la membrana tiene una permselectividad para cationes pequeños (por ejemplo Na^+) o aniones (por ejemplo Cl^-) por encima de 90%, más preferiblemente por encima de 95%.

25 Preferiblemente, la membrana tiene una resistencia eléctrica menor que 15 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, más preferiblemente menor que 10 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, lo más preferible menor que 8 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$. Para ciertas aplicaciones, puede ser aceptable una resistencia eléctrica elevada, especialmente cuando la permselectividad es muy elevada, por ejemplo mayor que 95%, y la permeación del agua es baja, por ejemplo para procedimientos que operan con corrientes conductoras bajas tales como sistemas usados para producir agua ultrapura y/o agua potable. La resistencia eléctrica se puede determinar mediante el método descrito más abajo en la sección de ejemplos.

30 Preferiblemente, la membrana muestra un hinchamiento en agua menor que 100%, más preferiblemente menor que 75%, lo más preferible menor que 60%. El grado de hinchamiento se puede controlar mediante la cantidad de agentes de reticulación, la cantidad de compuestos no curables, y seleccionando parámetros apropiados en la etapa de curación, y además mediante las propiedades del soporte poroso. La resistencia eléctrica, la permselectividad y el % de hinchamiento en agua se pueden medir mediante los métodos descritos por Djugolecki et al, J. of Membrane Science, 319 (2008) en las páginas 217-218.

35 Típicamente, la membrana de intercambio iónico es sustancialmente no porosa, por ejemplo los poros son más pequeños que el límite de detección de un microscopio electrónico de barrido (SEM) estándar. De este modo, usando un SEM de emisión de campo Jeol JSM-6335F (aplicando un voltaje acelerador de 2 kV, una distancia de trabajo de 4 mm, una apertura de 4, una muestra revestida con Pt con un grosor de 1,5 nm, un aumento de 100.000x, una vista inclinada de 3°), el tamaño medio de poros es generalmente más pequeño de 5 nm, preferiblemente más pequeño que 2 nm.

40 La membrana resultante tiene preferiblemente una baja permeabilidad del agua, de manera que los iones (hidratados) pueden pasar a través de la membrana y las moléculas de agua (libres) no pasan a través de la membrana. Preferiblemente, la permeabilidad del agua de la membrana es menor que $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$, más preferiblemente menor que $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$, lo más preferible menor que $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$, especialmente menor que $3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$.

45 Durante el procedimiento de curado, la composición curable puede formar una capa sobre el soporte poroso, o puede permear total o parcialmente en los poros del soporte, formando de ese modo una membrana compuesta impregnada. La composición curable también se puede aplicar a ambos lados del soporte poroso para lograr una membrana compuesta simétrica. En una realización preferida, el soporte poroso se satura con la composición, y el soporte saturado se cura mediante irradiación con EB o UV.

50 El procedimiento de la presente invención puede contener, si se desea, etapas adicionales, por ejemplo el lavado y/o secado de la membrana resultante.

Antes de aplicar la composición curable a la superficie del soporte, el soporte se puede someter a un tratamiento de descarga en corona, tratamiento de descarga luminiscente plasmática, tratamiento de llama, tratamiento de irradiación con luz ultravioleta, tratamiento químico, o similar, por ejemplo con el fin de mejorar su humectabilidad y la adhesividad.

- 5 El soporte también se puede tratar para modificar su energía de superficie, por ejemplo hasta valores por encima de 45 mN/m, preferiblemente por encima de 55 mN/m.

Aunque es posible preparar la membrana de forma discontinua usando un soporte estacionario, para aprovechar completamente la ventaja de la invención se prefiere enormemente preparar la membrana de forma continua usando un soporte móvil. El soporte puede estar en forma de un rodillo que se desenrolla continuamente, o el soporte puede descansar sobre una cinta que se mueve continuamente (o una combinación de estos métodos). Usando tales técnicas, la composición curable se puede aplicar al soporte de forma continua, o se puede aplicar de una forma muy discontinua.

