

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 689**

51 Int. Cl.:

B01D 71/40 (2006.01)

C02F 1/42 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2014 PCT/GB2014/051665**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14199125**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2014 E 14728262 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 3007809**

54 Título: **Composiciones curables y membranas**

30 Prioridad:

11.06.2013 GB 201310350

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.02.2018

73 Titular/es:

**FUJIFILM MANUFACTURING EUROPE BV
(100.0%)**

**Oudenstaart 1
5047 TK Tilburg, NL**

72 Inventor/es:

ANTHEUNIS, HARRO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 653 689 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

Este invento se refiere a composiciones curables, a su uso en la producción de membranas y al uso de dichas membranas en procedimientos de intercambio de iones.

- 5 Las membranas para intercambio de iones son útiles en un cierto número de aplicaciones, incluyendo electrodesionización (EDI), electrodesionización continua (CEDI), electrodiálisis (ED), electrodiálisis inversa (EDR) y desionización capacitiva, utilizadas, p.ej., en condensadores eléctricos con flujo a su través (FTC) para la purificación de agua, Donnan o diálisis por difusión (DD) para p.ej. la retirada de fluoruros o la recuperación de ácidos, pervaporación para deshidratación de disolventes orgánicos, celdas de combustible, electrólisis (EL) de agua, tratamiento de agua de purga o en sistemas de torres de refrigeración, o para la producción de cloro-álcalis, y la electrodiálisis inversa (RED) en donde se genera electricidad a partir de dos corrientes que difieren en la concentración de sales, separadas por una membrana permeable a los iones.

- 15 La EDI es un procedimiento de tratamiento de agua en donde se retiran iones a partir de líquidos acuosos usando una membrana y un potencial eléctrico para afectar al transporte de iones. Ella difiere de otras tecnologías de purificación de agua, tales como intercambio de iones convencional, en el hecho de que no requiere el uso de productos químicos tales como ácidos o sosa cáustica. La EDI se puede usar para producir agua ultrapura.

- 20 La ED y la EDR son procedimientos electroquímicos de separación que retiran iones y otras especies cargadas a partir de agua y otros fluidos. La ED y la EDR usan pequeñas cantidades de electricidad para transportar a estas especies a través de unas membranas que se componen de un material para intercambio de iones con el fin de crear corrientes purificadas y concentradas separadas. Los iones se transfieren a través de las membranas por medio de un voltaje de corriente continua (DC) y se retiran a partir del agua alimentada cuando la corriente conduce a los iones a través de las membranas para desalinizar la corriente del proceso. La ED y la EDR son unas técnicas apropiadas para producir agua potable. Unas membranas para intercambio de iones se usan también en la Descarga Cero de Líquidos (ZLD) y la Desalinización con Descarga Cero (ZDD).

- 25 Un conjunto de electrodos y membranas (MEA) se manifiesta apropiado para una diversidad de aplicaciones tales como electrólisis, sensores y especialmente celdas de combustible.

- 30 Uno de los importantes problemas en la producción de una membrana intercambiadora de iones es cómo proporcionar unas membranas delgadas con defectos mínimos. Deseablemente, las membranas tienen buena permeoselectividad y baja resistencia eléctrica. Adicionalmente se desea que las membranas sean fuertes, y al mismo tiempo sean flexibles. Una flexibilidad se requiere para unas membranas que han de ser enrolladas para dar unas estructuras circunferenciales apretadas. Las membranas necesitan también retener su integridad física a lo largo de un extenso período de tiempo. La resistencia mecánica y la integridad de la membrana se pueden mejorar incluyendo un soporte poroso para formar lo que se conoce como una membrana compuesta. También es deseable que las membranas sean resistentes a los productos químicos con los que ellas entran en contacto, p.ej. sean resistentes a la hidrólisis. Un bajo hinchamiento al entrar en contacto con agua puede también ser útil para membranas destinadas a su uso en entornos acuosos.

- 35 Los usuarios de membranas requieren los precios más bajos que estén disponibles, lo que significa que los procedimientos de producción para las membranas han de ser idealmente baratos y las membranas deberán ser aptas fácilmente para la producción a gran escala.

- 40 El documento de solicitud de patente internacional WO2013/014420 divulga unas membranas compuestas para membranas de separación permeables a los gases que son fuertes y flexibles y que tienen propiedades físicas y químicas retenidas a lo largo del tiempo y divulga la membrana intercambiadora de iones que se ha obtenido por polimerización de una composición curable que comprende un agente reticulante y un monómero tal como un compuesto insaturado catiónico o aniónico, un disolvente y un agente iniciador de radicales libres.

- 45 El presente invento busca proporcionar unas composiciones apropiadas para su uso en la producción de membranas compuestas, además de unos procedimientos rápidos para producir las membranas compuestas, y las membranas producidas por los procedimientos.

De acuerdo con un primer aspecto del presente invento se proporciona una composición curable, que comprende

- 50 a) de 5 a 65 % en peso de una composición curable que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo aniónico,
b) de 2,5 a 70 % en peso de un agente reticulante que comprende por lo menos dos grupos acrílicos,

- c) una membrana terciaria; y
 - d) de 0 a 45 % en peso de un disolvente inerte,
- en donde la relación molar del componente c) al a) es por lo menos de 0,7.

- 5 En esta memoria descriptiva (incluyendo sus reivindicaciones), el verbo "comprender" y sus conjugaciones se usan en su sentido no limitativo para significar que están incluidos unos objetos que siguen a la palabra, pero no se excluyen unos objetos que no se mencionan específicamente. Además, la referencia a un elemento por el artículo indefinido "uno" o "una" no excluye la posibilidad de que estén presentes más de uno de los elementos, a menos que el contexto requiera claramente que haya uno y solamente uno de los elementos. El artículo indefinido "uno" o "una" significa por lo tanto usualmente "por lo menos uno".
- 10 La cantidad (% en peso) se refiere a la cantidad total del o los componente(s) definido(s) presente(s) en la composición. Por ejemplo, la composición puede contener más de uno de un componente definido, en cuyo caso la cantidad definida (% en peso) es la cantidad total de todos dichos componentes presentes en la composición.
- Como ejemplos de grupos etilénicamente insaturados se pueden mencionar grupos vinílicos, grupos metacrílicos y grupos acrílicos.
- 15 Unos grupos acrílicos ($H_2C=CHCO-$) preferidos son grupos de acrilato ($H_2C=CHCO_2-$) y de acrilamida ($H_2C=CHCONH-$). Unos grupos metacrílicos ($H_2C=C(CH_3)CO-$) preferidos son grupos de metacrilato ($H_2C=C(CH_3)CO_2-$) y de metacrilamida ($H_2C=C(CH_3)CONH-$).
- El componente a) tiene un (es decir solamente uno y no más de uno) grupo etilénicamente insaturado. El componente a) tiene por lo menos un grupo aniónico.
- 20 Unos grupos aniónicos preferidos son grupos sulfo, carboxi y fosfato y ellos pueden estar en la forma de un ácido libre, o parcial o completamente en dicha forma. Las sales preferidas son unas sales de litio, amonio, sodio y potasio y unas mezclas que comprenden dos o más de ellas. Preferiblemente, los grupos aniónicos presentes en el componente a) están en la forma del ácido libre cuando el componente a) se mezcla con los otros componentes para producir la composición curable.
- 25 Ejemplos de compuestos curables que comprenden un grupo etilénicamente insaturado y un grupo aniónico incluyen ácido acrílico, beta carboxi acrilato de etilo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido vinyl sulfónico, acrilamida fosfometilada, (2-carboxietil)acrilamida y especialmente ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropanosulfónico (y sales de los precedentes compuestos).
- 30 El componente a) puede comprender más de un compuesto curable que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo aniónico. Preferiblemente el compuesto curable que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo aniónico tiene un peso molecular de menos que 1.000 Daltons, más preferiblemente de menos que 500 Daltons.
- 35 El compuesto curable que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo aniónico está presente preferiblemente en una proporción de por lo menos 10 % en peso, más preferiblemente de por lo menos 15 % en peso y especialmente de por lo menos 19 % en peso, p.ej. 20 % en peso o 21 % en peso. El compuesto curable que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo aniónico está presente preferiblemente en una proporción de menos que 60 % en peso, más preferiblemente de menos que 55 % en peso. En una forma de realización la composición comprende de 15 a 65 % en peso del compuesto curable que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo aniónico.
- 40 Los grupos acrílicos presentes en el agente reticulante (componente b)) pueden ser idénticos uno a otro, diferentes unos de otros o algunos puede ser el mismo y otros pueden ser diferentes. Por ejemplo, los grupos acrílicos pueden ser todos ellos grupos de acrilato o pueden ser todos ellos grupos de acrilamida. Alternativamente, los grupos acrílicos pueden comprender por lo menos un grupo de acrilato y uno o más grupos de acrilamida.
- 45 En una forma de realización preferida, todos los grupos acrílicos son grupos de acrilamida o todos los grupos acrílicos son grupos de acrilato.
- El agente reticulante tiene preferiblemente dos, tres o cuatro grupos acrílicos, especialmente dos o tres grupos acrílicos.
- 50 La composición comprende opcionalmente más de un agente reticulante, por ejemplo un agente reticulante que tiene dos grupos acrílicos y un agente reticulante que tiene más de dos grupos acrílicos. Unos grupos acrílicos preferidos son grupos de acrilamida puesto que ellos son particularmente estables frente a la hidrólisis.

