

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 144**

51 Int. Cl.:

**B01D 71/28** (2006.01)  
**B01D 69/10** (2006.01)  
**B01D 69/12** (2006.01)  
**B01J 41/14** (2006.01)  
**B01J 47/12** (2007.01)  
**C08F 2/50** (2006.01)  
**C08J 5/22** (2006.01)  
**C08F 12/28** (2006.01)  
**C08F 12/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2015 PCT/JP2015/058382**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15146809**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2015 E 15768254 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 3124107**

54 Título: **Película polimérica funcional y método para su producción**

30 Prioridad:

**25.03.2014 JP 2014062799**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.06.2018**

73 Titular/es:

**FUJI-FILM CORPORATION (100.0%)  
26-30, Nishiazabu 2-chome  
Minato-kuTokyo 106-8620, JP**

72 Inventor/es:

**INOUE, KAZUOMI;  
KODAMA, KEISUKE y  
INOMATA, SOTARO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 671 144 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

Película polimérica funcional y método para su producción

### 5 Antecedentes de la invención

#### 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a una membrana polimérica funcional y a un método de producción de la misma.

10

#### 2. Descripción de la técnica relacionada

Con respecto a una membrana polimérica funcional que tiene varias funciones, se proporcionan una membrana de intercambio iónico, una membrana de ósmosis inversa, una membrana de ósmosis directa o una membrana de separación de gases.

15

Por ejemplo, una membrana de intercambio iónico se ha utilizado para electrodesionización (EDI), electrodesionización continua (CEDI), electrodiálisis (ED), electrodiálisis reversible (EDR) y similares.

20

Se han proporcionado ejemplos de producción de varias membranas de intercambio iónico. Además, en la producción de membranas de intercambio iónico, también se ha propuesto el uso de un agente de transferencia de cadena para mejorar las propiedades de formación de membrana. Por ejemplo, el documento JP2006-206633A divulga un método de producción de una membrana de intercambio iónico compuesta por un monómero de estireno usando 2,4-difenil-4-metil-1-penteno como un agente de transferencia de cadena. Además, el documento JP2006-83342A divulga un método de producción de una membrana de intercambio catiónico compuesta por un monómero de perfluorocarburo/un copolímero de perfluoroolefina que tiene un grupo sulfo usando un hidrocarburo saturado como un agente de transferencia de cadena.

25

#### Sumario de la invención

30

Las propiedades de formación de membrana se mejoran usando 2,4-difenil-4-metil-1-penteno y un hidrocarburo saturado como un agente de transferencia de cadena para la reacción de curado por polimerización. Sin embargo, en particular, en el caso de usar el monómero basado en estireno, se requiere un largo periodo de tiempo para el curado por polimerización, y se necesitan mejoras en la producción en gran cantidad.

35

Además, en las membranas de intercambio iónico convencionales, la resistencia eléctrica de la membrana se incrementa cuando se reduce el coeficiente de permeabilidad al agua. Por otro lado, cuanto menor es la resistencia eléctrica de la membrana, mayor es el coeficiente de permeabilidad al agua. Por lo tanto, para mejorar adicionalmente el rendimiento de la membrana polimérica funcional, es importante reducir el coeficiente de permeabilidad al agua y también reducir la resistencia eléctrica de la membrana. Sin embargo, el grado de dificultad técnica se eleva. Por lo tanto, los presentes inventores han realizado una investigación sobre la posibilidad de considerar el coeficiente de permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana como un conjunto y generalmente disminuir el equilibrio de estas. En otras palabras, los inventores han considerado reducir el producto del coeficiente de permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana. Por medio de esto, se puede esperar que haya una reducción en la energía requerida para la electrodiálisis.

40

Por consiguiente, un objetivo de la invención es desarrollar medios para reducir la resistencia eléctrica de la membrana y el coeficiente de permeabilidad al agua como un conjunto, de esta manera proporcionando una membrana polimérica funcional que tiene un excelente rendimiento como membrana de intercambio iónico; y un método de producción de la misma. Además, otro objetivo de la invención es proporcionar un método de producción de una membrana polimérica funcional que sea apropiada para la producción en gran cantidad acortando el tiempo de curado por polimerización.

50

Los presentes inventores han investigado varios tipos de membrana de intercambio iónico basada en estireno para reducir el producto del coeficiente de permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana. En particular, un caso en el que el sitio funcional del agente de transferencia de cadena en el que al menos dos lugares se examinó adicionalmente como una clave. Como resultado, descubrieron que un agente de transferencia de cadena en el que un grupo funcional es un grupo mercapto puede ser un medio que puede reducir el producto del coeficiente de permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana y puede ser eficaz para conseguir los objetivos de la invención. Además, descubrieron que el tiempo requerido para el curado por polimerización se puede acortar y las mejoras necesitadas para la producción en gran cantidad se puede lograr mediante el curado por polimerización de una composición que contiene el agente de transferencia de cadena en el que un grupo funcional es un grupo mercapto en condiciones de polimerización particulares. La invención se ha realizado basándose en estos hallazgos.

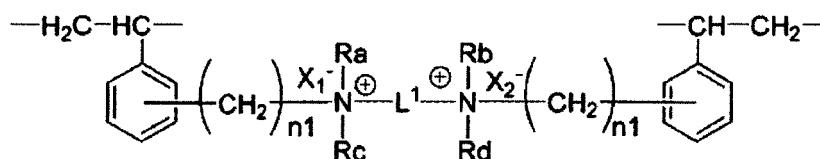
60

65 Es decir, los objetivos de la invención se logran por los siguientes medios.

<1> Una membrana polimérica funcional que comprende: una estructura representada por la siguiente Fórmula (1) y una estructura representada por la siguiente Fórmula (2), en la que una capacidad de intercambio iónico es 2,0 meq/g a 7,0 meq/g.

5 **-S-LL<sup>1</sup>-LL-LL<sup>2</sup>-S-** Fórmula (1)

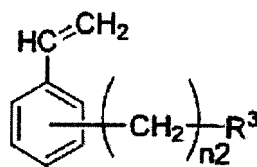
En la Fórmula (1), LL representa un enlace sencillo o un grupo alquileo que puede tener un sustituyente, -O-, -S-, -NR<sup>Z</sup>-, o un grupo enlazador obtenido combinándolos, y LL<sup>1</sup> y LL<sup>2</sup> cada uno representa independientemente - (CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), o -(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>),C(=O)O- (en donde el átomo enlazado a LL es un átomo de oxígeno), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, l representa 1 o 2, y R<sup>Z</sup> representa un átomo de hidrógeno o un sustituyente, sin embargo, en un caso en el que los átomos terminales de un sustituyente en LL y un sustituyente de R<sup>Z</sup> son un átomo de azufre, LL es el átomo de azufre que tiene un enlace para ser incorporado en la cadena polimérica.



15 **Fórmula (2)**

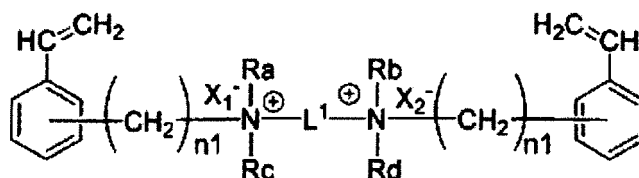
En la Fórmula (2), L<sup>1</sup> representa un grupo alquileo o un grupo alquenileno, Ra, Rb, Rc y Rd cada uno independientemente representa un grupo alquilo o un grupo arilo, Ra y Rb, o/y Rc y Rd se pueden enlazar entre sí para formar un anillo, n1 representa un número entero de 1 a 10, y X<sub>1</sub><sup>-</sup> y X<sub>2</sub><sup>-</sup> cada uno representa independientemente un anión orgánico o inorgánico. <2> La membrana polimérica funcional de acuerdo con <1>, en la que el contenido de la sección de la estructura representada por la Fórmula (1) es 0,01 partes en masa a 10 partes en masa con respecto a un total de 100 partes en masa de la membrana polimérica funcional.

<3> La membrana polimérica funcional de acuerdo con <1> o <2> obtenida por la reacción de curado por polimerización de una composición que contiene un (A) monómero basado en estireno representado por la siguiente Fórmula (HSM), un (B) agente de reticulación representado por la siguiente Fórmula (CL), y un (C) agente de transferencia de cadena representado por la siguiente Fórmula (3).



**Fórmula (HSM)**

En la Fórmula (HSM), R<sup>3</sup> representa un átomo de halógeno o -N+(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>)(X<sub>3</sub><sup>-</sup>), y n2 representa un número entero de 1 a 10, donde R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> cada uno representa independientemente un grupo alquilo o grupo arilo lineal o ramificado, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, o R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, y R<sup>6</sup> se pueden enlazar entre sí para formar un anillo hetero alifático, y X<sub>3</sub><sup>-</sup> representa un anión orgánico o inorgánico.



**Fórmula (CL)**

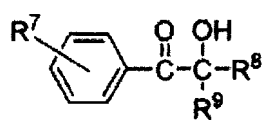
En la Fórmula (CL), L<sup>1</sup> representa un grupo alquileo o un grupo alquenileno, Ra, Rb, Rc y Rd cada uno independientemente representa un grupo alquilo o un grupo arilo, Ra y Rb, o/y Rc y Rd se pueden enlazar entre sí para formar un anillo, n1 representa un número entero de 1 a 10, y X<sub>1</sub><sup>-</sup> y X<sub>2</sub><sup>-</sup> cada uno representa independientemente un anión orgánico o inorgánico.

45 **H-S-LL<sup>1</sup>-LL<sup>a</sup>-LL<sup>2</sup>-S-H** Fórmula (3)

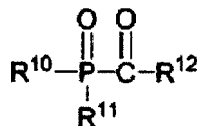
En la Fórmula (3), LL<sup>a</sup> representa un enlace sencillo o un grupo alquileo que puede tener un sustituyente, -O-, -S-, -NR<sup>Za</sup>-, o un grupo enlazador obtenido combinándolos, LL<sup>1</sup> y LL<sup>2</sup> cada uno representa independientemente -

(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), o -(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)<sub>n</sub>-C(=O)O- (en el que el átomo unido a LL<sup>a</sup> es un átomo de oxígeno), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, l representa 1 o 2, R<sup>Za</sup> representa un átomo de hidrógeno o un sustituyente, sin embargo, en un caso en el que los átomos terminales de un sustituyente en LL<sup>a</sup> y un sustituyente de R<sup>Za</sup> son un átomo de azufre, LL<sup>a</sup> es SH.

5 <4> La membrana polimérica funcional de acuerdo con <3>, en la que la composición contiene además un (D) iniciador de polimerización representado por la siguiente Fórmula (PI-1) o (PI-2);



Fórmula (PI-1)



Fórmula (PI-2)

10 En la Fórmula (PI-1), R<sup>7</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi o un grupo arilo, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi, o un grupo arilo, y R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se pueden enlazar entre sí para formar un anillo.

En la Fórmula (PI-2), R<sup>10</sup> representa un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilo o un grupo arilo, R<sup>11</sup> representa un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilo, un grupo arilo, o un grupo acilo, y R<sup>12</sup> representa un grupo alquilo o un grupo arilo.

15 <5> La membrana polimérica funcional de acuerdo con <3> o <4>, en la que el contenido del (A) monómero a base de estireno representado por la Fórmula (HSM) es 1 parte en masa a 85 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total de la composición.

20 <6> La membrana polimérica funcional de acuerdo con cualquiera de <3> a <5>, en la que el contenido del (B) agente de reticulación representado por la Fórmula (CL) es 10 partes en masa a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total de la composición.

<7> La membrana polimérica funcional de acuerdo con cualquiera de <3> a <6>, en la que el contenido del (C) agente de transferencia de cadena representado por la Fórmula (3) es 0,01 partes en masa a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total de la composición.

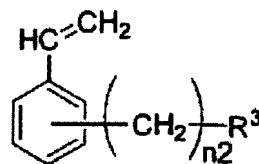
25 <8> La membrana polimérica funcional de acuerdo con cualquiera de <3> a <7>, en la que la composición contiene un (F) disolvente.

<9> La membrana polimérica funcional de acuerdo con <8>, en la que el (F) disolvente es agua o un disolvente soluble en agua.

30 <10> La membrana polimérica funcional de acuerdo con cualquiera de <1> a <9>, que comprende además tela tejida sintética, tela no tejida sintética, una película tipo esponja, o un soporte tipo película que tiene orificios pasantes finos.

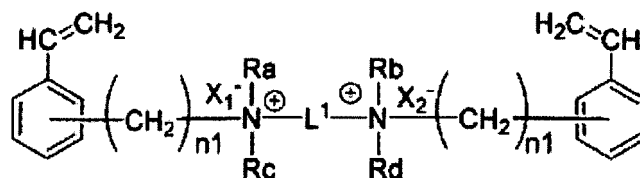
<11> La membrana polimérica funcional de acuerdo con cualquiera de <3> a <10>, en la que la reacción de curado por polimerización se realiza por calentamiento y/o irradiación de rayos de energía.

35 <12> Un método de producción de una membrana polimérica funcional que comprende: realizar una reacción de curado por polimerización de una composición que contiene el (A) monómero a base de estireno representado por la siguiente Fórmula (HSM), el (B) agente de reticulación representado por la siguiente Fórmula (CL) y el (C) agente de transferencia de cadena representado por la siguiente Fórmula (3), en la que la capacidad de intercambio iónico de la membrana polimérica funcional es 2,0 meq/g a 7,0 meq/g.



Fórmula (HSM)

40 En la Fórmula (HSM), R<sup>3</sup> representa un átomo de halógeno o -N+(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>)(X<sub>3</sub>), y n<sub>2</sub> representa un número entero de 1 a 10, donde R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> cada uno representa independientemente un grupo alquilo o grupo arilo lineal o ramificado, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, o R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, y R<sup>6</sup> se pueden enlazar entre sí para formar un anillo hetero alifático, y X<sub>3</sub><sup>-</sup> representa un anión orgánico o inorgánico.



### Fórmula (CL)

5 En la Fórmula (CL),  $L^1$  representa un grupo alquileo o un grupo alqueniilo, Ra, Rb, Rc y Rd cada uno independientemente representa un grupo alquilo o un grupo arilo, Ra y Rb, o/y Rc y Rd se pueden enlazar entre sí para formar un anillo, n1 representa un número entero de 1 a 10, y  $X_1^-$  y  $X_2^-$  cada uno representa independientemente un anión orgánico o inorgánico.

### H-S-LL<sup>1</sup>LL<sup>a</sup>-LL<sup>2</sup>-S-H Fórmula (3)

10 En la Fórmula (3), LL<sup>a</sup> representa un enlace sencillo o un grupo alquileo que puede tener un sustituyente, -O-, -S-, -NR<sup>Za</sup>-, o un grupo enlazador obtenido combinándolos, LL<sup>1</sup> y LL<sup>2</sup> cada uno representa independientemente  $-(CR^1R^2)_i-$  o  $-(CR^1R^2)_i-C(=O)O-$  (en el que el átomo enlazado a LL<sup>a</sup> es un átomo de oxígeno), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, l representa 1 o 2, R<sup>Za</sup> representa un átomo de hidrógeno o un sustituyente, sin embargo, en un caso en el que los átomos terminales de un sustituyente en LL<sup>a</sup> y un sustituyente de R<sup>Za</sup> son un átomo de azufre, LL<sup>a</sup> es SH.

De acuerdo con la presente memoria descriptiva, la expresión "(un valor) a (un valor)" se usa para hacer referencia a que los valores mostrados antes y después de "a" están incluidos como el límite inferior y el límite superior.

20 Además, en cada una de las fórmulas, a menos que se indique particularmente otra cosa, en un caso en el que haya diversos grupos representados por el mismo símbolo de referencia, estos pueden ser idénticos o diferentes unos de otros. De manera similar, en un caso en el que haya repeticiones de diversas estructuras parciales, esto pretende hacer referencia a que ambas de estas repeticiones son repeticiones idénticas, y que estas repeticiones son mezclas de diferentes repeticiones dentro de un intervalo definido.

25 Cada grupo según se define en cada una de las fórmulas, a menos que se indique particularmente otra cosa, puede tener además un sustituyente, por ejemplo, en el caso de un grupo alquilo o un grupo arilo, esto pretende hacer referencia a que el grupo alquilo puede tener un sustituyente y el grupo arilo puede tener un sustituyente.