10

La composición curable se puede aplicar al soporte mediante cualquier método adecuado, por ejemplo mediante revestimiento en cortina, revestimiento con cuchilla, revestimiento con cuchilla de aire, revestimiento con cuchilla sobre rodillo, revestimiento por deslizamiento, revestimiento con rodillo de laminación, revestimiento con rodillo directo, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento con microrrodillo, revestimiento por inmersión, revestimiento con fular, revestimiento con rodillo de revestimiento inferior, revestimiento con barra de varilla o revestimiento por pulverización. La composición curable forma típicamente una capa de película continua sobre el soporte poroso. El revestimiento de múltiples capas se puede realizar simultánea o consecutivamente. Cuando se revisten múltiples capas, las composiciones curables pueden ser iguales o diferentes. Para el revestimiento simultáneo de múltiples capas, se prefiere el revestimiento en cortina, revestimiento por deslizamiento y revestimiento mediante matriz de ranuras. La composición o composiciones curables se pueden aplicar a un lado del soporte, o a ambos lados del soporte.

15

20

En una realización, al menos dos de las composiciones curables, que pueden ser iguales o diferentes, se aplican al soporte, por ejemplo simultánea o consecutivamente. Las composiciones curables se pueden aplicar al mismo lado del soporte, o a lados diferentes. De este modo, la etapa de aplicación se puede llevar a cabo más de una vez, ya sea con o sin que el curado se lleve a cabo entre cada aplicación. Cuando se aplican a diferentes lados, la membrana compuesta resultante puede ser simétrica o asimétrica, y las capas de la composición curable pueden tener los mismos grosores o diferentes. Cuando se aplican al mismo lado, se puede formar una membrana compuesta que comprende al menos una capa superior y al menos una capa inferior que está más próxima al soporte que la capa superior. En esta realización, la capa superior y la capa inferior, junto con cualesquiera capas intermedias, constituyen la membrana, y el soporte poroso proporciona resistencia a la membrana compuesta resultante.

25

30

De este modo, en un procedimiento preferido, la composición curable se aplica de forma continua a un soporte poroso en movimiento, más preferiblemente por medio de una unidad de fabricación que comprende una o más estaciones de aplicación de la composición curable, una o más fuentes de irradiación para curar la composición, una estación para recoger la membrana, y un medio para mover el soporte desde la estación o estaciones de aplicación de la composición curable a la fuente o fuentes de irradiación y a la estación de recogida de la membrana.

35

La estación o estaciones de aplicación de la composición curable se pueden situar en una posición aguas arriba con respecto a la fuente o fuentes de irradiación, y la fuente o fuentes de irradiación se sitúan en una posición aguas arriba con respecto a la estación de recogida de la membrana.

40

A fin de producir una composición curable suficientemente fluida para aplicación mediante una máquina de revestimiento de alta velocidad, se prefiere que la composición curable tenga una viscosidad por debajo de 5000 mPa.s cuando se mide a 35°C, más preferiblemente de 1 a 1500 mPa.s cuando se mide a 35°C. Lo más preferible, la viscosidad de la composición curable es de 2 a 500 mPa.s cuando se mide a 35°C. Para métodos de revestimiento tales como revestimiento con perlas por deslizamiento, la viscosidad preferida es de 2 a 150 mPa.s cuando se mide a 35°C.

45

Con técnicas de revestimiento adecuadas, la composición curable se puede aplicar a un soporte que se mueve a una velocidad de alrededor de 5 m/min., preferiblemente alrededor de 10 m/min., más preferiblemente alrededor de 15 m/min., por ejemplo más de 20 m/min., o incluso se pueden alcanzar mayores velocidades, tales como 60 m/min., 120 m/min. o hasta 400 m/min.

50

El curado se lleva a cabo preferiblemente mediante polimerización por radicales, preferiblemente usando radiación electromagnética. La fuente de radiación puede ser cualquier fuente que proporcione la longitud de onda y la intensidad de radiación necesarias para curar la composición. Un ejemplo típico de una fuente de luz UV para el

curado es una bombilla D con una salida de 600 vatios/pulgada (240 W/cm), suministrada por Fusion UV Systems. Las alternativas son la bombilla V y la bombilla H, del mismo proveedor.