- Unos ejemplos de apropiado(s) agente(s) reticulante(s) que comprenden grupos acrílicos incluyen un diacrilato etoxilato de bisfenol A (EO/fenol 1,5), etoxilato de bisfenol A (EO/fenol 2) diacrilato, glicerolato de bisfenol A (1 glicerol/fenol) diacrilato, diacrilato de triciclododecano de dimetanol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de propanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, monoestearato
- 5 diacrilato de pentaeritritol, diacrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropionato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, diacrilato de dioxano glicol, 1,4-bis(acriioil)piperazina, 1,4-bis(acrioiil)homopiperazina, N,N-metilen bis(acrilamida), N,N-etilen bis(acrilamida), isoforona diacrilamida y 1,3,5-triacrioiilhexahidro-1,3,5-triazina. Los números "1,5" y "2" que aparecen más arriba después del texto "EO/fenol" se refieren al número promedio de grupos de óxido de etileno por molécula.
- 10 Opcionalmente el agente reticulante tiene un grupo aniónico. Preferiblemente, sin embargo, el agente reticulante está exento de grupos iónicos, p.ej. está exento de grupos aniónicos (p.ej. sulfo, carboxi o fosfato) y grupos catiónicos (p.ej. de amonio cuaternario).
- En una forma de realización preferida, el agente reticulante tiene una solubilidad en agua de menos que 0,03 mol/l, más preferiblemente de menos que 0,01 mol/l, especialmente menos que 0,001 mol/l, cuando se mide a 25°C.
- 15 La solubilidad del agente reticulante en agua se puede medir por un método de matraz con agitación o determinando el coeficiente de reparto entre octanol y agua. Para compuestos malamente solubles, la solubilidad en agua se mide preferiblemente usando el coeficiente de reparto entre octanol y agua. Detalles de estos métodos están dados en la sección experimental que aparece más abajo. Las solubilidades en agua más bajas que antes se han mencionado son preferidas puesto que ellas pueden conducir a unas membranas que exhiben un bajo hinchamiento al entrar en
- 20 contacto con agua y que tienen una buena resistencia a la hidrólisis.
- Unos agentes reticulantes particularmente preferidos son diacrilato de triciclo (5.2.1.0(2,6)) decanodimetanol, diacrilato de dioxano glicol, 1,4-bis(acrioiil)piperazina, 1,4-bis(acrioiil)homopiperazina, N,N-metilen bis(acrilamida), N,N-etilen bis(acrilamida), isoforona diacrilamida y N,N-(1,2-dihidroxietileno) bisacrilamida.
- El agente reticulante tiene preferiblemente un punto de fusión situado por debajo de 80°C, más preferiblemente por
- 25 debajo de 60°C, especialmente por debajo de 40°C, cuando se mide a la presión atmosférica. Esta preferencia surge puesto que en forma líquida el agente reticulante puede actuar como un diluyente reactivo, reduciendo la cantidad de disolvente inerte que se necesita para disolver a todos los componentes y para conseguir una viscosidad deseada.
- Preferiblemente, el agente reticulante tiene un peso molecular de menos que 1.000 Daltons, más preferiblemente de
- 30 menos que 500 Daltons, puesto que un agente reticulante que no lleva grupos iónicos y que tiene un alto peso molecular reduce la cantidad relativa de grupos cargados presentes en la membrana.
- La relación ponderal del componente b) al a) es preferiblemente <2, más preferiblemente <1,5, especialmente <1,2. La relación ponderal del componente b) al a) es preferiblemente >0,20, más preferiblemente >0,30, especialmente >0,35.
- 35 El componente b) está presente preferiblemente en una proporción de por lo menos 5 % en peso, más preferiblemente de por lo menos 10 % en peso y especialmente de por lo menos 12 % en peso. El componente b) está presente preferiblemente en una proporción de menos que 70 % en peso, más preferiblemente de menos que 60 % en peso, especialmente de menos que 55 % en peso.
- Con el fin de evitar dudas, excepto cuando se especifique otra cosa distinta, los datos en % en peso son relativos al
- 40 peso total de la composición (p.ej. (peso de un componente/peso de la composición) x 100%).
- El componente c) es capaz de aceptar un protón, p.ej. procedente del grupo aniónico del componente a). Preferiblemente el componente a) es soluble en el componente c), p.ej. el componente a) tiene una solubilidad en el componente c) a 20°C de por lo menos 10 % peso.
- 45 Preferiblemente, la identidad, las proporciones y las relaciones relativas de los componentes a), b) y c) son tales que el componente b) es completamente soluble en, o miscible con, los componentes a) y c). Por ejemplo, en una composición que comprende 45 % en peso del componente a) y 20 % en peso del componente c) y la identidad y la proporción del componente b) presente en la composición se seleccionan preferiblemente de manera tal que el componente b) es completamente soluble en, o miscible con, la mezcla de a) y c), incluso cuando la proporción del componente d) es de 0 % en peso.
- 50 La presencia del componente c) en la composición hace posible usar menos cantidad de un disolvente inerte (es decir del componente d)) que la que se presentaría en caso contrario, no se requieren unos valores del pH extremados y no hay necesidad de incluir sales metálicas (p.ej. sales de litio) en la composición. Típicamente, el componente a) está presente en la composición en la forma de una sal con el componente c).

Preferiblemente, la relación molar del componente c) al a) es por lo menos de 0,9, especialmente casi equimolar, (es decir es una relación entre 0,95 y 1,05).

5 En una forma de realización la composición comprende un agente reticulante que comprende un grupo aniónico y, opcionalmente, la relación molar del componente c) al a) es mayor que 1. Si está presente, este agente reticulante que comprende un grupo aniónico puede ser un componente b) o puede ser adicional al componente b), p. ej. cuando el agente reticulante contiene dos o más grupos reticulantes, del que uno o ninguno son grupos acrílicos.

La composición comprende preferiblemente una cantidad suficiente del componente c) para asegurar que el componente b) esté completamente disuelto en la composición.

10 Unas aminas terciarias preferidas incluyen tri(alquilo de C₁₋₁₂)aminas y aminas terciarias heterocíclicas alquiladas en N.

15 Unas preferidas tri(alquilo de C₁₋₁₂)aminas incluyen trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, trietanolamina, trihexilamina, dimetil isopropilamina, N-N-dietil-terc.-octilamina, trioctilamina, dodecildimetilamina, dodecildibutilamina, dodecilmetilbencilamina, tetradeciletilamina, hexadecildioetilamina, 1-[bis[3-(dimetilamino)-propil]amino]-2-propanol, dimetil isopropilamina, tris[2-(2-metoxietoxi)etil]-amina, dimetilhexilamina, dimetil ciclohexilamina, dimetil bencilamina, N-N,N'-N'-tetrakis(2-hidroxi)propil-etilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N,N',N'-tetraetil-1,3-propanodiamina, N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina, 2-[2-(dimetilamino)etoxi]etanol, N-metoximetil-dietilamina y tris[2-(2-metoxietoxi)-etil]amina).