30 Además, con respecto a los isómeros geométricos, que representan estilos de sustitución de dobles enlaces en cada una de las fórmulas, incluso si solo se describe un isómero por conveniencia de indicación, a menos que se indique particularmente otra cosa, los isómeros pueden ser una forma E o forma Z, o pueden ser una mezcla de los mismos.

35 Además, cuando se usa el término "compuesto" junto con otras palabras en la presente memoria descriptiva, o cuando se indican compuestos específicos por su nombre o fórmula, si una estructura parcial dissociable está presente en su fórmula química, un compuesto se refiere a que incluye sus sales e iones, además del compuesto mismo. Además, cuando el término "grupo" se usa junto con otras palabras con respecto a un sustituyente en la presente memoria descriptiva, o cuando se indica un compuesto específico por su nombre, esto hace referencia a que el grupo o compuesto puede tener un sustituyente.

40 De acuerdo con la invención, se ha desarrollado un medio capaz de reducir el coeficiente de permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de una membrana como un conjunto, y como resultado, la energía requerida para la electrodiálisis o similar puede ser reducida. Cuando se usa este medio, se pueden proporcionar una membrana polimérica funcional que tiene un rendimiento excelente como membrana de intercambio iónico, y un método de producción de la membrana polimérica funcional. Además, el tiempo de curado por polimerización puede ser acortado, y se puede proporcionar el método de producción de la membrana polimérica funcional apropiado para una producción en gran cantidad.

50 Las características y ventajas descritas anteriormente así como otras características y ventajas de la invención se divulgarán adicionalmente a partir de las descripciones proporcionadas a continuación, haciendo referencia apropiada a los dibujos adjuntos.

### Breve descripción de los dibujos

55 Fig. 1 es un diagrama esquemático que ilustra los canales de flujo de un aparato para medir el coeficiente de permeabilidad al agua de una membrana.

### DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

60 <<Membrana polimérica funcional>>

65 La membrana polimérica funcional (en la presente memoria descriptiva, una membrana polimérica funcional se denomina simplemente "una membrana") de la invención puede usarse para realizar el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la ósmosis directa, la separación de gases y similares. En lo sucesivo en el presente documento, las realizaciones preferidas de la invención se explicarán tomando como ejemplo un caso en el que la membrana polimérica funcional tiene una función como una membrana de intercambio aniónico.

<Capacidad de intercambio iónico>

5 En el caso en el que la membrana polimérica funcional de la invención tiene una membrana o un soporte, la capacidad de intercambio iónico es 2,0 meq/g a 7,0 meq/g basado en la masa seca total de cualquier material de refuerzo poroso tal como una membrana y un soporte poroso. En el presente caso, el meq es miliequivalente.

La capacidad de intercambio iónico en la invención es preferentemente 2,2 meq/g a 7,0 meq/g, más preferentemente 2,5 meq/g a 7,0 meq/g, e incluso más preferentemente 3,0 meq/g a 7,0 meq/g.

10 <Producto de coeficiente de permeabilidad al agua y resistencia eléctrica de la membrana>

Es preferible que el coeficiente de permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana sean ambos inferiores.

15 En la presente invención, ni el coeficiente de permeabilidad al agua ni la resistencia eléctrica de la membrana son tratados individualmente, y se logra un equilibrio entre la disminución del coeficiente de permeabilidad al agua y la disminución en la resistencia eléctrica de la membrana, como medio práctico. Por lo tanto, una comparación del valor del producto del coeficiente de permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana es eficaz como criterio de evaluación.

20 Es preferible que el valor del producto del coeficiente de permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana  $[(\Omega \cdot \text{cm}^2) \cdot (\text{ml}/\text{m}^2/\text{Pa}/\text{hr})]$  sea inferior. En la invención, el valor es preferentemente  $5,5 \times 10^{-5}$  o menor, más preferentemente  $5,1 \times 10^{-5}$  o menor, y particularmente preferentemente  $5,0 \times 10^{-5}$  o menor. Además, el límite inferior no está particularmente limitado, pero  $1 \times 10^{-5}$  o más es práctico.

25 En la invención, puesto que el valor del producto del coeficiente de permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana se reducen usando el agente de transferencia de cadena representado por la Fórmula (3) de la invención, incluso si se usan los mismos agentes reticulantes, es eficaz un medio para reducir el valor del producto del coeficiente de permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana.

30 Además, el coeficiente de permeabilidad al agua se puede medir por un método que se ha llevado a cabo en los Ejemplos.

35 La resistencia eléctrica de la membrana se puede medir mediante, por ejemplo, el método descrito en Membrane Science, 319, 217-218 (2008), redactado por NAKAGAKI, Masayuki, Maku-gaku Jikken-ho (Membranology Experimental Methods), págs. 193-195 (1984).

<Permeabilidad selectiva>

40 La permeabilidad selectiva para aniones tales como  $\text{Cl}^-$  de la membrana polimérica funcional (membrana de intercambio aniónico) de la invención es preferentemente más de 0,90, más preferentemente más de 0,93, e incluso más preferentemente más de 0,95, y es particularmente preferente que el valor de la permeabilidad selectiva sea cercano al valor teórico de 1,0.

45 <Relación de hinchamiento>

50 La relación de hinchamiento (tasa de cambio dimensional causado por el hinchamiento) de la membrana polimérica funcional de la invención en agua es preferentemente menor del 30 %, más preferentemente menor del 15 %, y particularmente preferentemente menor del 8 %. La relación de hinchamiento se puede controlar seleccionando las condiciones de curado por polimerización en la etapa de curado por polimerización.

<Método de medición de la permeabilidad selectiva y relación de hinchamiento en agua>

55 El % de permeabilidad selectiva y la relación de hinchamiento en agua se puede medir mediante, por ejemplo, el método descrito en Membrane Science, 319, 217-218 (2008), redactado por NAKAGAKI, Masayuki, Maku-gaku Jikken-ho (Membranology Experimental Methods), págs. 193-195 (1984) similar a la resistencia eléctrica de la película.

<Espesor de la membrana>

60 Es preferible que la membrana polimérica funcional de la invención sea una membrana de intercambio aniónico.

En el caso de tener un soporte, el espesor de la membrana de la invención con el soporte es preferentemente 30  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 40  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , y de manera particularmente preferente de 50  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ .

65 En el presente caso, el espesor de la membrana de la invención es específicamente el espesor de la membrana de

una membrana polimérica funcional que ha sido almacenada durante al menos 12 horas en una solución de NaCl 0,1 M, tal y como se implementa en los Ejemplos.

<Peso molecular promedio en masa>

5 El peso molecular promedio en masa del polímero que constituye la membrana polimérica funcional de la invención es cientos de miles o más porque se han formado reticulaciones tridimensionales y el peso molecular promedio en masa no se puede medir sustancialmente. En general, el peso molecular promedio en masa del polímero se considera que es infinito.

10 <Estructura de membrana polimérica funcional>

La membrana polimérica funcional de la invención tiene al menos una estructura representada por la siguiente Fórmula (1) y una estructura representada por la siguiente Fórmula (2).

15 En primer lugar, se describirá una estructura representada por la Fórmula (1).

**-S-LL<sup>1</sup>-LL-LL<sup>2</sup>-S-      Fórmula (1)**

20 En la Fórmula (1), LL representa un enlace sencillo o un grupo alquileo que puede tener un sustituyente, -O-, -S-, -NR<sup>Z</sup>-, o un grupo enlazador obtenido combinándolos, LL<sup>1</sup> y LL<sup>2</sup> cada uno representa independientemente -(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)<sub>r</sub> o -(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)<sub>i</sub>-C(=O)O- (en el que el átomo unido a LL es un átomo de oxígeno), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, I representa 1 o 2, R<sup>Z</sup> representa un átomo de hidrógeno o un sustituyente, sin embargo, en un caso en el que los átomos terminales de un sustituyente en LL y un sustituyente de R<sup>Z</sup> son un átomo de azufre, LL es el átomo de azufre que tiene un enlace para ser incorporado en la cadena polimérica que constituye la membrana polimérica funcional.

30 El grupo alquileo para LL puede tener preferentemente 1 a 12 átomos de carbono y más preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen metileno, etileno, propileno, isopropileno, tetrametileno, hexametileno, octametileno, decametileno y dodecametileno.

35 El sustituyente para R<sup>Z</sup> puede ser un sustituyente monovalente o puede ser un sustituyente polivalente. Sin embargo, en el caso de un sustituyente polivalente, el terminal (un átomo que tiene un enlace distinto del enlace enlazado al átomo de nitrógeno) del sustituyente es un átomo de azufre, es decir, -S-. Como sustituyente monovalente, un grupo alquilo y un grupo arilo son preferidos y como sustituyente polivalente, se prefiere un sustituyente divalente. Como sustituyente divalente, se prefieren -alquileo-S- y -arileno-S-, -alquileo-S- es más preferido, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S- y -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S- son incluso más preferidos, y -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S- es particularmente preferido.

40 El sustituyente para R<sup>Z</sup> tiene preferentemente 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 10 átomos de carbono e incluso más preferentemente 1 a 6 átomos de carbono.

45 Como grupo enlazador en el que un grupo alquileo que puede tener un sustituyente, -O-, -S-, -NR<sup>Z</sup>- se combinan, para LL, alquileo-O-alquileo, alquileo-S-alquileo, y -alquileo-NR<sup>Z</sup>-alquileo se ejemplifican y como estos alquileo, etileno y propileno son preferidos y etileno es más preferido.

50 Ejemplos del sustituyente que el alquileo puede tener incluyen el Grupo Sustituyente α que se describirá a continuación, entre otros, un grupo alquilo y un grupo hidroxí están ejemplificados. En el presente caso, un sustituyente puede ser un sustituyente polivalente, y ejemplos preferidos del mismo incluyen -CH<sub>2</sub>C(=O)O-(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)<sub>i</sub>-X y -CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>C[CH<sub>2</sub>C(=O)O-(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)<sub>i</sub>-X]<sub>3</sub>. En el presente caso, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, e I tienen los mismos significados que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, e I en LL<sup>1</sup> y LL<sup>2</sup>, y los intervalos preferidos de los mismos se prefieren también. X representa un átomo de hidrógeno, SH, o S-.

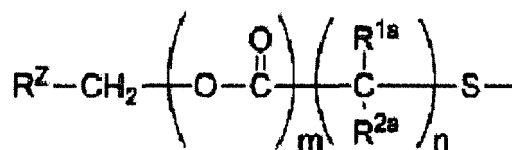
55 1 para LL<sup>1</sup> y LL<sup>2</sup> representa 1 o 2, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o grupo alquilo. En el presente caso, el grupo alquilo puede tener preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, incluso más preferentemente 1 o 2 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 1 átomo de carbono.

60 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son particularmente preferentemente un átomo de hidrógeno o metilo, y un átomo de hidrógeno es el más preferido.

I representa 1 o 2, y es preferentemente 2.

Una estructura representada por la Fórmula (1) es preferentemente una estructura representada por la siguiente Fórmula (1A).

65



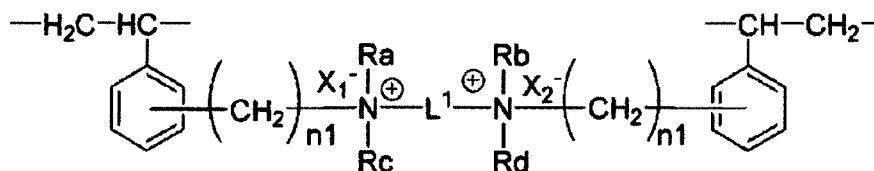
Fórmula (1A)

En la Fórmula (1A),  $\text{R}^Z$  representa  $-\text{S}-$  o  $-\text{CR}^{3a}\text{R}^{4a}\text{R}^{5a}$ . \* representa un átomo de carbono enlazado al átomo de carbono de metileno, y  $\text{R}^{3a}$ ,  $\text{R}^{4a}$  y  $\text{R}^{5a}$  cada uno representa independientemente un grupo alquilo no sustituido,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})_m(\text{CR}^{1a}\text{R}^{2a})_n\text{S}-$ , o  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}[\text{CH}_2(\text{OC}(\text{O})_m(\text{CR}^{1a}\text{R}^{2a})_n\text{S})_3]$ . \*\* representa un átomo de carbono enlazado al \*C. Sin embargo, cuando  $\text{R}^Z$  no es  $-\text{S}-$ , no todos de  $\text{R}^{3a}$  a  $\text{R}^{5a}$  es un grupo alquilo no sustituido o  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .  $\text{R}^{1a}$  y  $\text{R}^{2a}$  cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo hidroxilo. Sin embargo, en el caso en el que n es 2 o más,  $\text{R}^{1a}$  y  $\text{R}^{2a}$  en el átomo de carbono enlazado al átomo de azufre son un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, m representa 0 o 1, y n representa un número entero de 1 a 12.

El grupo alquilo para  $\text{R}^{1a}$  y  $\text{R}^{2a}$  tiene los mismos significados que el grupo alquilo en la Fórmula (1), y sus intervalos preferidos son también los mismos, pero se prefiere particularmente etilo,

n es preferentemente 2 a 6, y es particularmente preferentemente 4.

A continuación, se describirá una estructura representada por la Fórmula (2).



Fórmula (2)

En la Fórmula (2),  $\text{L}^1$  representa un grupo alquileo o un grupo alquenileo, Ra, Rb, Rc y Rd cada uno independientemente representa un grupo alquilo o un grupo arilo, Ra y Rb, o/y Rc y Rd se pueden enlazar entre sí para formar un anillo, n1 representa un número entero de 1 a 10, y  $\text{X}_1^-$  y  $\text{X}_2^-$  cada uno representa independientemente un anión orgánico o inorgánico.

El grupo alquileo para  $\text{L}^1$  preferentemente tiene 2 o 3 átomos de carbono y ejemplos del mismo incluyen preferentemente etileno y propileno. El grupo alquileo puede tener un sustituyente, y ejemplos del sustituyente incluyen cualquiera de los sustituyentes seleccionados del Grupo Sustituyente  $\alpha$  que se describirá posteriormente.

El grupo alquenileo para  $\text{L}^1$  tiene preferentemente 2 o 3 átomos de carbono, más preferentemente 2 átomos de carbono, y particularmente preferentemente un grupo etenileno.

El grupo alquilo para Ra, Rb, Rc y Rd preferentemente tiene 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, e incluso más preferentemente 1 o 2 átomos de carbono. Ejemplos del grupo alquilo incluyen metilo, etilo, isopropilo, n-butilo y 2-etilhexilo. El grupo alquilo puede tener un sustituyente, y ejemplos del sustituyente incluyen cualquiera de los sustituyentes seleccionados del Grupo Sustituyente  $\alpha$  que se describirá posteriormente.

El grupo arilo para Ra, Rb, Rc y Rd tiene preferentemente 6 a 12 átomos de carbono, más preferentemente 6 a 10 átomos de carbono, e incluso preferentemente 6 a 8 átomos de carbono. El grupo arilo puede tener un sustituyente, y ejemplos del sustituyente incluyen cualquiera de los sustituyentes seleccionados del Grupo Sustituyente  $\alpha$  que se describirá posteriormente. El grupo arilo es preferentemente un grupo fenilo.

Entre estos, Ra, Rb, Rc y Rd son preferentemente un grupo alquilo, y es particularmente preferentemente metilo.

Ra y Rb y/o Rc y Rd se pueden enlazar respectivamente entre sí para formar un anillo.

Ra y Rb se enlazan preferentemente entre sí para formar un anillo de piperazina o un anillo de dihidropiradina con  $\text{L}^1$ , o adicionalmente a Ra y Rb, Rc y Rd se enlazan particularmente preferentemente entre sí para formar un anillo de trietilenodiamina (anillo 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano) con  $\text{L}^1$ . Además, el anillo formado puede tener un sustituyente y ejemplos de sustituyentes incluyen cualquiera de los sustituyentes seleccionados del Grupo Sustituyente  $\alpha$  que se describirá posteriormente. Entre estos, el grupo alquilo es preferido.



n1 es preferentemente 1 o 2, y es particularmente preferentemente 1.

X<sub>1</sub><sup>-</sup> y X<sub>2</sub><sup>-</sup> representan un anión orgánico o inorgánico, y un anión orgánico es preferido.

5 Ejemplos del anión orgánico incluyen un anión de ácido alquilsulfónico, un anión de ácido arilsulfónico, y un anión de ácido alquil o arilcarboxílico, y ejemplos del mismo incluyen un anión de ácido metanosulfónico, un anión de ácido bencenosulfónico, un anión de ácido toluenosulfónico y un anión de ácido acético.