5 Cuando no se incluye ningún fotoiniciador en la composición curable, la composición se puede curar mediante exposición a haz de electrones, por ejemplo usando una exposición de 50 a 300 keV. El curado también se puede lograr mediante exposición a plasma o a corona.

Durante el curado, los componentes a), b) y c) se polimerizan para formar una membrana polimérica. El curado se puede provocar por cualquier medio adecuado, por ejemplo irradiación y/o calor. Preferiblemente, el curado se produce de forma suficientemente rápida para formar una membrana en 30 segundos. Si se desea, se puede aplicar un curado posterior subsiguientemente para el acabado, aunque generalmente esto no es necesario.

10 El curado se logra preferiblemente de forma térmica (por ejemplo irradiando con luz infrarroja) o, más preferiblemente, irradiando la composición con luz ultravioleta o un haz de electrones.

15 Para el curado térmico, la composición curable comprende preferiblemente uno o más iniciadores de radicales libres térmicamente reactivos. Los ejemplos de iniciadores de radicales libres térmicamente reactivos incluyen peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxido de etilo y/o peróxido de bencilo; hidroperóxidos, por ejemplo hidroperóxido de metilo, aciloínas, por ejemplo benzoina; ciertos azocompuestos, por ejemplo α,α' -azobisisobutironitrilo y/o γ,γ' -azobis(ácido γ -cianoaléxico); persulfatos; peracetatos, por ejemplo peracetato de metilo y/o peracetato de terc-butilo; peroxalatos, por ejemplo peroxalato de dimetilo y/o peroxalato de di(terc-butilo); disulfuros, por ejemplo disulfuro de dimetiltiuram, y peróxidos de cetonas, por ejemplo peróxido de metiletilcetona. Para el curado infrarrojo, generalmente se emplean temperaturas en el intervalo de alrededor de 30°C a alrededor de 150°C. Más a menudo, se usan temperaturas en el intervalo de alrededor de 40°C a alrededor de 110°C.

20

Preferiblemente, el curado de la composición comienza en 3 minutos, más preferiblemente en 60 segundos, después de que la composición se ha aplicado al soporte.

25 Preferiblemente, el curado se logra irradiando la composición durante menos de 30 segundos, más preferiblemente menos de 10 segundos, especialmente menos de 3 segundos, más especialmente menos de 2 segundos. En un procedimiento continuo, la irradiación se produce de forma continua, y la velocidad a la que la composición se mueve a través del haz de irradiación es principalmente la que determina el período de tiempo de curado. El tiempo de exposición está determinado por el tiempo de irradiación por el haz concentrado; la "luz" parásita generalmente es demasiado débil para que tenga un efecto significativo.

30 Preferiblemente, el curado usa luz ultravioleta. Las longitudes de onda adecuadas son, por ejemplo, UV-A (390 a 320 nm), UV-B (320 a 280 nm), UV-C (280 a 200 nm) y UV-V (445 a 395 nm), con la condición de que la longitud de onda coincida con la longitud de onda absorbente de cualquier fotoiniciador incluido en la composición curable.

35 Las fuentes adecuadas de luz ultravioleta son lámparas de arco de mercurio, lámparas de arco de carbono, lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de mercurio de presión media, lámparas de mercurio de alta presión, lámparas de arco de plasma de flujo de remolino, lámparas de haluros metálicos, lámparas de xenón, lámparas de wolframio, lámparas de halógeno, láseres, y diodos que emiten luz ultravioleta. Se prefieren particularmente las lámparas que emiten luz ultravioleta del tipo vapor de mercurio de presión media o alta. En la mayoría de los casos, son particularmente adecuadas las lámparas con máximos de emisión entre 200 y 450 nm.

40 La salida de energía de la fuente de irradiación es preferiblemente de 20 a 1000 W/cm, preferiblemente de 40 a 500 W/cm, pero puede ser mayor o menor en tanto que se pueda obtener la dosis de exposición deseada. La intensidad de la exposición es uno de los parámetros que se puede usar para controlar el grado de curado, que incluye en la estructura final de la membrana. Preferiblemente, la dosis de exposición es al menos 40 mJ/cm², más preferiblemente entre 40 y 1500 mJ/cm², lo más preferible entre 70 y 900 mJ/cm², según se mide usando un radiómetro de UV de alta energía (UV PowerMap™ de EIT, Inc) en el intervalo de UV-A y UV-B indicado por el aparato.