20 Unas preferidas aminas terciarias heterocíclicas incluyen 1, 4, 8, 11-tetrametil-1, 4, 8, 11-tetraazaciclotetradecano (p.f. 38-42°C); Dabco® 33-LV; N-(alquilo de C₁₋₁₂)-imidazoles (p.ej. 1-metilimidazol, 1-etilimidazol, 1-butilimidazol y 1-(3-aminopropil)imidazol); N-(alquilo de C₁₋₁₂) piperidinas (p.ej. 1-metil piperidina, 1-etil piperidina y 1-(2-aminoetil)-piperidina; N-(alquilo de C₁₋₁₂) pirroles (p.ej. 1-metilpirrol, 1-etilpirrol y 1-butilpirrol); N-(alquilo de C₁₋₁₂) pirrolidinas (p.ej. 1-metilpirrolidina y 1-(2-hidroxi)etil) pirrolidina, N-(alquilo de C₁₋₁₂)-indoles, (p.ej. 1-metilindol, 1-etilindol y 1-propilindol), N-(alquilo de C₁₋₁₂) triazinas (p.ej. 1,3,5-trimetilhexahidro-1,3,5-triazina); N-(alquilo de C₁₋₁₂) morfolininas (p.ej. N-metilmorfolina, 3-aminopropil morfolina y 4-(2-hidroxi)etil)morfolina) y N-(alquilo de C₁₋₁₂) piperazinas (p.ej. 1-metilpiperazina, 1-etilpiperazina, 1,4-dimetilpiperazina y 1,4-bis(2-hidroxi)etil)piperazina.

25 Las tri(alquilo de C₁₋₁₂)aminas y las aminas terciarias heterocíclicas pueden contener otros sustituyentes además del (de los) grupo(s) amino terciario(s), p.ej. grupos seleccionados entre amino, aminoalquilo (p.ej. alquilo de C₁₋₄-N-di(alquilo de C₁₋₈), hidroxilo, alcoxi (p.ej. alcoxi de C₁₋₄) y fenilo.

30 Preferiblemente el componente c) tiene un punto de fusión a la presión atmosférica de 50°C o más bajo. Preferiblemente, la identidad, las proporciones y las relaciones relativas entre el componente a) y el componente c) son tales que una mezcla que consistiese en los componentes a) y c) en la relación usada en la composición tendría un punto de fusión a la presión atmosférica de 50°C o más bajo.

35 Preferiblemente la amina terciaria (componente c)) tiene un peso molecular de menos que 1.000 Daltons, más preferiblemente de menos que 500 Daltons.

40 El componente c) está presente preferiblemente en una proporción de por lo menos 2 % en peso, más preferiblemente de por lo menos 4 % en peso, p.ej. de por lo menos 5 % en peso o de por lo menos 10 % en peso. El componente c) está presente preferiblemente en una proporción de menos que 45 % en peso, más preferiblemente de menos que 35 % en peso, p.ej. de menos que 30 % en peso o de menos que 25 % en peso. En ciertas formas de realización preferidas, el componente c) está presente preferiblemente en una proporción de 2 a 40 % en peso, más preferiblemente de 3 a 35 % en peso y especialmente de 4 a 30 % en peso.

Preferiblemente el componente c) es inerte.

Preferiblemente el componente c) comprende de 1 a 3 aminas terciarias.

45 Preferiblemente la composición comprende un disolvente inerte. El disolvente inerte está exento de grupos amino terciarios. Esta preferencia surge puesto que dicho disolvente puede disminuir la viscosidad y/o la tensión superficial de la composición y hacerla más apropiada para curar en procedimientos de producción continuos a alta velocidad. Este disolvente inerte no es curable y, cuando está presente, actúa como un diluyente no reactivo para los otros componentes de la composición.

50 Como se entiende en la especialidad, "inerte" significa que el componente relevante no es capaz de polimerizarse con el componente a) o b), p.ej. él carece de grupos etilénicamente insaturados.

El componente d) está exento de grupos amino terciarios

El componente d) puede también ser útil para proporcionar una solución homogénea de todos los componentes de la composición.

Preferiblemente el componente d) tiene un punto de ebullición de 100°C o menos a la presión atmosférica.

- 5 El componente d) comprende preferiblemente agua, un disolvente orgánico miscible orgánico miscible con agua, un disolvente orgánico inmiscible con agua o una combinación de dos o más de ellos. Cuando la composición comprende un disolvente inmiscible con agua, dicho disolvente se incluye preferiblemente en una pequeña proporción de manera tal que la mezcla global de disolvente sea miscible.

- 10 Los disolventes polares, especialmente disolventes acuosos, alcoholes de C₁₋₄ y cetonas de C₃₋₄, son preferidos puesto que éstos son particularmente buenos al disolver a los otros componentes de la composición. En una forma de realización la composición está sustancialmente exenta de agua (p.ej. <5 % en peso, más preferiblemente <2 % en peso de agua).

- 15 Unos disolventes orgánicos preferidos incluyen unos alcoholes de C₁₋₄ (p.ej. metanol, etanol, 2-metoxietanol, propan-1-ol y propan-2-ol), unos dioles (p.ej. etilen glicol y propilen glicol), unos trioles (p.ej. glicerol), unos carbonatos (p.ej. carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, dicarbonato de di-t-butilo y carbonato de glicerol), unos éteres de C₁₋₄ (p.ej. tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, dimetil-éter, dietil-éter y metil-etil-éter), unos ácidos de C₁₋₄ (p.ej. ácido acético y ácido propiónico), unos ésteres de C₁₋₄ (p.ej. acetato de etilo), unas amidas de C₁₋₄ (p.ej. dimetil formamida y dimetilacetamida), unas cetonas de C₃₋₄ (p.ej. acetona y metil-etil cetona), acetonitrilo, N-metil-2-pirrolidinona, dimetil sulfóxido y unas mezclas que comprenden dos o más de estos
20 compuestos. Unos disolventes orgánicos particularmente preferidos son metanol, acetona, propan-2-ol y unas composiciones que comprenden dos o más de ellos.

- 25 La composición comprende preferiblemente un disolvente inerte en una proporción de por lo menos 2 % en peso, más preferiblemente de por lo menos 5 % en peso, p.ej. de por lo menos 6 % en peso o de por lo menos 10 % en peso. La composición comprende preferiblemente un disolvente inerte en una proporción de menos que 45 % en peso, más preferiblemente de por lo menos 40 % en peso, p.ej. de menos que 30 % en peso. En ciertas formas de realización preferidas, la composición comprende preferiblemente un disolvente inerte en una proporción de 5 a 40 % en peso, más preferiblemente de 8 a 36 % en peso y especialmente de 10 a 35 % en peso.

- 30 Cuando el disolvente inerte comprende agua y un disolvente orgánico, la relación ponderal de agua : disolvente orgánico está situada preferiblemente entre 10:1 y 1:2, más preferiblemente entre 4:1 y 1:1 y especialmente entre 3:1 y 2:1.

El disolvente orgánico es opcionalmente un único disolvente orgánico o una combinación de dos o más disolventes orgánicos.

- 35 En una forma de realización la composición comprende menos que 10 % en peso, más preferiblemente menos que 5 % en peso, de compuestos etilénicamente insaturados distintos de los componentes a) y b). En una forma de realización preferida, la composición está exenta de compuestos etilénicamente insaturados distintos de los componentes a) y b).

Preferiblemente la composición tiene un pH de 0 a 11.

- 40 El pH de la composición depende en cierta extensión de si el grupo aniónico está en la forma de ácido libre o en la de una sal. Cuando el grupo aniónico está parcialmente en la forma de ácido libre, la composición tiene preferiblemente un pH de 0,2 a 7, más preferiblemente de 0,5 a 2,5, especialmente de alrededor de 1,5.

En una forma de realización, la composición está exenta de agentes iniciadores de radicales. En otra forma de realización la composición comprende un agente iniciador de radicales.

Cuando la composición está exenta de un agente iniciador de radicales ella puede ser curada usando una radiación con haces de electrones.

- 45 Preferiblemente, sin embargo, la composición comprende de 0,01 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0,05 a 5 % en peso, especialmente de 0,1 a 2 % en peso de un agente iniciador de radicales. El preferido agente iniciador de radicales es un agente fotoiniciador.

El agente iniciador de radicales es citado con frecuencia como un componente e) en esta memoria descriptiva.

La composición curable puede comprender uno o más agentes iniciadores de radicales como componente e).

Cuando la composición comprende una acrilamida, diacrilamida, o acrilamida superior se prefieren los agentes fotoiniciadores del tipo I. Ejemplos de agentes fotoiniciadores del tipo I son tal como se describen en el documento WO 2007/018425, página 14, línea 23 hasta página 15, línea 26, que se incorpora a la presente por su referencia.

- 5 Unos agentes fotoiniciadores especialmente preferidos incluyen alfa-hidroxi alquilfenonas, p.ej. 2-hidroxi-2-metil-1-fenil propan-1-ona y 2-hidroxi-2-metil-1-(4-terc.-butil-) fenilpropan-1-ona, y óxidos de acilfosfinas, p.ej. óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, fosfinato de etil(2,4,6)-trimetilbenzoil)-fenilo y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.