10 Ejemplos del anión inorgánico incluyen un anión de halógeno, un dianión de ácido sulfúrico, y un anión de ácido fosfórico, y un anión de halógeno es preferido. Entre los aniones de halógenos, un anión cloruro y un anión bromuro son preferidos, y un anión cloruro es particularmente preferido.

<Contenido de estructura específica>

15 En la invención, el contenido de la sección de estructura representada por la Fórmula (1) es preferentemente 0,01 partes en masa a 10 partes en masa, más preferentemente 0,05 partes en masa a 10 partes en masa, incluso más preferentemente 0,05 partes en masa a 5 partes en masa, y particularmente preferentemente 0,2 partes en masa a 3 partes en masa con respecto a las 100 partes en masa totales de la membrana polimérica funcional.

20 Además, en la invención, el contenido de la sección de estructura representada por la Fórmula (2) es preferentemente 10 partes en masa a 100 partes en masa, más preferentemente 15 partes en masa a 90 partes en masa, y particularmente preferentemente 20 partes en masa a 80 partes en masa con respecto a las 100 partes en masa totales de la membrana polimérica funcional.

25 En el presente caso, se explicará el Grupo Sustituyente α

El Grupo Sustituyente α es un grupo de sustituyentes compuesto por los siguientes sustituyentes.

(Grupo Sustituyente α)

30 Como el Grupo Sustituyente α, un grupo alquilo (preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-decilo, y n-hexadecilo), un grupo alquilo (preferably a grupo cicloalquilo que tiene 3 a 30 átomos de carbono, más  
35 preferentemente 3 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 3 a 10 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen ciclopropilo, ciclopentilo y ciclohexilo), un grupo alqueno (preferentemente un grupo alqueno que tiene 2 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 2 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen vinilo, alilo, 2-butenilo y 3-pentenilo), un grupo alquino (preferentemente un grupo alquino que tiene 2 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 2 a  
40 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen propargilo y 3-pentinilo), un grupo arilo (preferentemente un grupo arilo que tiene 6 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 6 a 20 átomos de carbono y particularmente preferentemente 6 a 12 átomos de carbono y ejemplos del mismo incluyen fenilo, p-metilfenilo, naftilo y antranilo), un grupo amino (que incluye un grupo amino, un grupo alquilamino y un grupo arilamino; el grupo amino es preferentemente un grupo amino que tiene 0 a 30 átomos de  
45 carbono, más preferentemente 0 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 0 a 10 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen amino, metilamino, dimetilamino, dietilamino, dibencilamino, difenilamino y ditolilamino), un grupo alcoxi (preferentemente un grupo alcoxi que tiene 1 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen metoxi, etoxi, butoxi y 2-etilhexiloxi), un grupo ariloxi (preferentemente un grupo ariloxi que tiene 6 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 6 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 6 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen feniloxi, 1-naftiloxi y 2-naftiloxi), un grupo oxi heterocíclico (preferentemente un grupo oxi heterocíclico que tiene 2 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 2 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 2 a 12 átomos de carbono, y ejemplos de los mismos incluyen piridiloxi, piraziloxi, pirimidiloxi y quinoliloxi),  
55

un grupo acilo (preferentemente un grupo acilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 1 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen acetilo, benzoilo, formilo y pivaloilo), un grupo alcocarbonilo (preferentemente un grupo alcocarbonilo que tiene 2 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 2 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 2 a 12  
60 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen metoxicarbonilo y etoxicarbonilo), un grupo ariloxicarbonilo (preferentemente un grupo ariloxicarbonilo que tiene 7 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 7 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 7 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen feniloxicarbonilo), un grupo aciloxi (preferentemente un grupo aciloxi que tiene 2 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 2 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen acetoxi y benzoiloxi), un grupo acilamino (preferentemente un grupo acilamino que tiene 2 a 30 átomos de  
65 carbono, más preferentemente 2 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 2 a 10 átomos de

carbono, y ejemplos del mismo incluyen actilamino y benzoilamino),

5 un grupo alcoxicarbonilamino (preferentemente un grupo alcoxicarbonilamino que tiene 2 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 2 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 2 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen metoxicarbonilamino), un grupo ariloxicarbonilamino (preferentemente un grupo ariloxicarbonilamino que tiene 7 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 7 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 7 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen feniloxicarbonilamino), un grupo alquil- o arilsulfonilamino (preferentemente que tiene 1 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 1 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen metanosulfonilamino y bencenosulfonilamino), un grupo sulfamoilo (que incluye un grupo sulfamoilo, y un grupo alquil- o arilsulfamoilo; preferentemente un grupo sulfamoilo que tiene 0 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 0 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 0 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen sulfamoilo, metilsulfamoilo, dimetilsulfamoilo y fenilsulfamoilo),

15 un grupo carbamoilo (que incluye un grupo carbamoilo y un grupo alquil- o arilcarbamoilo; preferentemente un grupo carbamoilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 1 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen carbamoilo, metilcarbamoilo, dietilcarbamoilo y fenilcarbamoilo), un grupo alquiltio (preferentemente un grupo alquiltio que tiene 1 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 1 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen metiltio y etiltio), un grupo ariltio (preferentemente un grupo ariltio que tiene 6 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 6 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 6 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen feniltio), un grupo tio heterocíclico (preferentemente un grupo tio heterocíclico que tiene 2 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 2 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 2 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen piridiltio, 2-benzoimidaziltio, 2-benzoxazoliltio y 2-benzotiazoliltio),

30 un grupo alquil- o arilsulfonilo (preferentemente un grupo alquil- o arilsulfonilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 1 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen mesilo y tosilo), un grupo alquil- o arilsulfinilo (preferentemente un grupo alquil- o arilsulfinilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 1 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen metanosulfinilo y bencenosulfinilo), un grupo ureido (preferentemente un grupo ureido que tiene 1 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 1 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen ureido, metilureido y fenilureido), un grupo amida de ácido fosfórico (preferentemente un grupo amida de ácido fosfórico que tiene 1 a 30 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 1 a 12 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen amida de ácido dietilfosfórico y amida de ácido fenilfosfórico), un grupo hidroxilo, un grupo mercapto, un átomo de halógeno (ejemplos del mismo incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo, y es más preferido un átomo de flúor),

40 un grupo ciano, un grupo sulfo, un grupo carboxilo, un grupo oxo, un grupo nitro, un grupo ácido hidroxámico, un grupo sulfino, un grupo hidrazino, un grupo imino, un grupo heterocíclico (preferentemente un grupo heterocíclico que tiene 1 a 30 átomos de carbono, y más preferentemente 1 a 12 átomos de carbono; ejemplos preferidos del heteroátomo que constituye el anillo incluyen un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno, y un átomo de azufre, y ejemplos específicos del mismo incluyen imidazolilo, piridilo, quinolilo, furilo, tienilo, piperidilo, morfolino, benzoxazolilo, benzoimidazolilo, benzotiazolilo, un grupo carbazolilo y un grupo azepinilo), un grupo sililo (preferentemente un grupo sililo que tiene 3 a 40 átomos de carbono, más preferentemente 3 a 30 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 3 a 24 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen trimetilsililo y trifenilsililo), y un grupo sililoxi (preferentemente un grupo sililoxi que tiene 3 a 40 átomos de carbono, más preferentemente 3 a 30 átomos de carbono, y particularmente preferentemente 3 a 24 átomos de carbono, y ejemplos del mismo incluyen trimetilsililoxi y trifenilsililoxi).

Estos sustituyentes se pueden sustituir adicionalmente con uno o más sustituyentes cualquiera seleccionados del Grupo Sustituyente a descrito anteriormente.

55 Entretanto, de acuerdo con la invención, cuando hay diversos sustituyentes en un sitio estructural, esos sustituyentes se pueden unir entre sí y formar un anillo, o esos sustituyentes se pueden condensar con una porción o la totalidad del sitio estructural y formar un anillo aromático o un anillo heterocíclico insaturado.

<<Componente de membrana polimérica funcional>>

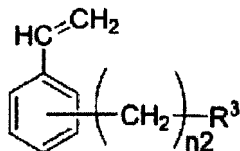
60 La membrana polimérica funcional de la invención tiene al menos una estructura representada por la Fórmula (1) y una estructura representada por la Fórmula (2). En la invención, la membrana polimérica funcional se forma realizando la reacción de curado por polimerización de una composición que contiene (en lo sucesivo, denominada "composición para formar una membrana polimérica funcional") que contiene preferentemente un (A) monómero a base de estireno representado por la siguiente Fórmula (HSM), un (B) agente de reticulación representado por la siguiente Fórmula (CL), y un (C) agente de transferencia de cadena para formar la estructura representada por la

Fórmula (1), como componente esencial, y, según sea necesario, un (D) iniciador de la polimerización representado por la Fórmula (PI-1) o (PI-2), un (E) iniciador de la polimerización representado por la Fórmula (AI), y un (F) disolvente.

- 5 En lo sucesivo en el presente documento, los componentes que constituyen la membrana polimérica funcional de la invención se describirán en detalle.

<(A) Monómero a base de estireno>

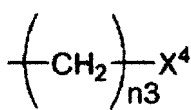
- 10 El componente (A) anteriormente descrito usado en la composición para formar la membrana polimérica funcional en la invención es un monómero a base de estireno representado por la siguiente Fórmula (HSM).



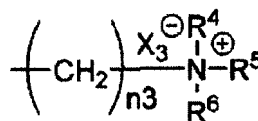
Fórmula (HSM)

- 15 En la Fórmula (HSM),  $R^3$  representa un átomo de halógeno o  $-N+(R^4)(R^5)(R^6)(X_3^-)$ ,  $n_2$  representa un número entero de 1 a 10, donde  $R^4$  a  $R^6$  cada uno representa independientemente un grupo alquilo o grupo arilo lineal o ramificado,  $R^4$  y  $R^5$ , o  $R^4$ ,  $R^5$ , y  $R^6$  se pueden enlazar entre sí para formar un anillo hetero alifático, y  $X_3^-$  representa un anión orgánico o inorgánico.

- 20 En el presente caso,  $-(CH_2)_{n_2}-R^3$  se puede dividir en un grupo representado por la siguiente Fórmula (ALX) y un grupo representado por la siguiente Fórmula (ALA).



Fórmula (ALX)



Fórmula (ALA)

- 25 En las Fórmulas (ALX) y (ALA),  $X^4$  representa un átomo de halógeno,  $R^4$  a  $R^6$  y  $X_3^-$  tienen cada uno el mismo significado que  $R^4$  a  $R^6$  y  $X_3^-$  en la Fórmula (HSM), y sus intervalos preferidos son también los mismos.  $n_3$  tiene el mismo significado que  $n_2$  en la Fórmula (HSM), y sus intervalos preferidos son también los mismos.

- 30 Ejemplos de átomo de halógeno de  $R^3$  en la Fórmula (HSM) y  $X^4$  en la Fórmula (ALX) incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo. Un átomo de flúor, un átomo de cloro y un átomo de bromo son preferidos, un átomo de cloro y un átomo de bromo son más preferidos, y un átomo de cloro es particularmente preferido.

- 35  $n_2$  en la Fórmula (HSM) y  $n_3$  en ambas Fórmulas (ALX) y (ALA) son preferentemente 1 o 2, y es particularmente preferentemente 1.

El grupo alquilo y el grupo arilo para  $R^4$  a  $R^6$  en las Fórmulas (HSM) y (ALA) preferentemente tiene el mismo intervalo preferente que el grupo alquilo y el grupo arilo para  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $R_d$  en la Fórmula (2).

- 40 El anillo que se forma cuando  $R^4$  y  $R^5$  están unidos entre sí es preferentemente un anillo de 5 o 6 miembros, y ejemplos del mismo incluyen un anillo de pirrolidina, un anillo de piperidina, un anillo de morfolina, un anillo tiomorfolina y un anillo piperazina.

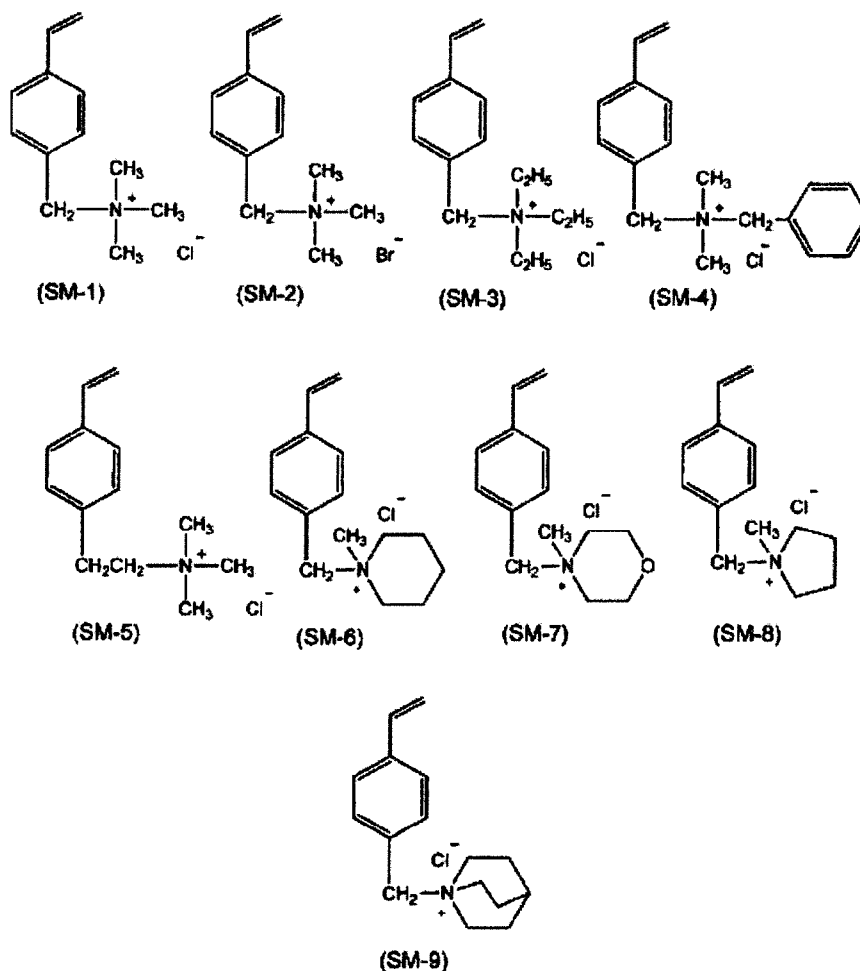
- 45 Ejemplos del anillo que se forma cuando  $R^4$ ,  $R^5$ , y  $R^6$  están unidos entre sí incluyen un anillo de quinuclidina y un anillo de trietilenodiamina (1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano).

$X_3^-$  en las Fórmulas (HSM) y (ALA) tiene el mismo significado que  $X_1^-$  y  $X_2^-$  en la Fórmula (2), y sus intervalos preferidos son también los mismos.

- 50 Entre los grupos representados por la Fórmula (ALX) o (ALA), un grupo representado por la Fórmula (ALA) es preferido.

En lo sucesivo en el presente documento, un monómero a base de estireno en el caso en el que  $-(CH_2)_{n_2}-R^3$  en la Fórmula (HSM) es un grupo representado por la Fórmula (ALA) es a veces denominado monómero a base de

estireno (SM). En el presente caso, los ejemplos específicos del monómero a base de estireno (SM) están ejemplificados, pero la invención no se limita a los mismos.



5

Los compuestos de monómeros monofuncionales a base de estireno (SM) pueden sintetizarse por un método descrito en el documento JP2000-229917A y en el documento JP JP2000-212306A o un método análogo a los mismos. Además, los compuestos se pueden obtener también como productos disponibles comercialmente de Sigma-Aldrich Co. LLC.

10

en la membrana polimérica funcional de la invención, los monómeros a base de estireno (SM) monofuncionales se pueden usar en combinación con dos o más de los mismos.