45 Para alcanzar la dosis de exposición deseada a velocidades de revestimiento elevadas, se puede usar más de una lámpara de UV, de manera que la composición curable se irradie más de una vez.

Como se menciona anteriormente, en la composición curable se pueden incluir fotoiniciadores, y habitualmente se requieren cuando el curado usa radiación de luz UV o visible.

50 Como ejemplos de soportes porosos, se pueden mencionar tejidos sintéticos tejidos y no tejidos, y películas extruidas. Los ejemplos incluyen material no tejido depositado en húmedo y depositado en seco, tejidos unidos por

hilado y tejidos soplados en fundido, y bandas de nanofibras hechas de, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, policloruro de vinilo, poliéster, poliamida, y copolímeros de los mismos. Los soportes porosos también pueden ser membranas porosas, por ejemplo membranas de polisulfona, polietersulfona, polifenilensulfona, polisulfuro de fenileno, poliimida, polieterimida, poliamida, poliamidaimida, poliacrilonitrilo, policarbonato, poliacrilato, acetato de celulosa, polipropileno, poli(4-metil-1-penteno), polifluoruro de vinilideno, politetrafluoroetileno, polihexafluoropropileno y policlorotrifluoroetileno.

Existen comercialmente diversos soportes porosos, por ejemplo de Freudenberg Filtration Technologies (Novatexx materials) y Sefar AG.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una membrana obtenible u obtenida mediante el procedimiento de la presente invención.

Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una membrana según el tercer aspecto de la presente invención para la purificación de agua.

Aunque las membranas de la presente invención están destinadas principalmente para uso en la purificación de agua (por ejemplo mediante electrodesionización o electrodiálisis), también se pueden usar para otros fines que requieran membranas que tengan grupos iónicos, por ejemplo electrodesionización continua (CEDI), electrodiálisis inversa (EDR) y desionización capacitiva usada, por ejemplo, en condensadores de circulación continua (FTC), diálisis de Donnan o por difusión (DD) para, por ejemplo, eliminar fluoruro o recuperar ácidos, pervaporación para deshidratar disolventes orgánicos, pilas de combustible, electrolisis (EL) de agua o para la producción de clorálcali, y electrodiálisis inversa (RED).

Según un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona una unidad de electrodiálisis o de electrodiálisis inversa, un módulo de electrodesionización, un condensador de circulación continua, una pila de combustible, un aparato de diálisis por difusión, un módulo de destilación sobre membrana o un montaje de electrodo de membrana, que comprende una o más membranas según el tercer aspecto de la presente invención. El módulo de electrodesionización es preferiblemente un módulo de electrodesionización continua.

Preferiblemente, la unidad de electrodiálisis o de electrodiálisis inversa, o el módulo de electrodesionización, o el condensador de circulación continua, comprende al menos un ánodo, al menos un cátodo, y una o dos membranas según el tercer aspecto de la presente invención. Además, la unidad comprende preferiblemente una entrada para proporcionar un flujo de agua relativamente salada a lo largo de un primer lado de una membrana según la presente invención, y una entrada para proporcionar agua de flujo menos salada a lo largo de un segundo lado de la membrana, de manera que los iones pasan desde el primer lado al segundo lado de la membrana. Preferiblemente, las dos o más membranas de la unidad comprenden una membrana según el tercer aspecto de la presente invención que tiene grupos aniónicos, y una membrana adicional que tiene grupos catiónicos.

En una realización preferida, la unidad comprende al menos 1, más preferiblemente al menos 5, por ejemplo 36, 64, 200, 600 o hasta 1500, pares de membranas según el tercer aspecto de la presente invención, dependiendo del número de membranas de la aplicación. La membrana se puede usar, por ejemplo, en una configuración de plato y bastidor o disco apilado, o en un diseño enrollado en espiral. Como alternativa, una primera membrana continua según la presente invención que tiene grupos aniónicos se puede plegar en forma de acordeón (o zigzag), y una segunda membrana que tiene grupos catiónicos (es decir, de carga opuesta a la primera membrana) se puede insertar entre los pliegues para formar una pluralidad de canales a lo largo de los cuales puede pasar fluido y que tienen como paredes laterales membranas alternas aniónicas y catiónicas.