- 10 Cuando un agente iniciador de radicales está presente en la composición, preferiblemente se incluye también un agente inhibidor de la polimerización (p.ej. en una proporción de por debajo de 2% en peso). Esto es útil con el fin de impedir un curado prematuro de la composición durante, por ejemplo, un almacenamiento. Unos apropiados agentes inhibidores incluyen hidroquinona, hidroquinona mono metil éter, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 4-t-butil-catecol, fenotiazina, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoloxi, radical libre, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoloxi, radical libre, 2,6-dinitro-sec-butilfenol, tris(N-nitroso-N-fenilhidroxilamina) sal de aluminio, inhibidores de la polimerización Omnistab™ IN 510, Genorad™ y unas mezclas que comprenden dos o más de los precedentes.

La composición curable puede contener otros componentes, por ejemplo ácidos, agentes controladores del pH, agentes conservantes, agentes modificadores de la viscosidad, agentes estabilizadores, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, monómeros exentos de grupos aniónicos, sales orgánicas/inorgánicas, agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y/o anfóteros, y similares.

- 20 La composición curable puede desde luego contener otros componentes no mencionados específicamente o excluidos más arriba.

A la vista de lo que antecede, la composición curable comprende preferiblemente

- a) de 20 a 55 % en peso de un compuesto curable que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo sulfo
- 25 b) de 12 a 55 % en peso de un agente reticulante que comprende por lo menos dos grupos acrílicos;
- c) de 4 a 30 % en peso de una amina terciaria;
- d) de 5 a 40 % en peso de un disolvente inerte; y
- e) de 0,1 a 2 % en peso de un agente iniciador de radicales;

en donde la relación molar del componente c) al a) es por lo menos de 0,9.

- 30 Preferiblemente la composición está exenta, o sustancialmente exenta de, compuestos metacrílicos (p.ej. compuestos metacrilato y metacrilamida) es decir que la composición comprende a lo sumo 10 % en peso de compuestos que comprenden uno o más grupos metacrílicos.

Preferiblemente, la composición está exenta de, o sustancialmente exenta, de divinil benceno y derivados del mismo.

- 35 Preferiblemente la composición está exenta de, o sustancialmente exenta de, estireno y derivados del mismo.

Preferiblemente, la composición está exenta de, o sustancialmente exenta de, sales metálicas, p.ej. exenta de nitrato de litio, hidróxido de litio y nitrato de calcio.

Preferiblemente, la composición está exenta de, o sustancialmente exenta de, colorantes y pigmentos. Esto es debido a que no hay necesidad de incluir colorantes o pigmentos en la composición.

- 40 "Sustancialmente exenta de" significa menos que 10 % en peso, preferiblemente menos que 5 % en peso, especialmente menos que 2 % en peso, del compuesto.

Por lo tanto, la composición preferida está exenta de, o sustancialmente exenta de, divinilbenceno, colorantes, pigmentos, estireno, compuestos metacrílicos y compuestos que tienen grupos de amonio cuaternario sustituidos con tetraalquilo.

- 45 De acuerdo con un segundo aspecto del presente invento, se proporciona un procedimiento para producir una membrana, que comprende las siguientes etapas:

- a) aplicar una composición curable a un soporte; y

b) curar la composición para formar una membrana,

en donde la composición es tal como se ha definido en el primer aspecto del presente invento.

Hasta ahora las membranas se producían con frecuencia en procedimientos lentos y con intenso consumo de energía, teniendo frecuentemente muchas etapas. El presente invento hace posible la producción de membranas en un simple procedimiento, que puede ser realizado de un modo continuo durante largos períodos de tiempo para producir a gran escala membranas a un precio relativamente barato.

Opcionalmente, el procedimiento comprende la etapa adicional de separar la composición curada y el soporte. Sin embargo, si se desea, se puede omitir esta otra etapa y de esta manera se produce una membrana compuesta que comprende la composición curada y un soporte poroso.

El espesor de la membrana, incluyendo el soporte, cuando está presente, es preferiblemente menor que 250 μm , más preferiblemente está situado entre 10 y 200 μm y de modo sumamente preferible entre 20 y 150 μm .

Preferiblemente, la membrana tiene una capacidad intercambiadora de iones calculada ("IEC") de por lo menos 0,1 meq/g, más preferiblemente de por lo menos 0,3 meq/g, especialmente mayor que 0,6 meq/g, más especialmente mayor que 1,0 meq/g, particularmente mayor que 3,5 meq/g del peso en seco total de la composición. Unas IEC's que tienden hacia el extremo superior de estos intervalos son preferidas con el fin de reducir la resistencia eléctrica de la resultante membrana. La IEC resultante es expresada como mili-equivalentes por gramo de composición seca (es decir exenta de disolventes) (meq/g). Cualesquiera disolventes presentes en la composición, incluyendo cualesquiera diluyentes no curables o aguas de cristalización presentes en cualquier ingrediente usado para producir la composición, se excluyen por lo tanto del cálculo de la IEC.

Preferiblemente, la membrana tiene una permeoselectividad para pequeños cationes (p.ej. Na^+) de más que 80 %, más preferiblemente mayor que 85 %, especialmente mayor que 90 % y más especialmente mayor que 95 %.

Preferiblemente, la membrana tiene una resistencia eléctrica de menos que 5 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, y más preferiblemente de menos que 3 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$. La resistencia eléctrica puede ser determinada por el método descrito más abajo en la sección de ejemplos.

Preferiblemente, la membrana exhibe una pérdida expresada en % en peso, cuando es sometida a ultrasonidos durante 99 minutos y las partes rotas de la membrana se retiran, de menos que 3 %, más preferible de menos que 1 %. La pérdida expresada en % en peso puede ser controlada, por ejemplo, seleccionando unas cantidades apropiadas de los componentes a) y b) y ajustando unos apropiados parámetros en la etapa de curado.

La resistencia eléctrica y la permeoselectividad se pueden medir por los métodos descritos por Djugolecki y colaboradores J. of Membrane Science, 319 (2008) en las páginas 217-218.

Típicamente, la membrana intercambiadora de iones es sustancialmente no porosa, p.ej. los poros son más pequeños que el límite de detección de un Microscopio Electrónico de Barrido clásico (acrónimo SEM). Por lo tanto usando un Jeol JSM-6335F Field Emission SEM (aplicando un voltaje de aceleración de 2kV, una distancia de trabajo de 4 mm, una apertura de 4, una muestra revestida con Pt con un espesor de 1,5 nm, un aumento de 100.000x, vista inclinada en 3°) el tamaño medio de poros es generalmente menor que 5 nm, preferiblemente menor que 2 nm, más preferiblemente menor que 1 nm.

La membrana resultante tiene preferiblemente una baja permeabilidad al agua, de manera tal que los iones pueden pasar a través de la membrana y las moléculas de agua no pasan a través de la membrana. Preferiblemente la permeabilidad al agua de la membrana es más baja que $1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa}$, más preferiblemente más baja que $1 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa}$, lo más preferiblemente más baja que $1 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa}$, especialmente más baja que $1 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa}$. Los requisitos para la permeabilidad al agua dependen del uso pretendido de la membrana.

Cuando se desee, se puede incluir un agente tensioactivo o una combinación de agentes tensioactivos en la composición como agente humectante para ajustar la tensión superficial. Se pueden utilizar unos agentes tensioactivos disponibles comercialmente, incluyendo agentes tensioactivos curables por radiaciones. Unos agentes tensioactivos apropiados para su uso en la composición incluyen agentes tensioactivos no iónicos, agentes tensioactivos iónicos, agentes tensioactivos anfóteros y sus combinaciones.

Unos preferidos agentes tensioactivos son como se describen en el documento en el documento WO 2007/018425, desde página 20, línea 15 hasta página 22, línea 6, que se incorpora a la presente por su referencia. Son particularmente preferidos ciertos agentes tensioactivos fluorados, especialmente los agentes tensioactivos fluorados Zonyl[®] FSN y Capstone[®] (producidos por E.I. Du Pont).

Preferiblemente, los componentes de la composición se seleccionan de manera tal que no ocurra una separación de fases durante la etapa de curado. De esta manera, se reduce la probabilidad de una estructura porosa en la membrana resultante.

5 La estructura de red de la membrana es determinada en un amplio grado por la identidad del o los agente(s) reticulante(s) y el compuesto curable y su funcionalidad, p.ej. el número de grupos reticulables que ellos contienen por molécula.