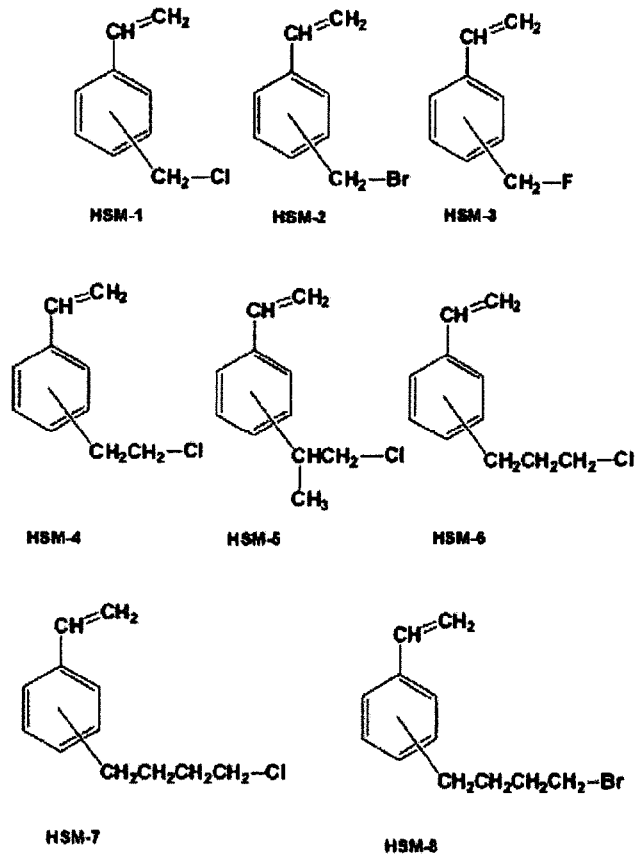
15

En el caso en el que  $-(CH_2)_{n2}-R^3$  en la Fórmula (HSM) representa un grupo representado por la Fórmula (ALX), la membrana polimérica funcional se vuelve preferentemente una membrana de intercambio aniónico reaccionando con compuestos de amina terciaria que es un agente de amonio cuaternario después de la reacción de curado por polimerización.

20

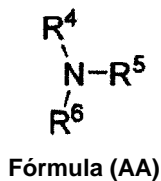
En la presente memoria descriptiva, en lo sucesivo, un monómero a base de estireno en el caso en el que  $-(CH_2)_{n2}-R^3$  en la Fórmula (HSM) representa un grupo representado por la Fórmula (ALA) se denomina monómero a base de estireno (SM). En el presente caso, se muestran ejemplos específicos del monómero a base de estireno (HSM), pero la invención no se limita a los mismos.

25



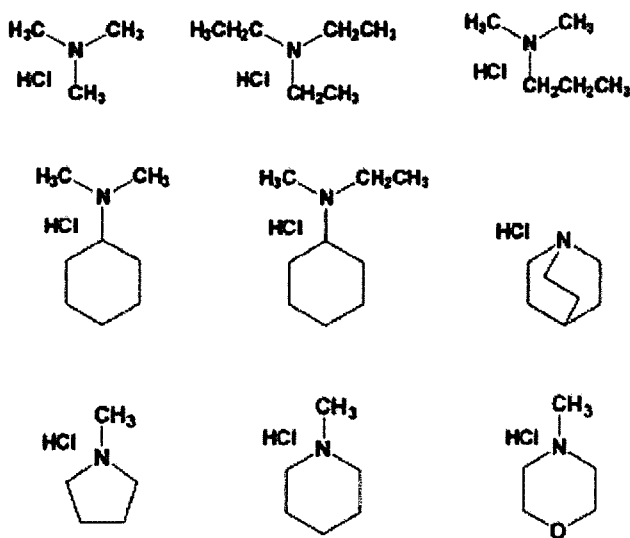
En la invención, el contenido del monómero a base de estireno representado por la Fórmula (HSM) es preferentemente 1 parte en masa a 85 partes en masa, más preferentemente 10 partes en masa a 60 partes en masa, y particularmente preferentemente 20 partes en masa a 40 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total de la composición para formar la membrana polimérica funcional.

El compuesto de amina terciaria que es un agente de amonio cuaternario está representado por la siguiente Fórmula (AA).



R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> en Fórmula (AA) tienen los mismos significados que R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> en la Fórmula (ALA), y sus intervalos preferidos son también los mismos.

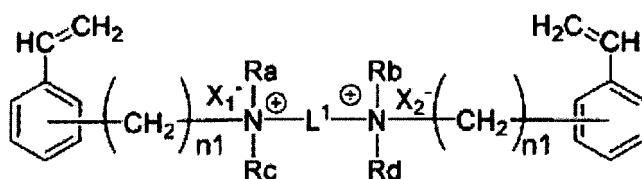
A continuación, se muestran ejemplos específicos del compuesto de amina terciaria que es un agente de amonio cuaternario, y la invención no está limitada a los mismos.



- Las condiciones de reacción en el momento de la reacción del compuesto de amina terciaria que es un agente de amonio cuaternario con la membrana después del curado por polimerización no están particularmente limitadas, pero una reacción se lleva a cabo generalmente sumergiendo la membrana curada por polimerización en la solución del compuesto de amina terciaria. La concentración de la solución del compuesto de amina en este momento es preferentemente 0,01 mol/L a 5,00 mol/L, más preferentemente 0,05 mol/L a 3,00 mol/L, y particularmente preferentemente 0,10 mol/L a 1,00 mol/L.
- 5
- 10 La temperatura en el momento de sumergir la membrana curada por polimerización en la solución del compuesto de amina terciaria es preferentemente 0 °C a 100 °C, más preferentemente 10 °C a 80 °C, y particularmente preferentemente 20 °C a 60 °C.
- 15 El tiempo en el momento de sumergir la membrana curada por polimerización en la solución del compuesto de amina terciaria es preferentemente 0,5 horas a 24 horas, más preferentemente 1 hora a 18 horas, y particularmente preferentemente 2 horas a 12 horas

<(B) Agente de reticulación representado por la Fórmula (CL)>

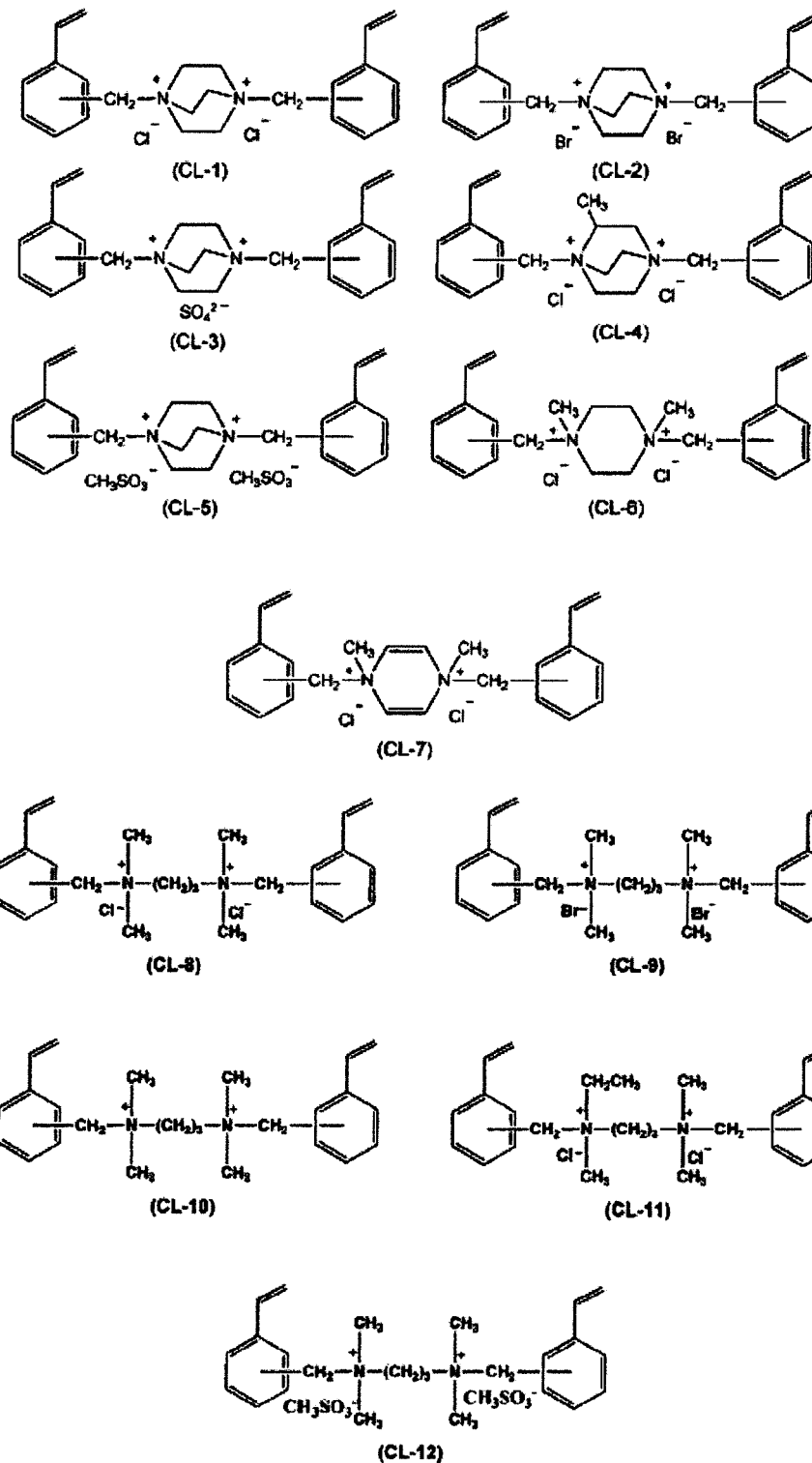
- 20 Un (B) agente de reticulación representado por la siguiente Fórmula (CL) se usa para formar la estructura representada por la Fórmula (2) en la membrana polimérica funcional de la invención.



Fórmula (CL)

- 25 Cada uno de  $L^1$ , Ra, Rb, Rc, Rd,  $n_1$ ,  $X_1^-$ , y  $X_2^-$  en la Fórmula (CL) tiene el mismo significado que cada uno de  $L^1$ , Ra, Rb, Rc, Rd,  $n_1$ ,  $X_1^-$ , y  $X_2^-$  en la Fórmula (2), y sus intervalos preferidos son también los mismos.

- 30 En lo sucesivo en el presente documento, se muestran ejemplos específicos del agente de reticulación representados por la Fórmula (CL), pero la invención no se limita a los mismos.



5 El agente de reticulación representado por la Fórmula (CL) se puede sintetizar por un método descrito en el documento JP2000-229917A o un método análogo al mismo.

La membrana polimérica funcional de la invención se puede usar en combinación de dos o más (B) agentes de reticulación representados por la Fórmula (CL).

10 En la invención, el contenido del (B) agente de reticulación representado por la Fórmula (CL) es preferentemente 10 partes en masa a 100 partes en masa, más preferentemente 15 partes en masa a 90 partes en masa, y particularmente preferentemente 20 partes en masa a 80 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total de la composición para formar la membrana polimérica funcional.

En la composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención, la relación molar ((A)/(B)) de un (A) monómero a base de estireno representado por la Fórmula (HSM) a un (B) agente de reticulación representado por la Fórmula (CL) es preferentemente 1/0,1 a 1/55, más preferentemente 1/0,14 a 1/55, y particularmente preferentemente 1/0,3 a 1/55.

En la invención, la densidad de reticulación del polímero formado reaccionando un (A) monómero a base de estireno representado por la Fórmula (HSM) y un (B) agente de reticulación representado por la Fórmula (CL) es preferentemente 0,4 mmol/g a 2 mmol/g, más preferentemente 0,5 mmol/g a 2 mmol/g, y particularmente preferentemente 1,0 mmol/g a 2 mmol/g.

Si la densidad de reticulación está dentro del intervalo anterior, es preferente por el hecho de que el contenido de humedad de la membrana se reduce, el coeficiente de permeabilidad al agua disminuye, y la resistencia de la membrana es también pequeña.

<(C) Agente de transferencia de cadena>

Un (C) agente de transferencia de cadena usado en la composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención no está particularmente limitado, pero un agente de transferencia de cadena representado por la siguiente Fórmula (3) es preferido.

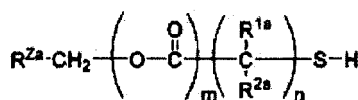


En la Fórmula (3), LL<sup>a</sup> representa un enlace sencillo o un grupo alqueno que puede tener un sustituyente, -O-, -S-, -NR<sup>Za</sup>-, o un grupo enlazador obtenido combinándolos, LL<sup>1</sup> y LL<sup>2</sup> cada uno representa independientemente -(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), o -(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)-C(=O)O- (en el que el átomo unido a LL<sup>a</sup> es un átomo de oxígeno), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, l representa 1 o 2, R<sup>Za</sup> representa un átomo de hidrógeno o un sustituyente, sin embargo, en un caso en el que los átomos terminales de un sustituyente en LL<sup>a</sup> y un sustituyente de R<sup>Za</sup> son un átomo de azufre, LL<sup>a</sup> es SH.

LL<sup>1</sup> y LL<sup>2</sup> en la Fórmula (3) tienen el mismo significado que LL<sup>1</sup> y LL<sup>2</sup> en la Fórmula (1), y sus intervalos preferidos son también los mismos.

LL<sup>a</sup> tiene el mismo significado que LL en la Fórmula (1) salvo que LL<sup>a</sup> es SH en el caso en el que los átomos terminales del sustituyente en LL<sup>a</sup> y el sustituyente de R<sup>Za</sup> son átomo de azufre, y sus intervalos preferidos son también los mismos.

Por consiguiente, el agente de transferencia de cadena representado por la Fórmula (3) es preferentemente el agente de transferencia de cadena representado por la siguiente Fórmula (3A).



**Fórmula (3A)**

En la Fórmula (3A), R<sup>Za</sup> representa -SH o -\*CR<sup>3b</sup>R<sup>4b</sup>R<sup>5b</sup>. \* representa un átomo de carbono enlazado al átomo de carbono de metileno, R<sup>3b</sup>, R<sup>4b</sup>, y R<sup>5b</sup> cada uno representa independientemente un grupo alquilo no sustituido, -CH<sub>2</sub>OH, -\*\*CH<sub>2</sub>(OC=O)<sub>m</sub>(CR<sup>1a</sup>R<sup>2a</sup>)<sub>n</sub>SH, o -\*\*CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C[CH<sub>2</sub>(OC=O)<sub>m</sub>(CR<sup>1a</sup>R<sup>2a</sup>)<sub>n</sub>SH]<sub>3</sub>. \*\* representa un átomo de carbono enlazado al \*C. Sin embargo, cuando R<sup>Z</sup> no es -SH, no todo de R<sup>3b</sup> a R<sup>5b</sup> es un grupo alquilo no sustituido o -CH<sub>2</sub>OH. R<sup>1a</sup> y R<sup>2a</sup> cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo hidroxilo. Sin embargo, en el caso en el que n es 2 o más, R<sup>1a</sup> y R<sup>2a</sup> sobre el átomo de carbono enlazado al átomo de azufre es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, m representa 0 o 1, y n representa un número entero de 1 a 12.