La invención se ilustrará ahora con los ejemplos no limitantes, en los que todas las partes y porcentajes están en peso excepto que se especifique de otro modo.

En los ejemplos, las siguientes propiedades se midieron mediante los métodos descritos más abajo.

Métodos de ensayo general

La permselectividad (α (%)) se midió usando una medida de potencial estático de membrana. Se separan dos celdas por la membrana bajo investigación. Antes de la medida, la membrana se equilibró en una disolución de KCl al 0,05 M durante 16 horas. Se hicieron pasar dos corrientes que tienen concentraciones diferentes de KCl a través de las celdas en los lados opuestos de las membranas bajo investigación. Una corriente tuvo una concentración de KCl 0,05 M (de Sigma Aldrich, pureza min. 99,0%), y la otra corriente fue KCl 0,5 M. El caudal de ambas corrientes fue 0,5 l/min. (usando la consola Cole Parmer Masterflex (77521-47) con bombas de engranaje easy load II modelo 77200-62). Se conectaron dos electrodos de referencia de Ag/AgCl tipo 6.0750.100 (de Metrohm AG, Suiza) llenos

de KCl 3 M a tubos capilares Haber-Luggin que se insertaron en cada celda y se usaron para medir la diferencia de potencial a lo largo de la membrana. El área de membrana eficaz fue 9,62 cm², y la temperatura fue 21°C.

Cuando se alcanzó el estado estacionario, se midió el potencial de membrana (ΔV_{meas}).

La permselectividad (α (%)) de la membrana se calculó según la fórmula:

$$5 \quad \alpha(\%) = \Delta V_{meas} / \Delta V_{theor} * 100\%.$$

El potencial teórico de membrana (ΔV_{theor}) es el potencial para una membrana de 100% de permselectividad, según se calcula usando la ecuación de Nernst.

Los valores medidos se corrigieron para la desviación de potencial (constante) entre los dos electrodos de referencia.

10 La resistencia eléctrica ER (ohm.cm²) se midió mediante el método descrito por Djugolecki et al, J. of Membrane Science, 319 (2008) en la página 217-218, con las siguientes modificaciones:

- las membranas auxiliares fueron CMX y AMX de Tokuyama Soda, Japón;
- los capilares así como los electrodos de referencia de Ag/AgCl (Metrohm tipo 6.0750.100) contenían KCl 3 M;
- el líquido de calibración y de líquido en el compartimento 3 y 4 fue NaCl 2,0 M, los compartimentos 2 y 5
15 contenían NaCl 0,5 M;
- el área eficaz de membrana fue 9,62 cm²;
- la distancia entre los capilares fue 9,5 mm;
- la temperatura de medida fue 24,7°C;
- se usó una consola Cole Parmer Masterflex (77521-47) con bombas de engranaje easy load II modelo 77200-
20 62 para todos los compartimentos;
- el caudal de cada corriente fue 475 ml/min. controlado por caudalímetros de Porter Instrument (tipo 150AV-B250-4RVS) y caudalímetros de Cole Parmer (tipo G-30217-90).

La permeabilidad del agua se determina como sigue.

25 Una muestra de membrana de al menos 21 x 21 cm de tamaño se acondicionó durante 16 horas en una disolución de NaCl 0,1 M (20,45 g/3,500 l).

La membrana se sujetó entre un soporte de nailon perforado y un anillo de nailon que forma una superficie eficaz de membrana de 333 cm².

30 Sobre el lado no soportado de la membrana se hizo circular una disolución de NaCl 0,1 M, y sobre el lado soportado una disolución de NaCl 0,7 M (143,18 g/3,500 l). La circulación se logró mediante una consola Masterflex (77521-47) con bombas de engranaje easy load II modelo 77200-62, a un caudal de 0,5 l/min.