10 Durante la aplicación de la composición a un soporte, la composición puede formar una capa sobre la parte superior del soporte, o puede permearse total o parcialmente dentro de los poros del soporte, formando de esta manera después del curado una membrana compuesta impregnada. La composición puede también ser aplicada a ambas caras del soporte, para conseguir una membrana compuesta simétrica. En una forma de realización preferida, el soporte está saturado con la composición y el soporte saturado es curado por radiación EB o UV.

El procedimiento del presente invento puede contener otras etapas si se deseara, por ejemplo para el lavado y/o la desecación de la membrana resultante.

15 Antes de aplicar la composición a la superficie del soporte, el soporte puede ser sometido a un tratamiento con descarga en corona, un tratamiento de descarga incandescente en plasma, un tratamiento con llama, un tratamiento de radiación con luz ultravioleta, un tratamiento químico o similar, p.ej. la finalidad de mejorar la humectabilidad y la adhesividad.

El soporte puede también ser tratado para modificar la energía superficial, p.ej. a unos valores por encima de 70 mN/m.

20 Aunque es posible preparar la membrana sobre una base discontinua (por tandas) usando un soporte estacionario para beneficiarse de las plenas ventajas del invento, se prefiere en gran manera preparar la membrana sobre una base continua usando un soporte en movimiento. El soporte puede estar en la forma de un rollo que es desenrollado continuamente o el soporte puede descansar sobre una cinta continuamente accionada (o puede usarse una combinación de estos métodos). Usando dichas técnicas, la composición puede ser aplicada al soporte sobre una base continua o puede ser aplicada sobre una amplia base discontinua.

30 La composición puede ser aplicada al soporte por cualquier método apropiado, por ejemplo mediante revestimiento en cortina, revestimiento con rasqueta, revestimiento con cuchilla de aire, revestimiento con cuchilla sobre rodillo, revestimiento deslizante, revestimiento con rodillo prensor, revestimiento con rodillo delantero, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento con micro-rodillo, revestimiento por inmersión, revestimiento en fular, revestimiento osculante (de beso), revestimiento con barra de varillas o revestimiento por atomización. El revestimiento de múltiples capas se puede hacer simultánea o consecutivamente. Para el revestimiento simultáneo de múltiples capas se prefieren el revestimiento en cortina, el revestimiento por deslizamiento y el revestimiento con hilera plana.

35 En una forma de realización, por lo menos dos composiciones de acuerdo con un primer aspecto del presente invento se aplican al soporte, p.ej. simultánea o consecutivamente. Las por lo menos dos composiciones pueden ser iguales unas a otras o diferentes unas de otras. Las composiciones se pueden aplicar a la misma cara del soporte o a diferentes caras. Por lo tanto la etapa de aplicación se puede realizar más de una vez, ya sea con o sin que se realice un curado entre cada aplicación. Cuando se aplica a caras diferentes, la membrana compuesta resultante puede ser simétrica o asimétrica y las capas de la composición pueden tener los mismos o diferentes espesores. Cuando se aplica a la misma cara se puede formar una membrana compuesta que comprende por lo menos una capa superior y por lo menos una capa inferior que está más cercana al soporte que la capa superior. En esta forma de realización, la capa superior y la capa inferior, juntamente con cualesquiera capas intermedias, constituyen la membrana y el soporte poroso proporciona resistencia mecánica a la membrana compuesta resultante.

45 Por lo tanto, en un procedimiento preferido, la composición se aplica continuamente a un soporte en movimiento, más preferiblemente por medio de una unidad de producción que comprende uno o más puesto(s) de aplicación de la composición, una o más fuente(s) de irradiación para curar la composición, un puesto colector de membranas y unos medios para mover el soporte desde el (los) puesto(s) de aplicación de la composición hasta la(s) fuente(s) de irradiación y hasta el puesto de recogida de la membrana.

50 El (los) puesto(s) de aplicación de la composición puede(n) estar situado(s) en una posición corriente arriba en relación con la(s) fuente(s) de irradiación, y la(s) fuente(s) de irradiación está(n) colocada(s) en una posición corriente arriba en relación con el puesto de colector de membrana.

Con el fin de producir una composición lo suficientemente fluida para su aplicación mediante una máquina de revestimiento con alta velocidad, se prefiere que la composición tenga una viscosidad por debajo de 12.000 mPa.s cuando se mide a 50°C, más preferiblemente de 1 a 4.000 mPa.s cuando se mide a 50°C., Lo más preferiblemente

la viscosidad de la composición es de 2 a 500 mPa.s cuando se mide a 50°C. Para métodos de revestimiento tales como un revestimiento con perlas deslizantes la viscosidad preferida es de 2 a 150 mPa.s cuando se mide a 50°C.

5 Con apropiadas técnicas de revestimiento, la composición puede ser aplicada a un soporte que se mueve con una velocidad situada por encima de 5 m/min, preferiblemente por encima de 10 m/min, más preferiblemente por encima de 15 m/min, p.ej. mayor que 20 m/min, o se pueden alcanzar velocidades incluso más altas, tales como de 30 m/min, o hasta de 100 m/min.

10 El curado se realiza preferiblemente mediante una polimerización por radicales, preferiblemente usando una radiación electromagnética. La fuente de radiación puede ser cualquier fuente que proporcione la longitud de onda y la intensidad de radiación que son necesarias para curar a la composición. Un ejemplo típico de una fuente de luz UV para curar es una bombilla en D con una salida de 600 vatios/pulgada (240 W/cm) como se suministra por Fusion UV Systems. Unas alternativas son la bombilla en V y la bombilla en H procedentes del mismo suministrador.

15 Cuando no se incluye ningún fotoiniciador en la composición, esta composición puede ser curada por exposición a un haz de electrones, p.ej. usando una exposición de 50 a 300 keV. El curado se puede conseguir también mediante exposición a un plasma o a una descarga en corona.

Durante el curado los componentes a) y b) (cuando están presentes) se polimerizan para formar una membrana polimérica. El curado se puede llevar a cabo por cualquier método apropiado, p.ej. por irradiación y/o calentamiento. Preferiblemente el curado ocurre con suficiente rapidez para formar una membrana dentro de 30 segundos. Si se desea un curado adicional se puede aplicar subsiguientemente para el acabado, aunque esto no es necesario.

20 El curado se consigue preferiblemente por vía térmica (p.ej. irradiando con luz infrarroja) o, más preferiblemente, irradiando la composición con luz ultravioleta o un haz de electrone.

Para efectuar un curado térmico la composición comprende preferiblemente uno o más iniciadores de radicales libres térmicamente reactivos, que están presentes en una cantidad de 0.01 a 5 partes por 100 partes de la composición curable, en donde todas las partes están en peso.

25 Ejemplos de iniciadores de radicales libres reactivos térmicamente incluyen peróxidos orgánicos, p.ej. peróxido de etilo y/o peróxido de bencilo; hidroperóxidos, p.ej. metil hidroperóxido, aciloínas, p.ej. benzoína; ciertos compuestos azoicos, p.ej. α,α' -azobisisobutironitrilo y/o γ,γ' -azobis(ácido γ -cianoaléico); persulfatos; peracetatos, peracetato de metilo y/o peracetato de terc.-butilo; peroxalatos, p.ej. peroxalato de dimetilo y/o peroxalato de di(terc.-butilo); disulfuros, p.ej. disulfuro de dimetil tiuram y peróxidos de cetonas, p.ej. peróxido de metil etil cetona. Generalmente se emplean unas temperaturas situadas en el intervalo de desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 150°C para curar por infrarrojos. Con mayor frecuencia, se usan unas temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 110°C.

Preferiblemente, el curado de la composición comienza en dentro de 3 minutos, más preferiblemente en el transcurso de 60 segundos, desde que la composición había sido aplicada al soporte.

35 Preferiblemente, el curado se consigue irradiando la composición durante menos que 30 segundos, más preferiblemente menos que 10 segundos, especialmente menos que 3 segundos, más especialmente menos que 2 segundos, p.ej. entre 0,1 y 1 segundo. En un procedimiento continuo, la irradiación se realiza continuamente y la velocidad con la que la composición se mueve a través del haz de irradiación es principalmente la que determina el período de tiempo de curado.