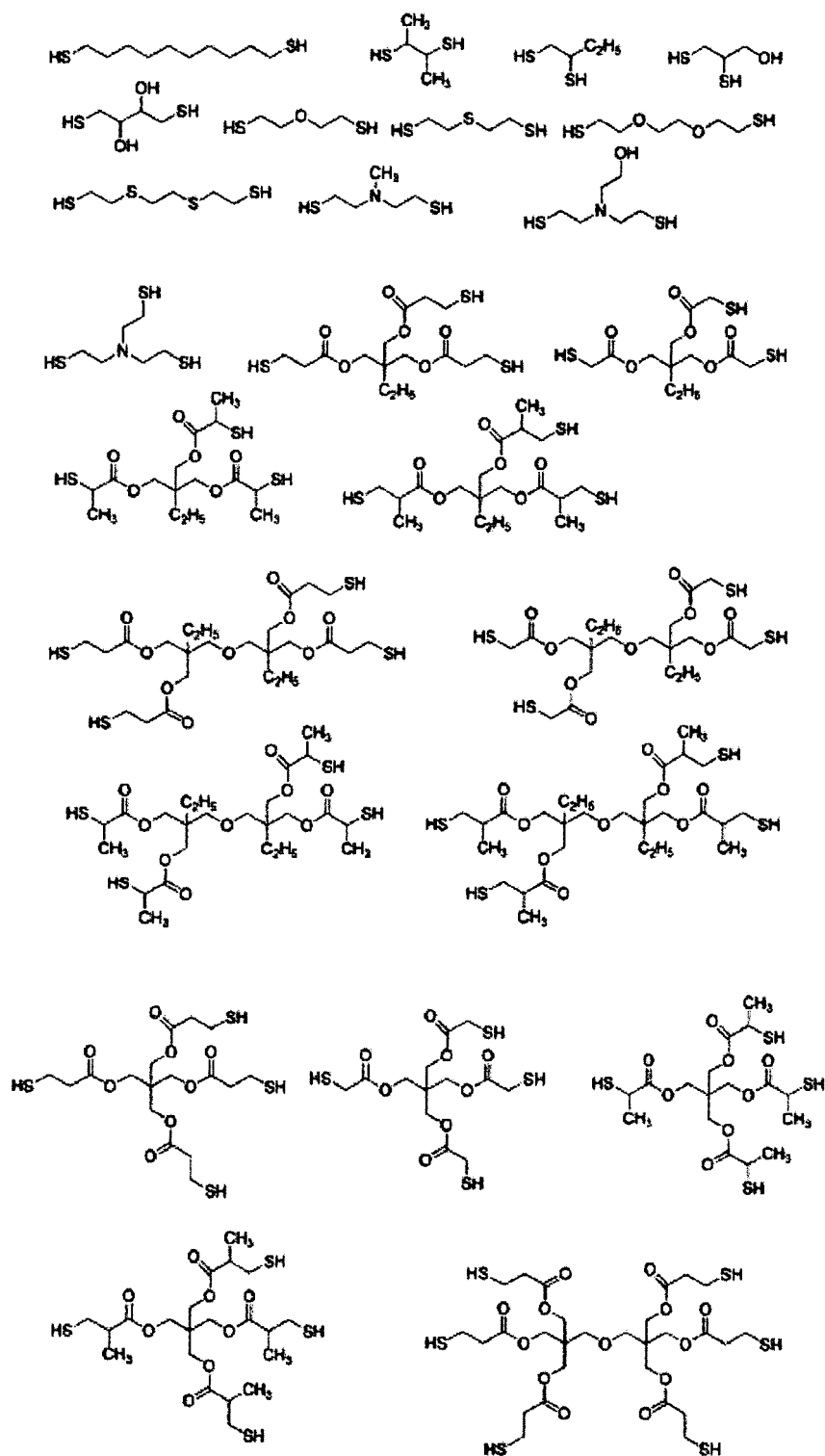
Cada uno de R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, m, y n tiene el mismo significado que cada uno de R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, m, y n en la Fórmula (1A), y sus intervalos preferidos son también los mismos.

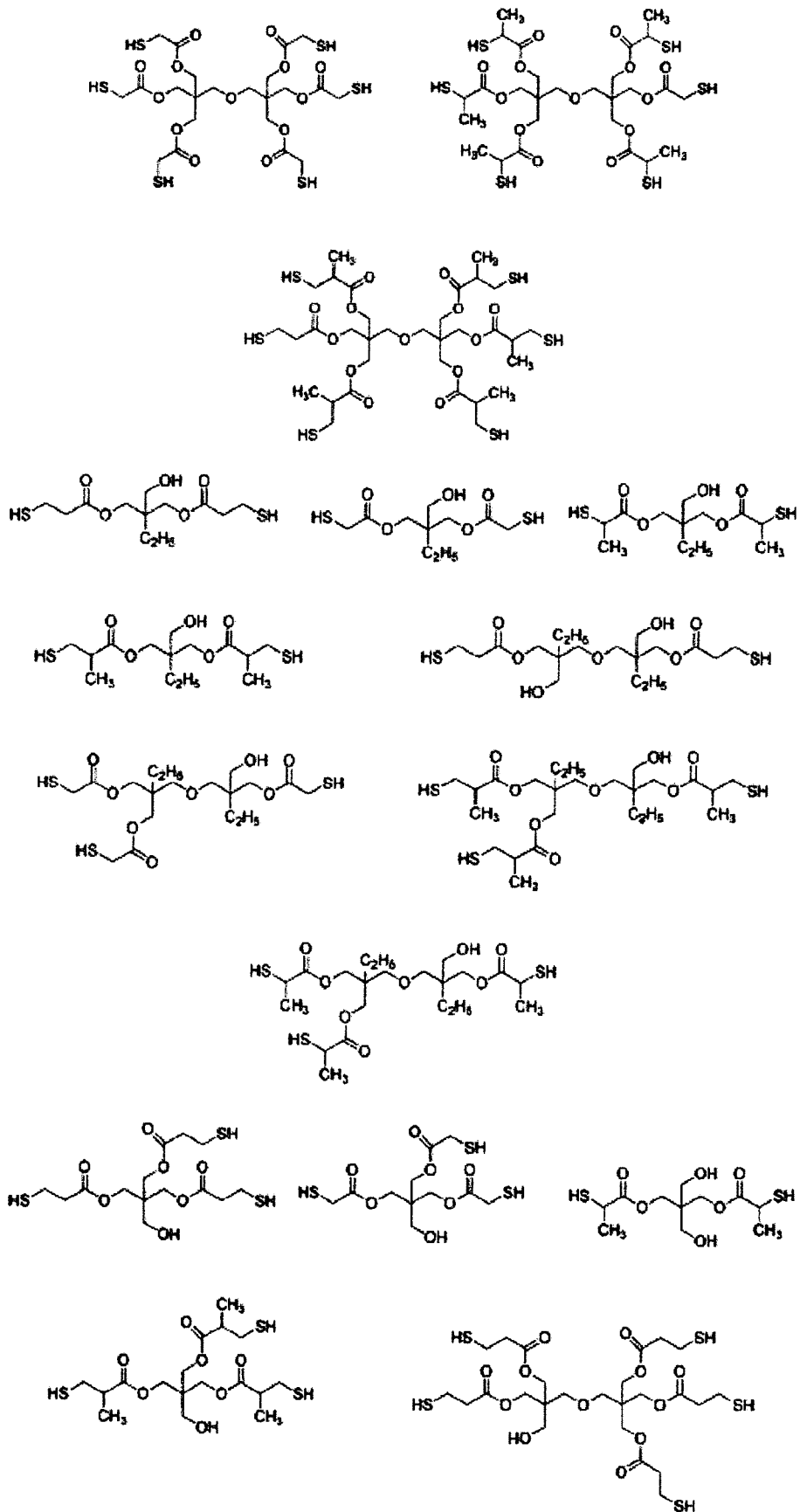
Cada uno de R<sup>Za</sup>, R<sup>3b</sup>, R<sup>4b</sup> y R<sup>5b</sup> tiene el mismo significado que cada uno de R<sup>Z</sup>, R<sup>3a</sup>, R<sup>4a</sup>, y R<sup>5a</sup> en la Fórmula (1A) salvo que R<sup>Z</sup>, R<sup>3a</sup>, R<sup>4a</sup>, y R<sup>5a</sup> es SH en el caso en el que los átomos terminales de R<sup>Z</sup>, R<sup>3a</sup>, R<sup>4a</sup>, y R<sup>5a</sup> en la Fórmula (1A) son átomo de azufre, y sus intervalos preferidos son también los mismos.

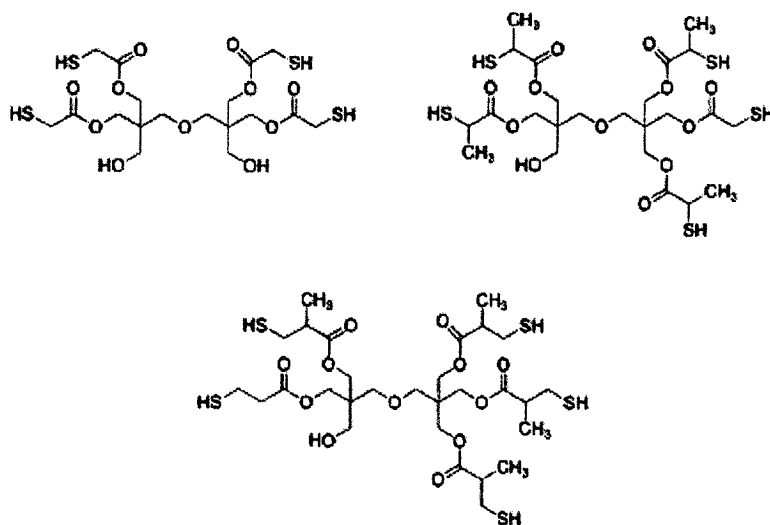
En lo sucesivo en el presente documento, se muestran los ejemplos específicos del agente de transferencia de cadena representado por la Fórmula (3), pero la invención no se limita a los mismos.







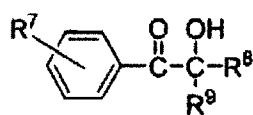




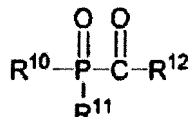
En la invención, el contenido del (C) agente de transferencia de cadena representado por la Fórmula (3) es preferentemente 0,01 partes en masa a 10 partes en masa, más preferentemente 0,05 partes en masa a 10 partes en masa, incluso más preferentemente 0,05 partes en masa a 5 partes en masa, y particularmente preferentemente 0,2 partes en masa a 3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total de la composición para formar la membrana polimérica funcional.

<(D) Iniciador de la polimerización>

La composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención preferentemente incluye un (D) iniciador de la polimerización representado por la Fórmula (PI-1) o (PI-2).



Fórmula (PI-1)



Fórmula (PI-2)

En la Fórmula (PI-1),  $R^7$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi o un grupo ariloxi,  $R^8$  y  $R^9$  cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi, o un grupo ariloxi, y  $R^8$  y  $R^9$  se pueden enlazar entre sí para formar un anillo.

En la Fórmula (PI-2),  $R^{10}$  representa un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquiltio o un grupo ariltio,  $R^{11}$  representa un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquiltio, un grupo ariltio, o un grupo acilo, y  $R^{12}$  representa un grupo alquilo o un grupo arilo.

$R^7$  preferentemente representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene 1 a 10 átomos de carbono, y un grupo ariloxi que tiene 6 a 12 átomos de carbono. Un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi, y un grupo ariloxi puede tener un sustituyente, y el sustituyente puede ser cualquier sustituyente seleccionado del Grupo Sustituyente a.

El arilo en un grupo ariloxi es preferentemente fenilo.

$R^7$  es particularmente preferente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, y un grupo alcoxi que tiene 1 a 4 átomos de carbono, en el caso de un grupo alcoxi, un metoxi y 2-hidroxietoxi son preferidos, en el caso de un grupo alquilo, un grupo metilo sustituido con un grupo fenilo es preferido, y el grupo fenilo que está sustituido con  $-C(=O)-C(R^8)(R^9)(OH)$  para formar un grupo-bis de metileno como una molécula completa puede ser preferido.

$R^8$  y  $R^9$  son, preferentemente, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi o un grupo ariloxi, más preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene 6 a 10 átomos de carbono, incluso más preferentemente un grupo alquilo, y particularmente preferentemente metilo. Un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi, y un grupo ariloxi pueden tener un sustituyente, y el sustituyente puede ser

cualquier sustituyente seleccionado del Grupo Sustituyente  $\alpha$ .

El anillo que se forma cuando  $R^8$  y  $R^9$  se enlazan entre sí es preferentemente un anillo de 5 o 6 miembros, y un anillo de ciclopentano y un anillo de ciclohexano son particularmente preferidos.

5 El grupo alquilo para  $R^{10}$  a  $R^{12}$  es preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, el grupo arilo para  $R^7$  a  $R^9$  es preferentemente un grupo arilo que tiene 6 a 16 átomos de carbono, y el grupo arilo puede tener un sustituyente. El sustituyente puede ser cualquier sustituyente seleccionado del Grupo Sustituyente  $\alpha$ , y un grupo alquilo y un grupo alcoxi son preferidos.

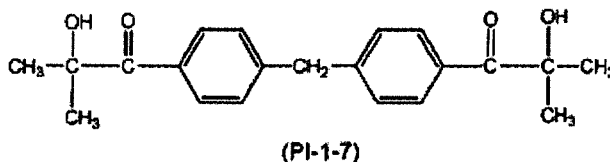
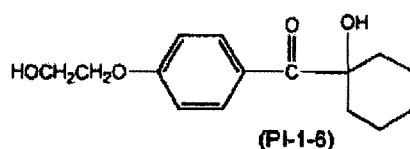
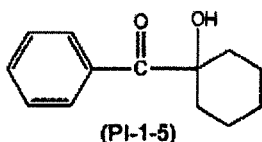
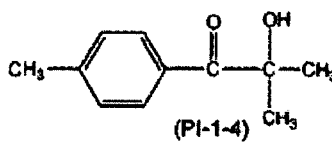
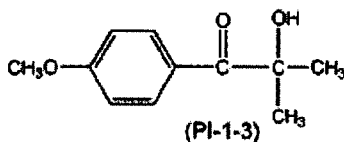
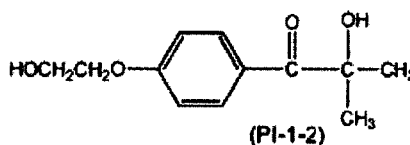
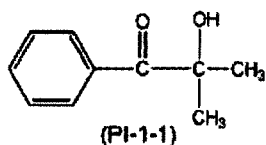
10 El grupo alquiltio o un grupo ariltio para  $R^{10}$  y  $R^{11}$  es preferentemente un grupo alquiltio que tiene 1 a 12 átomos de carbono o un grupo ariltio que tiene 6 a 12 átomos de carbono.

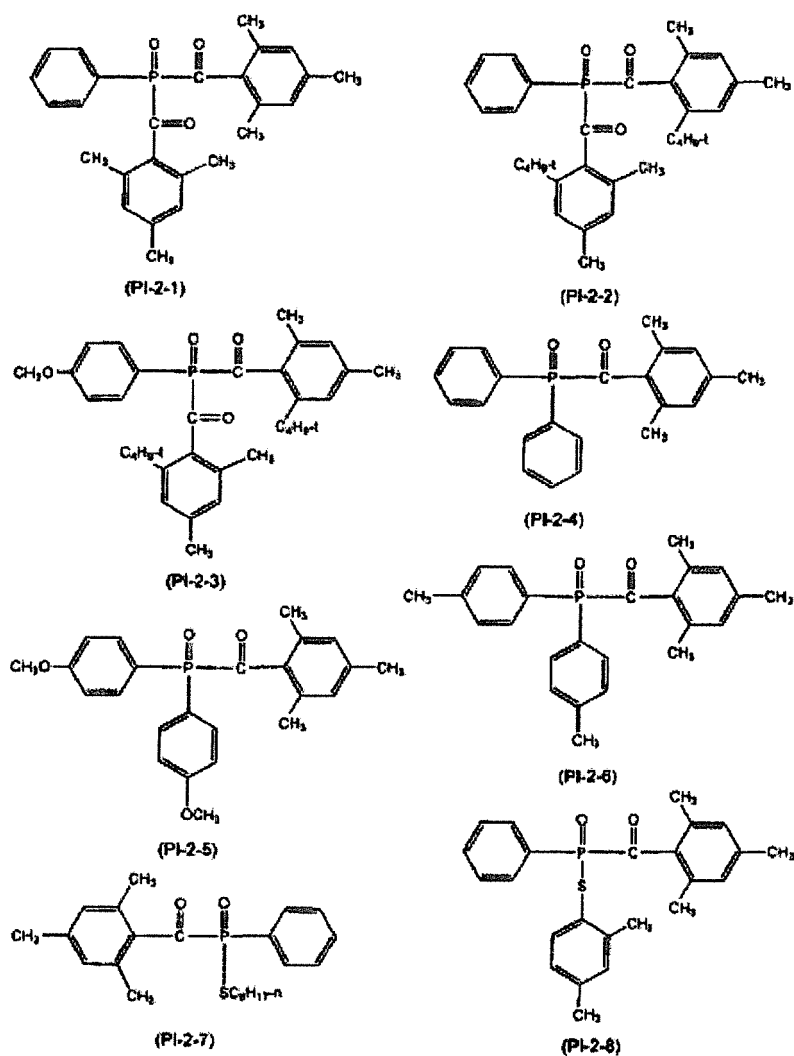
15 El grupo acilo para  $R^{11}$  es preferentemente un grupo alquilcarbonilo o un grupo arilcarbonilo, y más preferentemente un grupo alquilcarbonilo que tiene 2 a 12 átomos de carbono y un grupo arilcarbonilo que tiene 7 a 17 átomos de carbono. Entre estos,  $R^{11}$  es preferentemente grupos arilcarbonilo y particularmente preferentemente un grupo fenilcarbonilo que puede tener un sustituyente. El grupo acilo puede tener un sustituyente, y el sustituyente puede ser cualquiera de los sustituyentes seleccionados del Grupo Sustituyente  $\alpha$ .