35 En el compartimento lleno de la disolución de NaCl 0,1 M se creó una ligera sobrepresión al conectarlo vía un tubo a una vasija abierta con un nivel del líquido 40 cm mayor que el lado superior del compartimento. Al compartimento lleno de la disolución de NaCl 0,7 M se conectó un caudalímetro de masa digital Bronkhorst LIQUI-FLOW® L13, que se situó 10 cm por debajo de la parte inferior del compartimento. El transporte de agua sobre la membrana se obtuvo multiplicando el valor del caudalímetro por un factor de corrección de 1,07.

Ingredientes

MBA	es N,N'-metilenbisacrilamida de Sigma Aldrich. Este compuesto tiene un p.f. >80°C.
40 BAP	es 1,4-bis(acriloil)piperazina de Sigma Aldrich. Este compuesto tiene un p.f. >80°C.
AMPS	es ácido 2-acriloilamido-2-metilpropanosulfónico de Hang-Zhou (China).
DMAPAA-Q	es una disolución acuosa al 75% en peso de cloruro de 3-acrilamidopropil-trimetilamonio de Kohjin.

ES 2 546 842 T3

	SR259	es diacrilato de polietilenglicol (200) de Sartomer. P.f. <25°C.
	HEAA	es N-(2-hidroxietil)acrilamida de Sigma Aldrich.
	SR344	es diacrilato de polietilenglicol (400) de Sartomer. P.f. <25°C.
	SR399	es pentaacrilato de dipentaeritritol de Sartomer. P.f. <25°C.
5	SR494	es tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (4) de Sartomer. P.f. <25°C.
	CD9038	es diacrilato de bisfenol A etoxilado (30) de Sartomer. P.f. <25°C.
	Darocur™ 1173	es 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, un fotoiniciador de BASF Resins, Paint & Coatings.
10	MeHQ	es éter monometílico de hidroquinona, un inhibidor de la polimerización de Merck.
	IPA	es 2-propanol de Shell (un disolvente orgánico inerte).
	LiNO ₃	es nitrato de litio de Sigma Aldrich.
	LiOH.H ₂ O	es hidróxido de litio monohidratado de Chemetall.
15	Viledon® Novatexx 2226-14E	es un sustrato poroso poliolefínico no tejido de Freudenberg Filtration Technologies.
	PW	es agua pura (un disolvente inerte).
	Tensioactivo	fue un polietersiloxano de Evonik.

Ejemplos 1 a 19 y Ejemplos Comparativos 1 a 11

20 Las composiciones curables de los Ejemplos 1 a 19 (acrónimo Ej. 1 a Ej. 19) y Ejemplos Comparativos 1 a 11 (CE1 a CE11) se prepararon mezclando los ingredientes indicados en las Tablas 1 a 4 (todas las cantidades están en % en peso con respecto al peso total de la composición curable).

25 Las composiciones curables resultantes (descritas en las Tablas 1 a 5) se aplicaron a un portador subterráneo de aluminio usando una barra enrollada de alambre de 150 μm, a una velocidad de aproximadamente 5 m/min., manualmente, seguido de la aplicación a un soporte no tejido (Viledon® Novatexx™ 2226-14E). El soporte no tejido se empapó completamente con la composición. Subsiguientemente, la composición se niveló usando un revestidor de varilla enrollada con alambre de 4 micrómetros. La temperatura de las composiciones curables fue alrededor de 50°C durante el revestimiento, y algo más bajas justo antes del curado.

30 Una membrana se preparó curando el soporte revestido usando un Light Hammer LH10 de Fusion UV Systems equipado con una bombilla D que trabaja a una intensidad de 100% con una velocidad de 30 m/min. (una sola pasada). El tiempo de exposición fue 0,47 segundos.

Tras el curado, la membrana se almacenó en una disolución de NaCl 0,1 M durante al menos 12 horas.