40 Preferiblemente el proceso de curado usa luz ultravioleta. Unas longitudes de onda apropiadas son por ejemplo UV-A (de 390 a 320 nm), UV-B (de 320 a 280 nm), UV-C (de 280 a 200 nm) y de UV-V (de 445 a 395 nm), con la condición de que la longitud de onda se iguale a la longitud de onda absorbente de cualquier agente foto-iniciador incluido en la composición curable.

45 Unas apropiadas fuentes de luz ultravioleta son lámparas de arco de mercurio, lámparas de arco de carbono, lámparas de mercurio a baja presión, lámparas de mercurio a presión mediana, lámparas de mercurio a alta presión, lámparas de arco de plasma en flujo turbulento, lámparas de halogenuro metálico, lámparas de xenón, lámparas de wolframio, lámparas halógenas, láseres y diodos emisores de luz ultravioleta. Se prefieren particularmente las lámparas emisoras de luz ultravioleta del tipo de vapor de mercurio a presión mediana o alta. En la mayor parte de los casos son particularmente apropiadas las lámparas con unos máximos de emisión entre 200 y 450 nm.

50 La producción de energía de la fuente de irradiación es preferiblemente de 20 a 1.000 W/cm, preferiblemente de 40 a 500 W/cm pero puede ser más alta o más baja siempre y cuando que se pueda realizar la dosis de exposición deseada. La intensidad de exposición es uno de los parámetros que se pueden usar para controlar la extensión del curado que influye sobre la estructura final de la membrana. Preferiblemente la dosis de exposición es por lo menos

de 40 mJ/cm², más preferiblemente está entre 40 y 1.500 mJ/cm², de manera sumamente preferible está entre 70 y 900 mJ/cm² como se mide por un Radiómetro de UV de Alta Energía (UV PowerMap™ de EIT, Inc) en las regiones de UV-A y UV-B indicadas por el aparato.

5 Para alcanzar la deseada dosis de exposición con altas velocidades de revestimiento se puede usar más de una lámpara de UV, de manera tal que la composición es irradiada más de una vez. Cuando se usan dos o más lámparas, todas las lámparas pueden dar una dosis igual o cada lámpara puede tener un ajuste individual. Por ejemplo, la primera lámpara puede dar una dosis más alta que la segunda y las siguientes lámparas, o la intensidad de exposición de la primera lámpara puede ser más baja. Variando la dosis de exposición de cada lámpara se puede influir sobre la estructura de matriz polimérica y la densidad de reticulación final. En una forma de realización preferida, la composición es curada por irradiación simultánea desde lados opuestos usando dos o más fuentes de irradiación, p.ej. dos lámparas (una a cada lado). Las dos o más fuentes de irradiación irradian preferiblemente a la composición con la misma intensidad que cada una de las otras. Usando esta configuración simétrica, se puede conseguir una eficiencia de reticulación más alta y se puede reducir o impedir un ensortijamiento de la membrana.

15 El curado se realiza preferiblemente a una temperatura entre 20 y 60°C. Aunque se pueden usar temperaturas más altas, éstas no son preferidas puesto que ellas pueden conducir a costos de producción más altos.

20 Unos soportes preferidos son porosos, p.ej. ellos pueden ser una tela sintética tejida en telar o no tejida o una red extrudida, por ejemplo de polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poliéster, poliamida, y copolímeros de éstos, o unas membranas porosas basadas en p.ej. polisulfona, poli(éter-sulfona), poli(fenilen-sulfona), poli(fenilen-sulfuro), poliimida, poli(éter-imida), poliamida, poli(amido-imida), poli(acrilonitrilo), policarbonato, poli(acrilato, acetato de celulosa, polipropileno, poli(4-metil 1-penteno), poli(inilideno fluoruro), poli(tetrafluoroetileno), poli(hexafluoropropileno), poli(clorotrifluoroetileno), y copolímeros de los mismos.

Unos soportes porosos comercialmente disponibles están disponibles de un cierto número de fuentes, p.ej. de Freudenberg Filtration Technologies (Novatexx materials) y Sefar AG..

25 El presente procedimiento permite la producción de membranas que tienen un grado deseable de flexibilidad, sin ser excesivamente flexibles ni demasiado rígidas. Las composiciones pueden proporcionar unas delgadas membranas con bajos números de defectos, baja tendencia al ensortijamiento, al mismo tiempo que retienen una buena durabilidad en uso.

De acuerdo con un tercer aspecto del presente invento, se proporciona una membrana obtenida por un procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto del presente invento.

30 Las membranas de acuerdo con el tercer aspecto del invento se pueden dedicar a otros usos que requieren membranas que tienen grupos aniónicos.

Las membranas de acuerdo con el tercer aspecto del presente invento tienen preferiblemente las propiedades más arriba descritas en relación con el segundo aspecto del presente invento.

35 De acuerdo con un cuarto aspecto del presente invento se proporciona un uso de una membrana de acuerdo con el tercer aspecto del presente invento para la separación o purificación de líquidos, vapores o gases.

Las membranas del invento son particularmente útiles para la purificación de agua, el tratamiento de agua de purga en sistemas de torres de refrigeración y/o la generación de electricidad, etc., por ejemplo en ED, (C)EDI, EDR, FTC, ZLD, ZDD o RED, aunque ellas se pueden usar también para otras finalidades.

40 De acuerdo con un quinto aspecto del presente invento, se proporciona una unidad de electrodiálisis o de electrodiálisis inversa, un dispositivo de condensador eléctrico con flujo a su través, un módulo de electrodesionización, un módulo de electrodesionización continua, una celda de combustible, un aparato de diálisis por difusión, un módulo de destilación con membranas o un conjunto de electrodos y membranas que comprende una o más membranas poliméricas de acuerdo con el presente invento.

45 Preferiblemente la unidad de electrodiálisis (ED) o de electrodiálisis inversa (RED) o el módulo de electrodesionización (EDI) o el condensador eléctrico con flujo a su través que comprende por lo menos un ánodo, por lo menos un cátodo y una o más membranas de acuerdo con el tercer aspecto del presente invento. Unas unidades de RED preferidas comprenden una entrada para proporcionar un flujo de agua que tiene un contenido de sal relativamente alto a lo largo de una primera cara de una membrana de acuerdo con el presente invento y una entrada para proporcionar un flujo de agua que tiene un contenido de sal relativamente bajo a lo largo de una segunda cara de la membrana, de manera tal que los iones pasan desde la primera cara hasta la segunda cara de la membrana. Preferiblemente la una o las más membranas de la unidad de RED comprende(n) una membrana de

acuerdo con el primer o tercer aspecto del presente invento que tiene grupos aniónicos y/u otra membrana que tiene grupos catiónicos.

5 En una forma de realización preferida la unidad comprende por lo menos 3, más preferiblemente por lo menos 5, p.ej. 36, 64 o hasta 500 o incluso 1.000, membranas de acuerdo con el aspecto primero o tercero del presente invento, siendo el número de membranas dependiente de la aplicación. La membrana se puede usar por ejemplo en una configuración de placa y bastidor o una configuración de discos apilados o un diseño enrollado en espiral. Alternativamente, una primera membrana continua de acuerdo con el presente invento que tiene grupos aniónicos puede ser plegada a manera de una concertina (o en zigzag) y una segunda membrana que tiene grupos catiónicos (es decir con una carga opuesta a la de la primera membrana) se puede insertar entre los pliegues para formar una pluralidad de canales a lo largo de los cuales puede pasar un fluido y que tiene membranas aniónicas y catiónicas alternadas como paredes laterales.

El invento será ilustrado ahora con ejemplos no limitativos en donde todas las partes y todos los porcentajes están en peso a menos que se especifique otra cosa distinta.

En los ejemplos, las siguientes propiedades se midieron por los métodos descritos seguidamente.

15 Métodos de ensayo generales//

La permeoselectividad ("PS") α se midió usando una medición del potencial con una membrana estática. Dos celdas fueron separadas por la membrana sometida a investigación. Antes de la medición, la membrana se equilibró en una solución 0,05 M de KCl durante por lo menos 16 horas. Dos corrientes que tenían diferentes concentraciones de KCl se hicieron pasar a través de celdas en caras opuestas de las membranas sometidas a investigación. Una corriente tenía una concentración de 0,05 M de KCl (de Sigma Aldrich, pureza min.99,0 %) y la otra corriente era de 0,5 M de KCl. El caudal de ambas corrientes fue de 0,5 l/min (usando una unidad de consola Cole Parmer Masterflex (77521-47) con bombas de engranajes 77200-62 modelo easy load II). Dos electrodos de referencia de Ag/AgCl del tipo 6.0750.100 (de Metrohm AG, Suiza) rellenos con 3 M de KCl fueron conectados con unos tubos capilares de Haber-Luggin que habían sido insertados en cada una de las celdas y se usaron para medir la diferencia de potencial a lo largo de la membrana. El área de membrana efectiva fue de 9,62 cm² y la temperatura fue de 21 °C.