20 El iniciador de la polimerización representado por la Fórmula (PI-1) es más preferido que el iniciador de la polimerización representado por la Fórmula (PI-2).

En lo sucesivo en el presente documento, se muestran ejemplos específicos del iniciador de la polimerización representados por la Fórmula (PI-1) o (PI-2), y la invención no está limitada a los mismos.

25

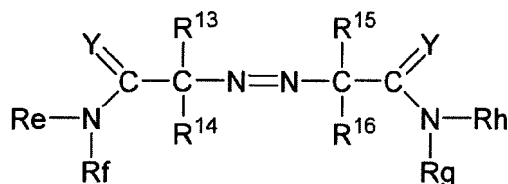




Un iniciador de la polimerización representado por la Fórmula (PI-1) o (PI-2) se puede obtener de BASF Japan Ltd., y similares.

5 En la invención, el contenido del (D) iniciador de la polimerización representado por la Fórmula (PI-1) o (PI-2) es preferentemente 0,1 partes en masa a 20 partes en masa, más preferentemente 0,1 partes en masa a 10 partes en masa, y particularmente preferentemente 0,5 partes en masa a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total de la composición para formar la membrana polimérica funcional.

10 La composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención preferentemente contiene un (E) iniciador de la polimerización representado por la siguiente Fórmula (A1).



Fórmula (A1)

15 En la Fórmula (A1),  $\text{R}^{13}$  a  $\text{R}^{16}$  cada uno representa independientemente un grupo alquilo, Y representa =O o =N-Ri. Re a Ri cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. Re y Rf, Rg y Rh, Re y Ri, y Rh y Ri se pueden enlazar entre sí para formar un anillo, respectivamente.

20 El grupo alquilo para  $\text{R}^{13}$  a  $\text{R}^{16}$  preferentemente tiene 1 a 8 átomos de carbono, y más preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, y metilo es particularmente preferido.

Re a Ri es preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono.

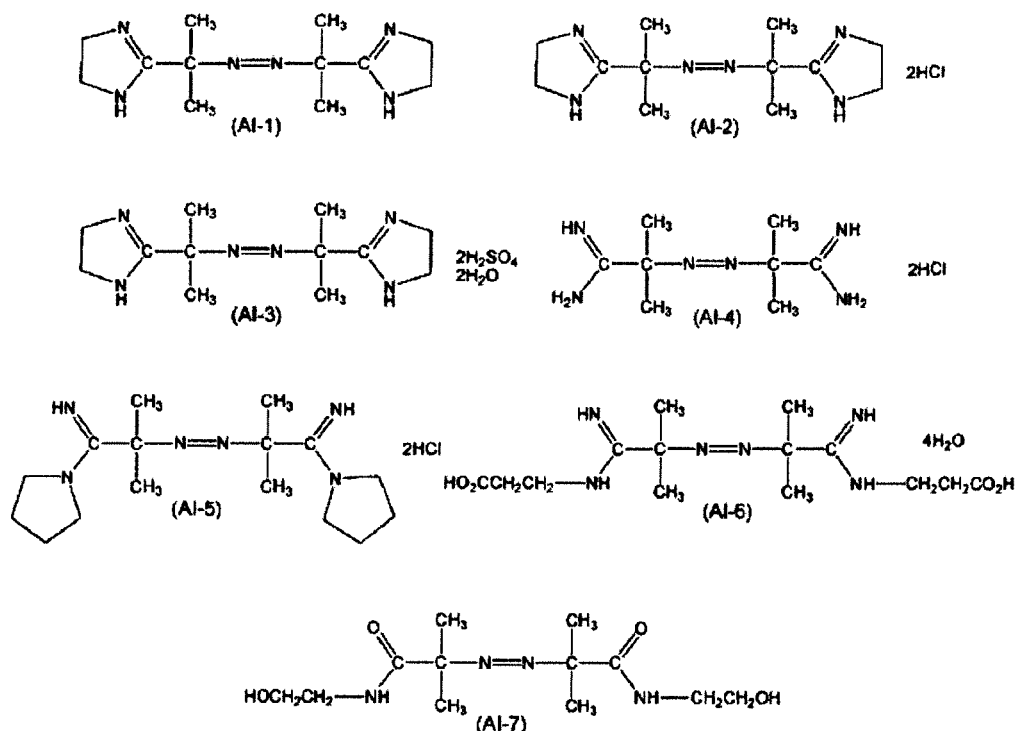
El anillo formado cuando Re y Rf, Rg y Rh, Re y Ri, y Rh y Ri se pueden enlazar entre sí es preferentemente un anillo de 5 o 6 miembros.

5 El anillo formado cuando Re y Ri, y Rh y Ri se enlazan entre sí es particularmente preferentemente un anillo de imidazolina, y el anillo formado cuando Re y Rf, y Rg y Rh, se enlazan entre sí es particularmente preferentemente un anillo de pirrolidina, un anillo de piperidina, un anillo de piperazina, un anillo de morfolina y un anillo de tiomorfolina.

10 Y es preferentemente =N-Ri.

En lo sucesivo en el presente documento, se muestran ejemplos específicos del iniciador de la polimerización representados por la Fórmula (AI), y la invención no está limitada a los mismos.

15



20 El iniciador de la polimerización representado por la Fórmula (AI) se puede obtener de Wako Pure Chemical Industries, Ltd., un compuesto de ejemplo (AI-1) es VA-061, un compuesto de ejemplo (AI-2) es VA-044, un compuesto de ejemplo (AI-3) es VA-046B, un compuesto de ejemplo (AI-4) es V-50, un compuesto de ejemplo (AI-5) es VA-067, un compuesto de ejemplo (AI-6) es VA-057, y un compuesto de ejemplo (AI-7) es VA086 (todos nombres comerciales) y están todos disponibles comercialmente.

25 En la invención, el contenido de (E) iniciador de la polimerización representado por la Fórmula (AI) es preferentemente 0,1 partes en masa a 20 partes en masa, más preferentemente 0,1 partes en masa a 10 partes en masa, y particularmente preferentemente 0,5 partes en masa a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total de la composición para formar la membrana polimérica funcional.

30 (F) Disolvente

La composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención puede contener un (F) disolvente.

35 En la invención, el contenido del (F) disolvente de la composición para formar la membrana polimérica funcional es preferentemente 5 partes en masa a 60 partes en masa, y más preferentemente 10 partes en masa a 40 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la composición total.

40 Si el contenido del disolvente está dentro de este intervalo, la viscosidad de la composición para formar la membrana polimérica funcional no aumenta, y se puede producir una membrana homogénea. Además, la generación de poros (microorificios de defecto) se suprime

Para el (F) disolvente, un disolvente que tiene una solubilidad en agua del 5 % en masa o más se usa preferentemente, y un disolvente que es libremente miscible en agua es preferido. Por este motivo, se prefiere un disolvente seleccionado de agua y un disolvente soluble en agua. Ejemplos particularmente preferidos del disolvente soluble en agua incluyen un disolvente a base de alcohol, un disolvente a base de éter que es un disolvente polar aprótico, un disolvente a base de amida, un disolvente a base de cetona, un disolvente a base de sulfóxido, un disolvente a base de sulfona, un disolvente a base de nitrilo y un disolvente a base de fósforo orgánico. El agua y los disolventes a base de alcohol son preferidos, y ejemplos del disolvente a base de alcohol incluyen metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol. En el disolvente a base de alcohol, etanol, isopropanol, n-butanol y etilenglicol son más preferidos, e isopropanol es particularmente preferido. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos. Agua sola o una combinación de agua y un disolvente soluble en agua es preferido, y agua sola o una combinación de agua y al menos un disolvente basado en alcohol es más preferido. En la combinación de agua y un disolvente soluble en agua, el isopropanol es preferentemente 0,1 % a 10 %, más preferentemente 0,5 % a 5 %, e incluso más preferentemente 1,0 % a 2,0 % con respecto al 100 % en masa de agua.

Además, ejemplos preferidos del disolvente polar aprótico incluyen dimetilsulfóxido, dimetilimidazolidinona, sulfolano, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, acetonitrilo, acetona, dioxano, tetrametilurea, hexametil-fosforotriamida, piridina, propionitrilo, butanona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, diacetato de etilenglicol,  $\gamma$ -butirolactona y similares. Entre estos, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilimidazolidinona, sulfolano, acetona o acetonitrilo, y tetrahidrofurano son preferidos. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

#### (G) Inhibidor de la polimerización

La composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención preferentemente contiene un inhibidor de la polimerización para proporcionar estabilidad a la solución de recubrimiento para formar la membrana.

Como inhibidor de la polimerización, se pueden utilizar los inhibidores de la polimerización conocidos, y ejemplos de ellos incluyen compuestos fenólicos, compuestos de hidroquinona, compuestos de amina, compuestos de mercapto y similares.

Como el compuesto fenólico, ejemplos específicos del compuesto fenólico incluyen un fenol impedido (un fenol que tiene un grupo t-butilo en la posición orto, y un ejemplo representativo es 2,6-di-t-butil-4-metilfenol), y un bisfenol. Ejemplos específicos del compuesto de hidroquinona incluyen monometil éter hidroquinona. Ejemplos específicos del compuesto de amina incluyen N-nitroso-N-fenilhidroxilamina y N,N-dietilhidroxilamina. Ejemplos específicos del compuesto heterocíclico alifático incluyen 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina 1-oxilo.

Entretanto, estos inhibidores de la polimerización se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

El contenido del inhibidor de la polimerización es preferentemente 0,01 partes en masa a 5 partes en masa, más preferentemente 0,01 partes en masa a 1 parte en masa, e incluso más preferentemente 0,01 partes en masa a 0,5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total en la composición para formar la membrana polimérica funcional.

[Otros componentes]

La composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención puede incluir un tensioactivo, un dispersante polimérico y un agente de anticraterización y similares, además de los componentes anteriores (A) a (G).

[Tensioactivo]

Varios compuestos poliméricos se pueden añadir a la composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención para ajustar las propiedades físicas de la membrana. Como el compuesto polimérico, polímero acrílico, resinas de poliuretano, resinas de poliamida, resinas de poliéster, resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de policarbonato, resinas de polivinil butiral, resinas de polivinil formal, goma laca, resinas de vinilo, resinas acrílicas, resinas a base de caucho, ceras y otras resinas naturales se pueden usar. Además, se pueden usar en combinaciones de dos o más.

Además, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico, y un fluorocompuesto orgánico se puede añadir también para ajustar las propiedades físicas del líquido.

Ejemplos específicos del tensioactivo incluyen tensioactivos aniónicos tales como sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de alquiinaftaleno, sales de ácido graso superior, sulfonatos de éster de ácido graso superior, sales de éster sulfúrico de éter de alcohol superior, sulfonatos de éter de alcohol superior, carboxilatos de alquilo de alquilsulfonamida superior y fosfatos de alquilo; tensioactivos no iónicos tales como éteres alquílicos de

polioxietileno, éteres alquifenílicos de polioxietileno, ésteres de ácido graso de polioxietileno, ésteres de ácido graso de sorbitano, aductos de óxido de etileno de acetilenglicol, aductos de óxido de etileno de glicerina y ésteres de ácido graso de polioxietilensorbitano; y tensioactivos anfotéricos tales como alquil betaínas y amido betaínas además de estos, un tensioactivo a base de silicona, un tensioactivo a base de flúor y similares. El tensioactivo se puede seleccionar apropiadamente de tensioactivos conocidos convencionales y derivados de los mismos.

[Dispersante polimérico]

La composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención puede incluir un dispersante polimérico.

Ejemplos específicos del dispersante polimérico incluyen polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, éter de polivinilmetilo, óxido de polietileno, polietilenglicol, polipropilenglicol, poli(acrilamida) y similares, y entre estos, es también preferente usar polivinilpirrolidona.

[Agente de anticraterización]

Un agente de anticraterización se denomina también agente de control de superficie, agente nivelante, o agente de deslizamiento, y está previsto para impedir la irregularidad de la superficie de la membrana. Ejemplos del mismo incluyen compuestos de la estructura de un polisiloxano orgánico modificado (una mezcla de poliéter siloxano y poliéter), un copolímero de polisiloxano modificado con poliéter y un copolímero modificado con silicona.

Ejemplos de productos comercialmente disponibles incluyen Tego Glide 432, Tego Glide 110, Tego Glide 130, Tego Glide 406, Tego Glide 410, Tego Glide 411, Tego Glide 415, Tego Glide 420, Tego Glide 435, Tego Glide 440, Tego Glide 450, Tego Glide 482, Tego Glide A115, Tego Glide B1484 y Tego Glide ZG400 (todos nombres comerciales), fabricados por Evonik industries.

El contenido del agente de anticraterización es preferentemente 0 partes en masa a 10 partes en masa, más preferentemente 0 partes en masa a 5 partes en masa, e incluso más preferentemente 1 parte en masa a 2 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total en la composición para formar la membrana polimérica funcional.

La composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención puede contener también, según sea necesario, por ejemplo, un agente mejorador de la viscosidad y un conservante, además de lo anterior.

<Soporte>

Varias técnicas pueden usarse para proporcionar una membrana de la invención que tenga una intensidad mecánica especialmente buena. Por ejemplo, se puede usar un soporte como material de refuerzo para la membrana y se puede usar preferentemente un soporte poroso. El soporte poroso puede constituir una parte de la membrana por la reacción de curado por polimerización después de haber aplicado y/o impregnado la composición para formar la membrana polimérica funcional.

Ejemplos del soporte poroso como un material de refuerzo incluyen tela tejida sintética, tela no tejida sintética, membrana tipo esponja, una película que tiene orificios pasantes finos o similares. Ejemplos de materiales para formar el soporte poroso de la invención incluyen por ejemplo, poliolefina (polietileno, polipropileno, y similares), poli(acrilonitrilo), cloruro de polivinilo, poliéster, o una poliamida, y copolímeros de los mismos, o puede ser una membrana porosa basada en, por ejemplo, polisulfona, poliéter sulfona, polifenileno sulfona, sulfuro de polifenileno, poliimida, polieterimida, poliamida, poliamidaimida, poli(acrilonitrilo), policarbonato, poli(acrilato), acetato de celulosa, polipropileno, poli(4-metil-1-penteno), fluoruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, polihexafluoropropileno o policlorotrifluoroetileno, y copolímeros de los mismos. Entre estos, la invención es preferentemente poliolefina.

El soporte poroso disponible comercialmente y el material de refuerzo están, por ejemplo, disponibles comercialmente de Japan Vilene Company, Ltd. y Freudenberg Filtration Technologies (material Novatexx) y Sefar AG.

Además, en el caso en el que la reacción de curado por polimerización se lleve a cabo irradiando el soporte poroso y el material de refuerzo con rayos de energía, la región de longitud de onda de los rayos de energía no está bloqueada. Es decir, se requiere hacer pasar la irradiación de longitud de onda usada para el curado por polimerización, pero en el caso del curado por polimerización térmico, no se necesita considerar este punto. Además, el material de refuerzo poroso es preferentemente un material en el que puede permear la composición para formar la membrana polimérica funcional.

El soporte poroso preferentemente tiene hidrofiliidad. Es posible usar un método general, tal como un tratamiento de corona, tratamiento de ozono, tratamiento de ácido sulfúrico, tratamiento de agente de acoplamiento de silano para proporcionar hidrofiliidad al soporte.



[Método de producción de la membrana polimérica funcional]

A continuación, se describirá un método de producción de la membrana polimérica funcional de la invención.

5 El método de producción de la membrana polimérica funcional de la invención forma una membrana mediante la realización de la reacción de curado por polimerización de la composición para formar la membrana polimérica funcional que contiene un (A) monómero a base de estireno representado por la Fórmula (HSM), un (B) agente de reticulación representado por la Fórmula (CL), y un (C) agente de transferencia de cadena representado por la Fórmula (3).

10 La composición para formar la membrana polimérica funcional contiene más preferentemente un (D) iniciador de la polimerización representado por la Fórmula (PI-1) o (PI-2), y un (E) iniciador de la polimerización representado por la Fórmula (AI).

15 La composición para formar la membrana polimérica funcional contiene adicionalmente un (F) disolvente, el contenido del disolvente preferentemente 5 partes en masa a 60 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la composición total para formar la membrana polimérica funcional.