Tabla 1

Componente	nombre	EC1	Ej1	Ej2	Ej3	Ej4	Ej5	EC2
a)	AMPS	49,10	49,10	49,10	49,10	49,10	49,10	49,10
b)	MBA	11,58	11,58	11,58	11,58	11,58	11,58	11,58
c)	SR259	0	13,01	0	0	0	0	0
	SR344	0	0	13,01	0	0	0	0
	CD9038	0	0	0	13,01	0	0	0
	SR494	0	0	0	0	13,01	0	0
	SR399	0	0	0	0	0	13,01	0
d)	PW	20,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00

ES 2 546 842 T3

	IPA	8,01	0	0	3,20	3,25	5,15	0
e)	Darocur™ 1173	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
otro	MEHQ	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	LiOH.H ₂ O	9,80	9,80	9,80	9,80	9,80	9,80	9,80
	HEAA	0	0	0	0	0	0	13,01
	Tensioactivo	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Resultados								
	α (%)	92,6	96,7	96,4	96,1	96,2	96,1	94,1
	ER (ohm.cm ²)	2,4	4,8	4,8	4,1	4,3	3,8	3,6
	Permeabilidad del agua (x10 ⁻¹² m ³ /m ² .s.kPa)	39,7	8,9	11,4	33,6	23,9	26,9	41,9

Tabla 2

Componente	nombre	EC3	Ej6	Ej7	Ej8	Ej9	Ej10	EC4
a)	DMAPAA-Q	53,21	53,21	53,21	53,21	53,21	53,21	53,21
b)	MBA	9,91	9,91	9,91	9,91	9,91	9,91	9,91
c)	SR259	0	13,41	0	0	0	0	0
	SR344	0	0	13,41	0	0	0	0
	CD9038	0	0	0	13,41	0	0	0
	SR494	0	0	0	0	13,41	0	0
	SR399	0	0	0	0	0	13,41	0
d)	PW	7,01	0	0	0	0	0	0
	IPA	8,41	0	0	3,20	3,25	5,15	0
e)	Darocur™ 173	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
otro	MEHQ	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	LiNO ₃	19,94	19,94	19,94	19,94	19,94	19,94	19,94
	HEAA	0	0	0	0	0	0	13,41
	Tensioactivo	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Resultados								
	α (%)	91,0	94,0	93,8	93,8	94,8	94,1	85,6
	ER (ohm.cm ²)	1,7	2,0	1,8	1,9	2,3	2,1	2,1
	Permeación del agua (x10 ⁻¹² m ³ /m ² .s.kPa)	17,5	9,2	11,4	20,3	14,4	16,1	33,3

Tabla 3

Componente	nombre	EC5	EC6	Ej11	Ej12	Ej13
------------	--------	-----	-----	------	------	------

ES 2 546 842 T3

a)	DMAPAA-Q	53,12	35,41	53,12	35,41	44,37
b)	MBA	10,02	20,05	10,02	20,05	15,03
c)	SR259	0	0	14,00	14,00	8,00
d)	PW	0	3,80	2,00	3,80	9,78
	IPA	16,00	16,00	0	2,00	0
e)	Darocur™ 1173	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
otro	MEHQ	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	LiNO ₃	19,31	23,19	19,31	23,19	21,27
	Tensioactivo	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Resultados						
	α (%)	91,2	91,1	93,9	95,3	95,4
	ER (ohm.cm ²)	1,2	2,6	2,2	6,5	3,2
	Permeación del agua (x10 ⁻¹² m ³ /m ² .s.kPa)	22,5	11,1	12,2	9,4	11,1

Tabla 4

Componente	ingrediente	EC7	EC8	EC9	Ej14	Ej15	Ej16	Ej17	Ej18
a)	AMPS	49,10	47,80	42,76	42,76	49,10	47,80	49,10	47,80
b)	MBA	11,58	13,08	16,11	16,11	11,58	13,08	11,58	13,08
c)	SR259	0	0	0	4,00	8,01	8,01	13,01	16,01
d)	PW	20,00	20,00	15,00	15,00	20,00	20,00	15,00	12,00
	IPA	8,01	8,01	15,60	12,00	0	0	0	0
e)	Darocur™ 1173	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
otro	MEHQ	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	LiOH.H ₂ O	9,80	9,50	8,50	8,50	9,80	9,50	9,80	9,50
	Tensioactivo	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Resultados									
	α (%)	92,6	93,1	93,6	94,6	94,4	95,2	95,6	96,6
	ER (ohm.cm ²)	2,4	2,6	3,5	4,7	4,0	4,2	6,2	7,0
	Permeación del agua (x10 ⁻¹² m ³ /m ² .s.kPa)	39,7	31,9	29,2	22,2	16,1	13,9	8,9	7,5