Cuando se alcanzó un estado de régimen permanente, se midió el potencial de la membrana (ΔV_{med}).

La permeoselectividad (α (%)) de la membrana se calculó de acuerdo con la fórmula:

$$\alpha (\%) = \Delta V_{med} / \Delta V_{teor} * 100\%$$

30 El potencial teórico de la membrana (ΔV_{teor}) es el potencial para una membrana permeoselectiva al 100%, como se calculó usando la ecuación de Nernst.

Los valores medidos fueron corregidos por la desviación de potencial (constante) entre los dos electrodos de referencia.

35 **La resistencia eléctrica ("ER")** (ohm.cm²) se midió por el método descrito por Djugolecki y colaboradores, J. of Membrane Science, 319 (2008) en la página 217-218 con las siguientes modificaciones:

- las membranas auxiliares eran CMX y AMX de Tokuyama Soda, Japón;
- los capilares así como los electrodos de referencia Ag/AgCl (Metrohm tipo 6.0750.100) contenían 3M de KCl;
- el líquido de calibración y el líquido en los compartimientos 2, 3, 4 y 5 eran 0,5 M de NaCl;
- 40 • el area efectiva de la membrana era de 9,62 cm²;
- la distancia entre los capilares era de 5,0 mm;
- la temperatura de medición era de 25.0°C;
- una unidad de consola Cole Parmermasterflex (77521-47) con bombas de engranajes 77200-62 modelo easy load II se usó para todos los compartimientos;
- 45 • el caudal de cada corriente era de 475 ml/min controlado por caudalímetros Porter Instrument (tipo 150AV-B250-4RVS) y caudalímetros Cole Parmer (tipo G-30217-90).

Las mediciones del **pH** se realizaron usando un aparato medidor del pH Metrohm 691 equipado con un electrodo Metrohm 6.0228.000 calibrado a 20 °C con tampones normalizados para pH 4 y 7.

5 Las mediciones de la **viscosidad** se realizaron usando un reómetro de oscilación (Anton Paar, Rheoplus Physica MCR301) de cono y placa con un diámetro de 50 mm (CP50) y un ángulo de cono de 1°. La placa de fondo del reómetro se calentó a 23°C. El espacio entre la punta del cono y de la placa era de 49 µm y la fuerza sobre las placas se ajustó a 0 N. El cono se hizo girar y se aumentó la velocidad de cizalladura desde 0,001 s⁻¹ a 1.000 s⁻¹ con 6 puntos por década (en total 31 puntos de medición). El tiempo para medir un punto era de 10 s.

10 La **solubilidad** de los agentes reticulantes en agua expresada en mol/l a 25°C (S_w) se determinó calculando el anti log de log S_w, en donde log S_w se determinó como se describirá más abajo-

El log S_w se determinó usando el método descrito por Jain y colaboradores, J.Pharm.Sc., 90, 2, 2001, 234-252, de acuerdo con la Fórmula (1):

15
$$\log S_w = (0,5 - 0,01 (mp - 25) - \log K_{ow})$$

Fórmula (1)

en donde

log S_w es el log de la solubilidad del agente reticulante in mol/l;
mp es el punto de fusión del agente reticulante en °C; y
20 K_{ow} es el coeficiente de reparto entre octanol y agua del agente reticulante.
En la anterior fórmula, log se refiere a log₁₀.

Para agentes reticulantes que son líquidos a 25°C, se usó un valor of 25 para mp, dando como resultado la Fórmula (1a):

$$\log S_w = (0,5 - \log_{10} K_{ow})$$

Fórmula (1a)

25 El coeficiente de reparto entre octanol y agua se midió usando el método general descrito en las directrices de la OECD para el ensayo de productos químicos no. 117: "Coeficiente de Reparto (n-octanol/agua) método de Cromatografía de Fase Líquida de Alto Rendimiento (HPLC), adoptado el 13 de Abril de 2004.

30 El método general antes mencionado usa un conjunto de sustancias de referencia, cuyos log K_{ow} son conocidos. Estos valores de K_{ow} de "referencia" se obtuvieron a partir de las directrices de la OECD mencionadas anteriormente y de la referencia de James Sangster, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1 8, No.3,1989, páginas1111-1229 y se dan la Tabla 1 a continuación

Tabla 1

Sustancia de referencia	log K _{ow}
Formamida	-1,51
Acetamida	-1,26
Acrilamida	-0,78
n-Metilbenzamida	0,86
m-Cresol	1,96
Benzanilida	2,62
Tolueno	2,7
Etilbenceno	3,2
n-Butilbenceno	4,6
Fluoranteno	5,1

35 Cuando se midió el log K_{ow} para TCD y CD536, las sustancias de referencia fueron m-cresol, tolueno, etilbenceno, n-butilbenceno y fluoranteno. Cuando se midió el log K_{ow} para SR-259, las sustancias de referencia fueron formamida, acetamida, acrilamida, N-metilbenzamida, m-cresol y benzanilida.

40 El instrumento de HPLC usado en el anterior método fue un sistema Acquity UPC HPLC de Waters, Millford, EE.UU., usando un detector de matriz de fotodiodos con una longitud de onda de 210 nm. Los ajustes del instrumento fueron adaptados al tipo de agente de reticulación, como se describe en la Tabla 2:

Tabla 2

Ajustes del Instrumento	(Agente reticulante)	
	A (TCD, CD536)	B (SR259)
Caudal (ml/min)	0,8	0,4
Columna	Waters, BEH C18, dp 1,7 µm, 50x2,1 mm	Alltech adsorbosphere UHS C18 5 µm, 150 x 3,2 mm
Temp. de la columna (°C)	45	5
Vol. de inyección (µl)	1	5
Eluyente	70% A2 metanol + 0,1 % ácido acético/ 30% B2 Milli-Q+ 0,1 % ácido acético	60% A2 metanol/ 40% B2 10mM acetato de amonio de pH 7
Tiempo de marcha (min)	3	50

Las sustancias de referencia y los agentes reticulantes se disolvieron en metanol para obtener una concentración de 50 mg/l.

El log K_{ow} , que se usa en las Fórmulas (1) y (1a), se calculó de acuerdo con la Fórmula (2):

$$\log K_{ow} = a + (b \times \log_{10} k) \quad \text{Fórmula (2)}$$

en donde:

a y b son los coeficientes de regresión lineal; y
k es el factor de capacidad.

Con el fin de realizar el cálculo mostrado en la Fórmula (2) anterior para los agentes reticulantes, fue necesario determinar los valores de a y b. Los valores de a y b fueron determinados gráficamente a partir de la representación gráfica de los conocidos valores de log K_{ow} para las sustancias de referencia y los factores de capacidad k medidos.

El factor de capacidad (k), como se usa en la Fórmula (2) anterior, se determinó de acuerdo con la Fórmula (3) siguiente (como se indica en las directrices de la OECD mencionadas anteriormente).

$$k = (t_R - t_0) / t_0 \quad \text{Fórmula (3)}$$

en donde:

t_R es el tiempo de retención de la sustancia de referencia a través de la columna para HPLC, y
 t_0 es el tiempo muerto, es decir el tiempo medio que una molécula de disolvente necesita para pasar a través de la columna para HPLC.

Los valores de los coeficientes de regresión lineales a y b para ajustes de instrumentos A y B usados en estos Ejemplos se muestran en la Tabla 3 siguiente:

Tabla 3

Ajuste del instrumento	a	b
A	1,9535	3,0476
B	1,1805	2,9273

Para los agentes reticulantes también se determinó el factor de capacidad k a partir del tiempo de retención medido y usando la Fórmula 2 se determinó el correspondiente log K_{ow} . Los resultantes valores de S_w (calculados a partir del antilog S_w , en donde log S_w se determinó de acuerdo con la Fórmula (1) o (1a)) se muestran en la columna final de la Tabla 4 siguiente:

Tabla 4

Agente reticulante	log ₁₀ K _{ow}	mp (°C)	log ₁₀ S _w	S _w (mol/l)
TCD	4,43	Líquido = 25	-3,93	0,0001
CD536	3,65	Líquido = 25	-3,15	0,0007
SR259	1,56	Líquido = 25	-1,06	0,087

La MBA tiene una solubilidad en agua de 22 g/l (0,14 mol/l) a 25°C.