20 Además, el (F) disolvente es preferentemente agua o disolvente soluble en agua, y está sometido preferentemente a la reacción de curado por polimerización después de haber aplicado y/o impregnado la membrana polimérica funcional sobre el soporte. Además, la reacción de curado por polimerización es preferentemente una reacción de curado por polimerización que realiza la polimerización por irradiación de rayos de energía o irradiación por rayos de energía y calentamiento de la composición para formar la membrana polimérica funcional y el calentamiento se lleva a cabo sobre la membrana formada por la irradiación de rayos de energía.

25 En lo sucesivo en el presente documento, un ejemplo de un método de producción de la membrana polimérica funcional de la invención se describirá en detalle.

30 La membrana polimérica funcional de la invención se puede producir usando un soporte fijado en una manera discontinua (método discontinuo), y la membrana se puede producir usando un soporte móvil de manera continua (método continuo). El soporte puede ser una forma de rodillo para ser enrollado continuamente. Además, en el caso de un método continuo, un proceso para formar la membrana se puede realizar continuamente colocando el soporte sobre la cinta para moverse continuamente, recubriendo continuamente el líquido de recubrimiento que es una composición para formar la membrana polimérica funcional, y el curado por polimerización del líquido de recubrimiento. Sin embargo, solo uno del proceso de recubrimiento y la etapa de formación de la membrana puede llevarse a cabo continuamente.

40 Además, un soporte temporal (la membrana puede ser retirada del soporte temporal después de la reacción de curado por polimerización) puede usarse después de haber aplicado y/o impregnado la composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención en el soporte poroso y hasta que la reacción de curado por polimerización esté completada, por separado del soporte.

45 No es necesario considerar la permeación de la sustancia de este soporte temporal. Por ejemplo, se puede usar cualquiera de una película de tereftalato de polietileno (PET) o una placa de metal como una placa de aluminio o similar, en la medida en que se pueden fijar a la formación de la película.

Además, el curado por polimerización se puede realizar sin usar un soporte aparte del soporte poroso sobre el cual se aplica y/o impregna la composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención.

50 La composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención se puede aplicar y/o impregnar sobre un soporte poroso por varios métodos, por ejemplo, recubrimiento por cortina, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por cuchillo de aire, recubrimiento deslizante, recubrimiento por rodillo de presión, recubrimiento por rodillo hacia delante, recubrimiento por rodillo inverso, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por transferencia, recubrimiento por barra o recubrimiento por pulverización. La aplicación de una pluralidad de capas puede llevarse a cabo simultáneamente o continuamente. Para realizar el recubrimiento multicapa simultáneo, se prefieren recubrimiento por cortina, recubrimiento deslizante, recubrimiento por ranura y recubrimiento por extrusión.

60 La producción de una membrana polimérica funcional en un sistema continuo se realiza aplicando continuamente la composición para formar la membrana polimérica funcional sobre un soporte móvil, más preferentemente usando una unidad de producción que incluye una parte de recubrimiento de la composición para formar la membrana polimérica funcional; una fuente de radiación para el curado por polimerización de la composición para formar la membrana polimérica funcional; una parte de enrollamiento de la membrana para recoger una membrana formada; y medios para mover un soporte a partir de la parte de recubrimiento de la composición para formar la membrana polimérica funcional con respecto a la fuente de radicación y la parte de enrollamiento de la membrana.

65 En el presente Ejemplo de Producción, la membrana polimérica funcional de la invención se produce mediante un

proceso de (i) aplicación y/o impregnación de la composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención sobre un soporte poroso, y (ii) sometimiento de la composición para formar la membrana polimérica funcional a una reacción de curado por polimerización por irradiación de rayos de energía, según sea necesario, por el calentamiento adicional además de ello, y (iii) eliminación de la membrana del soporte, según se desee.

5 En el (ii), el calentamiento se puede realizar antes de la irradiación de rayos de energía, se puede realizar simultáneamente con una irradiación de rayos de energía y se puede realizar después de la formación de la membrana con la irradiación de rayos de energía. Además, el (ii) puede ser una reacción de curado por polimerización por calentamiento, y se prefiere una reacción de curado por polimerización por irradiación de rayos de energía.

10 El tiempo requerido para la reacción de curado por polimerización no está particularmente limitado, pero es preferentemente 10 minutos o menos, más preferentemente 6 minutos, y particularmente preferentemente 2 minutos o menos. El límite inferior del tiempo no está particularmente limitado, pero 30 segundos o más es práctico.

15 [Curado por polimerización por calentamiento]

(1) En el caso del calentamiento antes de la irradiación de rayos de energía

20 La temperatura de calentamiento es preferentemente 40 °C a 120 °C, más preferentemente 50 °C a 100 °C, y particularmente preferentemente 60 °C a 90 °C.

El tiempo de calentamiento es preferentemente de 10 segundos a 6 horas, más preferentemente de 10 segundos a 3 horas, y particularmente preferentemente de 10 segundos a 1 hora.

25 (2) En el caso de calentamiento con la irradiación de rayos de energía simultáneamente

30 La temperatura de calentamiento es preferentemente 40 °C a 120 °C, más preferentemente 50 °C a 100 °C, y particularmente preferentemente 60 °C a 90 °C. El tiempo de calentamiento no está particularmente limitado, pero el tiempo de calentamiento puede ser igual o más largo que el tiempo total del periodo de tiempo al que el soporte poroso que contiene la composición para formar la membrana polimérica funcional alcanza la temperatura de sobrecalentamiento y el periodo de tiempo para la irradiación con los rayos de energía después de ese tiempo.

35 (3) En el caso de calentamiento después de la irradiación de rayos de energía

La temperatura de calentamiento es preferentemente 40 °C a 120 °C, más preferentemente 50 °C a 100 °C, y particularmente preferentemente 60 °C a 90 °C.

40 El tiempo de calentamiento es preferentemente de 1 minuto a 12 horas, más preferentemente de 1 minuto a 8 horas, y particularmente preferentemente de 1 minuto a 6 horas.

(4) En el caso de realizar la reacción de curado por polimerización mediante calentamiento sin irradiación de energía

45 La temperatura de calentamiento es preferentemente 40 °C a 95°C, más preferentemente 50 °C a 85°C, y particularmente preferentemente 60 °C a 80°C.

El tiempo de calentamiento es preferentemente de 1 minuto a 48 horas, más preferentemente de 1 minuto a 12 horas, y particularmente preferentemente de 1 minuto a 4 horas.

50 [Irradiación de rayos de energía]

En la unidad en producción, la parte de aplicación de la composición para formar la membrana polimérica funcional se proporciona en una posición hacia arriba con respecto a la fuente de irradiación y la fuente de irradiación se coloca en una posición hacia arriba con respecto a la parte de recogida.

55 Para tener una fluidez que sea suficiente para aplicar la composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención con una máquina de recubrimiento de alta velocidad, la viscosidad de la composición a 35 °C es preferentemente inferior a 4.000 mPa·s, más preferentemente 1 mPa·s a 1.000 mPa·s, y lo más preferentemente 1 mPa·s a 500 mPa·s. En el caso de un recubrimiento por perlas deslizantes, la viscosidad a 35 °C es preferentemente 1 mPa·s a 100 mPa·s.

60 En la máquina de recubrimiento de alta velocidad, una solución de recubrimiento que es una composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención se puede aplicar sobre el soporte que está en movimiento a una velocidad de más de 15 m/minuto, por ejemplo, una velocidad de más de 20 m/minuto o más, y se puede aplicar a una velocidad de más de 400 m/minuto.

65

5 Especialmente en el caso de usar un soporte para aumentar la intensidad mecánica, antes de aplicar la composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención sobre la superficie del soporte, por ejemplo, el soporte puede ser sometido a un tratamiento de descarga de corona, un tratamiento de descarga luminiscente, un tratamiento por llamas, y un tratamiento de irradiación ultravioleta para mejorar la humectabilidad y la fuerza adhesiva del soporte

10 Durante la reacción de curado por polimerización, un (A) monómero a base de estireno representado por la Fórmula (HSM) y un (B) agente de reticulación representado por la Fórmula (CL) se polimerizan para formar un polímero. La reacción de curado por polimerización se puede realizar por irradiación de rayos de energía y calentamiento bajo las condiciones a las que ocurre el curado por polimerización a una rapidez suficiente para formar una membrana en 5 minutos.

15 En el curado por polimerización de la composición para formar la membrana polimérica funcional de la invención, la composición para formar la membrana polimérica funcional se aplica o impregna sobre un soporte, y después se inicia la reacción de curado por polimerización preferentemente en 60 segundos, más preferentemente en 15 segundos, particularmente preferentemente en 5 segundos, y de la forma más preferente 3 segundos.

20 La irradiación de rayos de energía durante el curado por polimerización es preferentemente inferior a 10 minutos, más preferentemente inferior a 5 minutos, particularmente preferentemente inferior a 3 minutos, y de la forma más preferente inferior a 1 minuto. En un método continuo, la irradiación se realiza continuamente, y el tiempo de reacción de curado por polimerización se determina teniendo en cuenta la velocidad a la que se mueve la composición para formar la membrana polimérica funcional al pasar a través del haz de irradiación.

25 En un caso en el que se usa la irradiación ultravioleta (luz UV) con alta intensidad para la reacción de curado por polimerización, se puede generar una cantidad significativa de calor. Por lo tanto, para evitar el sobrecalentamiento, es preferente que la lámpara de la fuente de luz y/o el soporte/membrana se enfríe con aire de enfriamiento o similar. En el caso en el que una dosis significativa de una luz infrarroja (luz IR) sea radiada junto con un haz UV, la luz UV es radiada a través de un filtro de una placa de cuarzo IR reflectiva.

30 Es preferente usar la radiación ultravioleta para la reacción de curado por polimerización. Una longitud de onda adecuada es preferente de manera que la longitud de onda de la absorción de un fotoiniciador arbitrario de la polimerización incluido en la composición para formar la membrana polimérica funcional coincide con la longitud de onda, y ejemplos de ello incluyen UV-A (400 nm a 320 nm), UV-B (320 nm a 280 nm) y UV-C (280 nm a 200 nm).

35 Ejemplos adecuados de una fuente de radiación ultravioleta incluyen una lámpara de arco de mercurio, una lámpara de arco de carbono, una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de mercurio de media presión, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de arco de plasma de flujo en remolino, una lámpara de haluro metálico, una lámpara de xenón, una lámpara de tungsteno, una lámpara de halógeno, un láser y un diodo de emisión ultravioleta. Una lámpara de emisión ultravioleta tipo vapor de mercurio de media presión o alta presión es particularmente preferida. Además de esto, para modificar el espectro de emisión de la lámpara, se pueden incorporar aditivos tales como el haluro metálico. Una lámpara que tiene una emisión máxima a 200 nm a 450 nm es particularmente adecuada.

45 El rendimiento de energía de la fuente de radiación es preferentemente 20 W/cm a 1.000 W/cm, y preferentemente 40 W/cm a 500 W/cm, y en la medida que se pueda realizar una dosis de exposición deseada, el rendimiento de energía puede ser superior al mismo o puede ser inferior al mismo. El curado por polimerización de la membrana se puede ajustar variando la intensidad de exposición. La dosis de exposición es preferentemente al menos 40 mJ/cm<sup>2</sup> o más, más preferentemente 100 mJ/cm<sup>2</sup> a 5.000 mJ/cm<sup>2</sup>, y de la forma más preferente 150 mJ/cm<sup>2</sup> a 3.000 mJ/cm<sup>2</sup>, según se ha medido usando un High Energy UV Radiometer (UV POWER PUCK™ disponible de EIT-Instrument Markets, Inc.) en el rango de UV-A indicado en el aparato. El tiempo de exposición puede ser seleccionado libremente. Entretanto, un tiempo de exposición más corto es más preferente y el tiempo de exposición es particularmente preferentemente inferior a 1 minuto.

50 Entretanto, en un caso en el que la velocidad de recubrimiento es rápida, se pueden utilizar diversas fuentes de luz para obtener la dosis de exposición requerida. En este caso, la intensidad de exposición de las diversas fuentes de luz puede ser idénticas o diferentes.

60 En el presente caso, en el caso en el que R<sup>3</sup> para la Fórmula (HSM) sea un átomo de halógeno, después de la reacción de curado por polimerización de la composición para formar la membrana polimérica funcional, se hace reaccionar un compuesto de amina terciaria representado por la Fórmula (AA) que es un agente de amonio cuaternario.

«Uso de la membrana polimérica funcional»

65 La membrana polimérica funcional de la invención se puede usar como una membrana de intercambio aniónico en electrodesionización, electrodesionización continua, electrodiálisis, electrodiálisis inversa, separación de gases y

similares. Además, la membrana se puede usar no solo en uso general, sino también en aplicaciones médicas. Recientemente la membrana se ha usado también en un electrolito polimérico sólido tipo celda de combustible.

### Ejemplos

5 En lo sucesivo en el presente documento, se explicará la invención en más detalle mediante Ejemplos; sin embargo, la invención no pretende limitarse a estos Ejemplos. Entretanto, a menos que se indique particularmente otra cosa, las unidades "partes" y "porcentaje (%)" son en una base en masa.

10 [Síntesis de un (B) agente de reticulación representado por la Fórmula (CL)]

(Síntesis de Compuesto Ejemplificado (CL-1))

15 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (1,00 mol, Wako pure Chemical Industries, Ltd.) se añadió a una solución mixta de 321 g de clorometil estireno (2,10 mol, fabricado por AGC Seimi Chemical Co., Ltd., nombre comercial: CMS-P), 1,30 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 433 g de acetonitrilo, y la mezcla se agitó y calentó a 80 °C durante 15 horas.

20 Los cristales resultantes se filtraron para dar 405 g de cristales blancos del compuesto ejemplificado (CL-1) (97 % de rendimiento).

### Ejemplo 1

(Producción de membrana de intercambio aniónico)

25 Un líquido de recubrimiento de una composición para formar la membrana polimérica funcional que tiene la composición (unidad: g) indicada en la siguiente Tabla 1 se aplicó sobre una placa de aluminio usando una barra de alambre enrollado con un espesor de 150  $\mu\text{m}$ , manualmente a una tasa de aproximadamente 5 m/min. Posteriormente, la tela no tejida (fabricada por Freudenberg Co., FO-2223-10, un espesor de 100  $\mu\text{m}$ ) se impregno con el líquido de recubrimiento. El líquido de recubrimiento en exceso se eliminó usando una varilla que no estaba enrollada por alambre. La temperatura del líquido de recubrimiento en el momento de la aplicación fue aproximadamente 25 °C (temperatura ambiente). Posteriormente, el soporte impregnado con líquido de recubrimiento se sometió a una reacción de curado por polimerización usando una máquina de exposición a UV (fabricada por Fusion UV Systems, Inc., Modelo Light Hammer 10, bombilla D, velocidad de transportador: 9,5 m/min, y 100 % de intensidad), y de esta manera se produjo una membrana de intercambio aniónico. La cantidad de exposición fue 1.000 mJ/cm<sup>2</sup> en una región UV-A. El tiempo de curado por polimerización fue 60 segundos a 2.000 segundos. El tiempo de exposición fue de 60 segundos a 2.000 segundos. La membrana obtenida de esta manera se eliminó de la placa de aluminio y se almacenó en una solución de NaCl 0,1 M durante al menos 12 horas.

### 40 Ejemplos 2 a 5 y Ejemplo Comparativo 1

Cada una de las membranas de intercambio aniónico de los Ejemplos 2 a 5 y Ejemplo Comparativo 1 se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1 salvo para cambiar la composición en la producción de la membrana de intercambio aniónico del Ejemplo 1 en la composición según se describe en la siguiente Tabla 1.

45 (Evaluación del rendimiento de la membrana de intercambio aniónico)

Las membranas de intercambio aniónico preparadas en los Ejemplos 1 a 5 y Ejemplo Comparativo 1 se evaluaron para los siguientes puntos.

50 [Medición de la capacidad de intercambio iónico]

La capacidad de intercambio iónico se midió por el método descrito en NAKAGAKI, Masayuki, ed., Maku-gaku Jikken-ho (Membranology Experimental Methods), pág. 194, Kitami Shobo (1984) (ISBN-978-4-906126-09-5).