Tabla 5

Componente	nombre	EC10	EC11	Ej19
a)	DMAPAA-Q	35,41	35,41	39,34
b)	MBA	20,05	10,00	11,11

ES 2 546 842 T3

	BAP	0	10,05	0
c)	SR259	0	0	11,17
d)	PW	3,80	3,80	4,22
	IPA	16,00	16,00	6,67
e)	Darocur™ 1173	0,50	0,50	0,56
otro	MEHQ	0,05	0,05	0,05
	LiNO ₃	23,19	23,19	25,77
	Tensioactivo	1,00	1,00	1,11
Resultados				
	α (%)	90,0	90,3	93,0
	ER (ohm.cm ²)	2,7	2,7	3,2
	Permeación del agua (x10 ⁻¹² m ³ /m ² .s.kPa)	18,3	23,1	14,4

Como se puede ver a partir de la Tabla 5, el Ejemplo 19 según la invención tuvo una mayor permselectividad y una menor permeación de agua que los Ejemplos Comparativos 10 y 11.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una membrana, que comprende aplicar una composición curable a un soporte poroso y curar la composición, en el que la composición comprende:
- a) un compuesto iónico curable;
 - 5 b) un primer agente de reticulación;
 - c) un segundo agente de reticulación;
 - d) un disolvente inerte; y
 - e) opcionalmente, un iniciador de radicales libres;
- en el que el segundo agente de reticulación tiene un punto de fusión por debajo de 80°C.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer agente de reticulación comprende al menos dos grupos acrílicos, y el segundo agente de reticulación comprende al menos dos grupos acrílicos.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el primer agente de reticulación comprende al menos dos grupos acrilamida.
- 15 4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto iónico curable comprende un grupo acrilamida.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto iónico curable comprende un grupo iónico seleccionado de amonio cuaternario, sulfato, fosfato y carboxi.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición comprende menos de 25% en peso de componente d).
- 20 7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad total de agentes de reticulación presentes en la composición es al menos 17% en peso.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición comprende además f) una sal no curable.
- 25 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que la sal no curable se selecciona de cloruro de litio, bromuro de litio, nitrato de litio, yoduro de litio, clorato de litio, tiocianato de litio, hidróxido de litio, tiocianato de amonio, cloruro de amonio, yoduro de amonio, nitrato de amonio, cloruro de sodio, bromuro de sodio, nitrato de sodio, tiocianato de sodio, nitrato de calcio, tiocianato de calcio, bromuro de calcio, cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, nitrato de magnesio, tiocianato de magnesio, tiocianato de potasio, clorato de potasio, y mezclas que comprenden dos o más de tales sales.
- 30 10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente inerte comprende menos de 30% en peso de disolvente orgánico inerte, y cualquier disolvente inerte que queda es agua.
11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición comprende:
- 1) 20 a 80% en peso de compuesto o compuestos iónicos curables;
 - 2) 5 a 60% en peso de agentes de reticulación; y
 - 35 3) 5 a 45% en peso de disolvente o disolventes inertes;
- en el que la composición comprende al menos dos agentes de reticulación, y el contenido de agente o agentes de reticulación que tienen un punto de fusión por debajo de 80°C es 2 a 25% en peso.
12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición se cura usando luz ultravioleta.
- 40 13. Una membrana obtenible mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
14. Una composición curable que comprende:
- 1) 20 a 80% en peso de compuesto o compuestos iónicos curables;

2) 5 a 60% en peso de agentes de reticulación; y

3) 5 a 45% en peso de disolvente o disolventes inertes;

en la que la composición comprende al menos dos agentes de reticulación, y el contenido de agente o agentes de reticulación que tienen un punto de fusión por debajo de 80°C es 2 a 25% en peso.

- 5 15. Una unidad de electrodiálisis o de electrodiálisis inversa, un módulo de electrodesionización, un módulo de electrodesionización continua, un condensador de circulación continua, una pila de combustible, un aparato de diálisis por difusión, un módulo de destilación sobre membrana o un montaje de electrodo de membrana,