5

Tabla 5

Categoría del componente	Abreviatura	Identidad
a)	AMPS	Ácido 2-acriloilamido-2-metilpropanosulfónico
b)	TCD	Diacrilato de triciclo(5.2.1.0(2,6))decanodimetanol
	CD536	Diacrilato de dioxano glicol
	MBA	N,N-metileno bis(acrilamida)
	SR259	Diacrilato de polí(etilenglicol)
c)	TEA	Trietilamina
	MIm	1-metilimidazol
	BIm	1-butilimidazol
	Epip	1-etil piperidina
d)	DMSO	Dimetil sulfóxido
	Acetona	Propanona
	IPA	Propan-2-ol
	MeOH	Metanol
	Agua	Agua
e)	HDMAP	2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona
Otro (estabilizador)	Genorad™ 16	n/a

Novatex™ 2226-14E – es un material de polipropileno/polietileno no tejido de Freudenberg Filtration Technologies.

Ejemplos 1 hasta 15 y Ejemplos Comparativos 1 y 2

10 Las composiciones Ex1 hasta Ex 15 y las composiciones comparativas CE1 y CE2 se prepararon mezclando los ingredientes, expresados como % en peso, que se muestran en las Tablas 6, 7 y 8.

15 Las resultantes composiciones se aplicaron manualmente a un soporte de aluminio usando una barra con alambre enrollado sobre él de 150 µm, a una velocidad de aproximadamente 5 m/min, seguido por la aplicación de un soporte no tejido (Novatex™ 2226-14E). El soporte no tejido se empapó completamente con la composición y subsiguientemente se niveló usando un aparato revestidor con barras de alambre enrollado de 4 micrómetros. La temperatura de las composiciones era de 20°C (temperatura ambiente) excepto cuando se indicó algo diferente.

20 Se produjo una membrana curando el soporte revestidor usando un Ligth Hammer LH6 de Fusion UV Systems acoplado con una bombilla en D que trabajaba con 100% de intensidad con una velocidad de 30 m/min (en una única pasada). El tiempo de exposición fue de 0,47 segundos.

Después de haber curado, la membrana se almacenó en una solución 0,1 M de NaCl durante por lo menos 12 horas.

Tabla 6

Cmp		Ex1	Ex2	Ex3	Ex4	Ex5	Ex6	Ex7
a)	AMPS	36,8	27,8	37,3	36,2	41,2	33,3	35,9
b)	TCD	27,1	0	0	0	0	0	0
	CD536	0	21,9	29,3	28,1	32,0	26,0	27,9
c)	Blm	22,1	0	22,3	0	0	20,0	0
	Mlm	0	11,0	0	0	0	0	0
	TEA	0	0	0	17,4	19,9	0	0
	Epip	0	0	0	0	0	0	19,6
d)	DMSO	13,0	38,5	0	0	0	0	0
	MeOH	0	0	10,4	17,7	0	20,0	16,0
	Acetona	0	0	0	0	6,1	0	0
e)	HDMAP	0,5	0,4	0,6	0,5	0,6	0,5	0,5
	Genorad	0,5	0,4	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
Relación molar c)/a)		1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00
α (%)		90,2	89,8	92,1	90,7	89,2	90,0	90,1
ER (ohm.cm ²)		3,4	3,3	3,6	3,8	3,5	3,9	4,7

Tabla 7

Cmp		Ex8	Ex9	Ex10	Ex11	Ex12	Ex13	Ex14
a)	AMPS	44,5	44,5	44,5	38,8	40,6	38,8	40,6
b)	MBA	16,0	16,0	16,0	0	0	0	0
	SR259	8,3	0	0	0	0	0	0
	TCD	0	8,3	0	0	0	0	0
	CD536	0	0	8,3	30,2	31,5	30,2	31,5
c)	Mlm	17,7	17,7	17,7	0	0	0	0
	TEA	0	0	0	18,7	15,1	18,7	15,1
d)	Agua	12,5	12,5	0	0	0	0	0
	MeOH	0	0	12,5	11,6	12,1	0	0
	Acetona	0	0	0	0	0	11,6	12,1
e)	HDMAP	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
	Genorad	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
Viscosidad (mPa.s)		-	-	-	213	-	387	-
Relación molar c)/a)		1,00	1,00	1,00	0,99	0,76	0,99	0,76
α (%)		90,4	91,3	89,2	92,3	93,5	93,4	93,5
ER (ohm.cm ²)		5,8	5,3	5,6	4,7	5,7	5,2	5,3

La composición de Ex8, Ex9 y Ex10 se disolvió a una temperatura de 90°C y se revistió a una temperatura de 65°C

Tabla 8

C		Ex15	CE1	CE2
a)	AMPS	37,5	37,5	43,2
b)	MBA	0	0	16,3
	SR259	0	0	0
	TCD	28,1	28,1	0
c)	Blm	22,5	0	0
d)	Agua	0	0	15,2
	MeOH	11,2	33,7	0
	IPA	0	0	15,7
e)	HDMAP	0,6	0,6	0,5
	Genorad	0,1	0,1	0,5
	LiOH.H ₂ O	0	0	8,6
Viscosidad (mPa.s)		371	>10 ⁵	-
Relación molar c)/a)		1,00	0	0
	α (%)	89,7	-	93,2
	ER (ohm.cm ²)	3,8	-	3,6

- 5 Cmp es una abreviatura de "componente", Ex es una abreviatura de "Ejemplo" y CE es una abreviatura de "Ejemplo Comparativo".

La viscosidad de la composición de CE1 era demasiado alta para conseguir una capa de revestimiento exenta de defectos (no se podría producir la membrana).

La CE2 requirió el uso de LiOH,H₂O para obtener una composición homogénea que no es preferida

- 10 Una membrana producida con SR259 como el único agente de reticulación mostró buenas propiedades iniciales pero era menos estable a pH4 y pH8 que unas membranas que comprendían un agente de reticulación que tenía una solubilidad en agua de menos que 0,03 mol/l.

Se midieron los valores de α (%) y de ER de una membrana de referencia (CMX de Astom, Japón) y se encontró que eran de 95,3% y 4,1 ohm.cm².

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende:
 - a) de 5 a 65 % en peso de un compuesto curable que comprende un grupo etilénicamente insaturado y por lo menos un grupo aniónico;
 - 5 b) de 2,5 a 70 % en peso de un agente reticulante que comprende por lo menos dos grupos acrílicos,
 - c) una amina terciaria; y
 - d) de 0 a 45 % en peso de un disolvente inerte,
 en donde la relación molar del componente c) a a) es por lo menos de 0,7.
- 10 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación precedente en donde el agente de reticulación tiene un punto de fusión situado por debajo de 80°C, cuando se mide a la presión atmosférica.
3. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en donde el grupo aniónico se selecciona entre grupos sulfuro, carboxi y fosfato.
- 15 4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en donde el grupo aniónico es un grupo sulfuro.
5. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en donde dicho agente reticulante tiene una solubilidad en agua de menos que 0,03 mol/l, cuando se mide a 25°C.
6. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en donde la relación ponderal del componente b) al componente a) es >0,3.
- 20 7. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en donde dicha amina terciaria se selecciona entre tri(alquilo de C₁₋₁₂)aminas y aminas N-(alquilo de C₁₋₁₂) heterocíclicas.
8. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en donde dicho compuesto curable tiene un P.M. de menos que 1.000 Dalton.
- 25 9. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en donde dicho agente reticulante tiene un P.M. de menos que 1.000 Dalton.
10. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en donde dicha amina terciaria tiene un P.M. de menos que 400 Dalton.
11. Un procedimiento para producir una membrana que comprende las siguientes etapas:
 - a) aplicar una composición curable a un soporte, y
 - 30 b) curar la composición para formar una membrana;
 en donde la composición es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 10.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el curado se realiza irradiando la composición durante menos que 30 segundos.
- 35 13. Una membrana intercambiadora de cationes obtenida por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12.
14. Uso de una membrana de acuerdo con la reivindicación 13 para la separación o purificación de líquidos, vapores o gases o para la generación de energía.
- 40 15. Una unidad de electrodiálisis o de electrodiálisis inversa, un dispositivo condensador eléctrico con flujo a su través, un módulo de electrodesionización, un módulo de electrodesionización continua, una celda de combustible, un aparato de diálisis por difusión, o un módulo de destilación con membranas o un conjunto de electrodos u membranas que comprende una o más membrana(s) de acuerdo con la reivindicación 13.