55 [Resistencia eléctrica de la membrana ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )]

60 Ambas superficies de una membrana que fue sumergida durante aproximadamente 2 horas en una solución acuosa de NaCl 0,5 M se secaron con papel de filtro seco, y la membrana se insertó en una celda de tipo de dos cámaras (área de membrana efectiva: 1 cm<sup>2</sup>, el electrodo fue un electrodo de referencia Ag/AgCl (fabricado por Metrohm AG.)). Las dos cámaras se llenaron con 100 ml de solución acuosa de NaCl con la misma concentración, y la celda se colocó en un tanque de agua de temperatura constante de 25 °C y se dejó reposar hasta que se alcanzó el equilibrio. Después de que la temperatura del líquido en la celda alcanzara exactamente 25 °C, la resistencia eléctrica  $r_1$  se midió usando un puente de corriente alterna (frecuencia: 1.000 Hz). La concentración de NaCl que se debía medir fue 0,5 M, y se midió secuencialmente a partir de la solución de baja concentración. A continuación, la membrana se eliminó para dejar solo la solución acuosa de NaCl 0,5 M, y se midió la resistencia eléctrica  $r_2$  entre los

dos polos. Por lo tanto, la resistencia eléctrica  $r$  de la membrana se determinó como  $r_1 - r_2$ .

En la tabla 1, la "resistencia eléctrica de la membrana" se describe brevemente como "resistencia de la membrana".

5 [Coeficiente de permeabilidad al agua ( $\text{ml/m}^2/\text{Pa/hr}$ )]

El coeficiente de permeabilidad al agua de una membrana se midió usando un aparato que tiene los canales de flujo 10 ilustrados en la Fig. 1. En la Fig. 1, el número de referencia 1 representa una membrana; los números de referencia 3 y 4 representan los canales de flujo de una solución suministrada (agua pura) y solución extraída (NaCl 4 M), respectivamente. Además, la flecha de número de referencia 2 representa el flujo de agua separado de la solución suministrada.

15 400 ml de una solución suministrada y 400 ml de una solución extraída se pusieron en contacto a través de una membrana (área de contacto de la membrana:  $18 \text{ cm}^2$ ), y se dejó fluir cada solución a un caudal de 0,11 cm/segundo en la dirección de la flecha de número de referencia 5 usando una bomba peristáltica. La tasa a la que el agua de la solución suministrada permea en la solución extraída a través de la membrana se analizó midiendo las masas de la solución suministrada y la solución extraída en tiempo real, y de esta manera se midió el coeficiente de permeabilidad al agua.

20 Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente Tabla 1.

En el presente caso, los materiales usados en la Tabla 1 se muestran en la siguiente abreviatura. Además, en la siguiente Tabla 1, el tiempo requerido para la reacción de curado por polimerización se describe como "Tiempo requerido para el curado".

25 [Materiales usados y sus abreviaturas]

(Monómero a base de estireno representado por la Fórmula (HSM))

30 VBTMAC: un compuesto ejemplificado SM-1 de (A), cloruro de vinilbencil trimetil amonio (fabricado por Sigma-Aldrich Co. LLC.)

(Agente de reticulación representado por la Fórmula (CL))

35 CL-1: un compuesto ejemplificado CL-1 de (B)

(C) Agente de transferencia de cadena

Tiol bifuncional: ditioeritritol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

40 Tiol trifuncional: bis(ácido 3-mercaptopropiónico) etilenglicol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

Tiol tetrafuncional: pentaeritritol tetra(3-mercaptopropionato) (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

45 Tiol hexafuncional: hexakis(ácido 3-mercaptopropiónico) dipentaeritritol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

(D) iniciador de la polimerización

50 Irgacure 2959 (nombre comercial, fabricado por BASF Japan Ltd.), Compuesto ejemplificado PI-1-2

(G) Inhibidor de la polimerización

4OH TEMPO: 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

55

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1
VBTMAC	17,3	18,3	18,8	18,8	18,8	19,3
CL-1	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Agua	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
4OH TEMPO	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
Irgacure 2959	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Tiol bifuncional	2,0	1,0				

Tiol trifuncional			0,5			
Tiol tetrafuncional				0,5		
Tiol hexafuncional					0,5	
Total (g)	100	100	100	100	100	100
Método de curado	irradiación UV	irradiación UV	irradiación UV	irradiación UV	irradiación UV	irradiación UV
Etapas de ionización	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
Tiempo requerido para el curado (min)	1	1	1	1	1	5
Capacidad de intercambio iónico (meq/g)	3,2	3,3	3,1	3,1	3,1	3,2
Resistencia de la membrana ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	1,70	1,50	1,70	1,72	1,75	1,50
Coefficiente de permeabilidad al agua $\times 10^5$ (ml/m <sup>2</sup> /Pa/hr)	2,80	3,50	2,96	3,02	2,96	4,10
Resistencia de la membrana $\times$ Coeficiente de permeabilidad al agua $\times 10^5$	4,76	5,25	5,03	5,19	5,18	6,15

5 Como es evidente a partir de la Tabla 1, se entiende que los Ejemplos 1 a 5 de las membranas poliméricas funcionales de la invención que tienen una estructura representada por la Fórmula (1) y una estructura representada por la Fórmula (2) tienen valores inferiores del producto del coeficiente de permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana, en comparación con el Ejemplo comparativo 1 de la membrana polimérica funcional que tiene una estructura representada por la Fórmula (2), pero no tiene una estructura representada por la Fórmula (1).

10 A partir de estos resultados, el valor del producto del coeficiente de permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana se pueden reducir usando un compuesto de mercapto polifuncional representado por la Fórmula (3).

Además, se entiende que en los Ejemplos 1 a 4, el tiempo requerido para el curado por polimerización se reduce a 1/5, en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.

15 Habiendo descrito la invención en relación con las presentes realizaciones, es nuestra intención que la invención no esté limitada por ninguno de los detalles de la descripción, salvo que se especifique de otro modo, pero debería interpretarse preferiblemente en general dentro de su espíritu y objetivos según se divulga en las reivindicaciones adjuntas.

20 La presente solicitud reivindica prioridad sobre el documento JP2014-062799 depositado en Japón el 25 de marzo de 2014, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia.

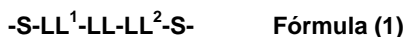
Explicación de las Referencias

- 25 1: membrana
- 2: flecha que indica la permeación de agua en la solución suministrada en la solución extraída a través de la membrana
- 3: canal de flujo de la solución suministrada
- 4: canal de flujo de la solución extraída
- 5: dirección de movimiento del líquido
- 30 10: canales de flujo de aparato para medir el coeficiente de permeabilidad al agua

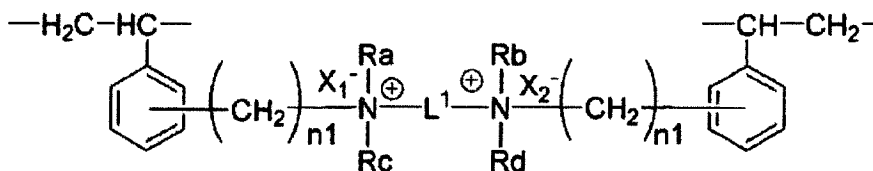
REIVINDICACIONES

1. Una membrana polimérica funcional que comprende:

5 una estructura representada por la siguiente Fórmula (1); y  
una estructura representada por la siguiente Fórmula (2),  
en la que una capacidad de intercambio iónico es 2,0 meq/g a 7,0 meq/g,



10 en la Fórmula (1), LL representa un enlace sencillo o un grupo alquileo que puede tener un sustituyente, -O-, -S-,  
-NR<sup>Z</sup>- o un grupo enlazador obtenido combinándolos, LL<sup>1</sup> y LL<sup>2</sup> cada uno representa independientemente -  
(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)- o -(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)-C(=O)O- (donde el átomo enlazado a LL es un átomo de oxígeno), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno  
15 representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, l representa 1 o 2 y R<sup>Z</sup> representa un  
átomo de hidrógeno o un sustituyente, sin embargo, en un caso en el que los átomos terminales de un  
sustituyente en LL y un sustituyente de R<sup>Z</sup> son un átomo de azufre, LL es el átomo de azufre que tiene un enlace  
para ser incorporado en la cadena polimérica, y

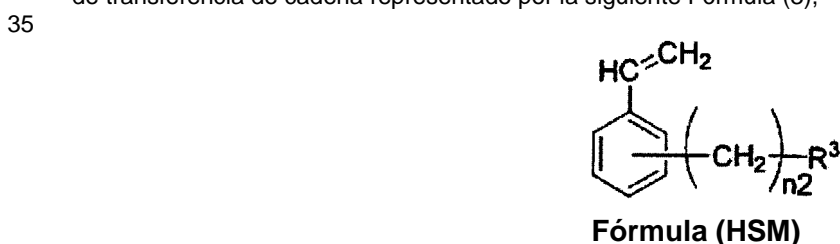


20 **Fórmula (2)**

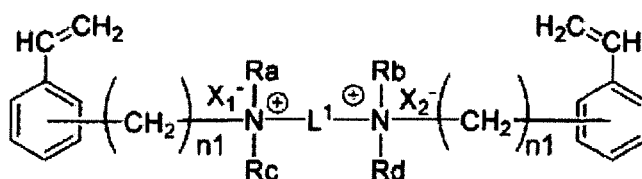
en la Fórmula (2), L<sup>1</sup> representa un grupo alquileo o un grupo alquilenilo, Ra, Rb, Rc y Rd cada uno  
independientemente representa un grupo alquilo o un grupo arilo, Ra y Rb, o/y Rc y Rd se pueden enlazar entre  
sí para formar un anillo, n1 representa un número entero de 1 a 10, y X<sub>1</sub><sup>-</sup> y X<sub>2</sub><sup>-</sup> cada uno representa  
25 independientemente un anión orgánico o inorgánico.

2. La membrana polimérica funcional de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el contenido de la sección de la  
estructura representada por la Fórmula (1) es 0,01 partes en masa a 10 partes en masa con respecto a un total de  
30 100 partes en masa de la membrana polimérica funcional.

3. La membrana polimérica funcional de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 obtenida realizando la reacción de  
curado por polimerización de la composición que contiene un (A) monómero a base de estireno representado por la  
siguiente Fórmula (HSM), un (B) agente de reticulación representado por la siguiente Fórmula (CL) y un (C) agente  
de transferencia de cadena representado por la siguiente Fórmula (3),



en la Fórmula (HSM), R<sup>3</sup> representa un átomo de halógeno o -N+(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>)(X<sub>3</sub><sup>-</sup>) y n2 representa un número entero  
de 1 a 10, donde R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> cada uno representa independientemente un grupo alquilo o grupo arilo lineal o ramificado,  
40 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, o R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden estar enlazados entre sí para formar un anillo hetero alifático y X<sub>3</sub><sup>-</sup> representa un anión  
orgánico o inorgánico,



45 **Fórmula (CL)**

en la Fórmula (CL), L<sup>1</sup> representa un grupo alquileo o un grupo alquilenilo, Ra, Rb, Rc y Rd cada uno  
independientemente representa un grupo alquilo o un grupo arilo, Ra y Rb, o/y Rc y Rd se pueden enlazar entre sí

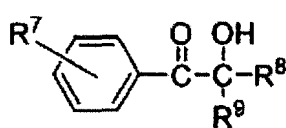
para formar un anillo, n1 representa un número entero de 1 a 10 y X<sub>1</sub><sup>-</sup> y X<sub>2</sub><sup>-</sup> cada uno representa independientemente un anión orgánico o inorgánico, y

**H-S-LL<sup>1</sup>-LL<sup>8</sup>-LL<sup>2</sup>-S-H      Fórmula (3)**

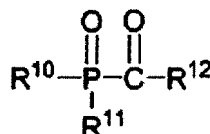
5 en la Fórmula (3), LL<sup>a</sup> representa un enlace sencillo o un grupo alquileo que puede tener un sustituyente, -O-, -S-, -NR<sup>Za</sup>- o un grupo enlazador obtenido combinándolos, LL<sup>1</sup> y LL<sup>2</sup> cada uno representa independientemente -(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)- o -(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)<sub>l</sub>-C(=O)O- (en el que el átomo enlazado a LL<sup>a</sup> es un átomo de oxígeno), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, l representa 1 o 2, R<sup>Za</sup> representa un átomo de hidrógeno o un sustituyente, sin embargo, en un caso en el que los átomos terminales de un sustituyente en LL<sup>a</sup> y un sustituyente de R<sup>Za</sup> son un átomo de azufre, LL<sup>a</sup> es SH.

10 4. La membrana polimérica funcional de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la composición contiene además un (D) iniciador de la polimerización representado por la siguiente Fórmula (PI-1) o (PI-2),

15



**Fórmula (PI-1)**



**Fórmula (PI-2)**

20 en la Fórmula (PI-1), R<sup>7</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi o un grupo arilo, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi o un grupo arilo y R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se pueden enlazar entre sí para formar un anillo, y en la Fórmula (PI-2), R<sup>10</sup> representa un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilo o un grupo arilo, R<sup>11</sup> representa un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo arilo, y R<sup>12</sup> representa un grupo alquilo o un grupo arilo.

25 5. La membrana polimérica funcional de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en la que el contenido del (A) monómero a base de estireno representado por la Fórmula (HSM) es 1 parte en masa a 85 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total de la composición.

30 6. La membrana polimérica funcional de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que el contenido del (B) agente de reticulación representado por la Fórmula (CL) es de 10 partes en masa a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total de la composición.

35 7. La membrana polimérica funcional de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en la que el contenido del (C) agente de transferencia de cadena representado por la Fórmula (3) es de 0,01 partes en masa a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido total de la composición.

8. La membrana polimérica funcional de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en la que la composición contiene un (F) disolvente.

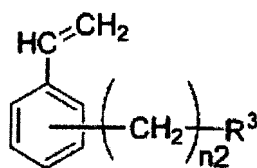
40 9. La membrana polimérica funcional de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el (F) disolvente es agua o un disolvente soluble en agua.

45 10. La membrana polimérica funcional de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además tela tejida sintética, tela no tejida sintética, una película tipo esponja o un soporte tipo película que tiene orificios pasantes finos.

11. La membrana polimérica funcional de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en la que la reacción de curado por polimerización se realiza por calentamiento y/o irradiación de rayos de energía.

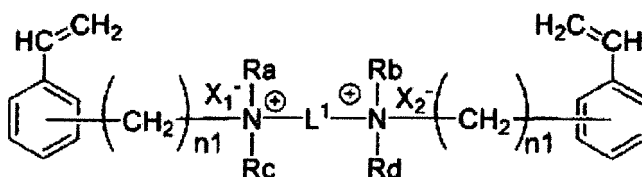
50 12. Un método para producir una membrana polimérica funcional que comprende: realizar una reacción de curado por polimerización de una composición que contiene un (A) monómero a base de estireno representado por la siguiente Fórmula (HSM), un (B) agente de reticulación representado por la siguiente Fórmula (CL) y un (C) agente de transferencia de cadena representado por la siguiente Fórmula (3), en donde la capacidad de intercambio iónico de la membrana polimérica funcional es de 2,0 meq/g a 7,0 meq /g,





Fórmula (HSM)

- 5 en la Fórmula (HSM),  $R^3$  representa un átomo de halógeno o  $-N+(R^4)(R^5)(R^6)(X_3^-)$  y  $n_2$  representa un número entero de 1 a 10, donde  $R^4$  a  $R^6$  cada uno representa independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo lineales o ramificados,  $R^4$  y  $R^5$ , o  $R^4$ ,  $R^5$ , y  $R^6$  pueden estar enlazados entre sí para formar un anillo hetero alifático y  $X_3^-$  representa un anión orgánico o inorgánico,



Fórmula (CL)

- 10 en la Fórmula (CL),  $L^1$  representa un grupo alquileo o un grupo alquenileno, Ra, Rb, Rc y Rd cada uno independientemente representa un grupo alquilo o un grupo arilo, Ra y Rb, o/y Rc y Rd se pueden enlazar entre sí para formar un anillo,  $n_1$  representa un número entero de 1 a 10,  $X_1^-$  y  $X_2^-$  cada uno representa independientemente un anión orgánico o inorgánico, y

H-S-LL<sup>1</sup>-LL<sup>a</sup>-LL<sup>2</sup>-S-H      Fórmula (3)

- 20 en la Fórmula (3), LL<sup>a</sup> representa un enlace sencillo o un grupo alquileo que puede tener un sustituyente, -O-, -S-, -NR<sup>Za</sup>- o un grupo enlazador obtenido combinándolos, LL<sup>1</sup> y LL<sup>2</sup> cada uno representa independientemente  $-(CR^1R^2)_l-$  o  $-(CR^1R^2)_l-C(=O)O-$  (en el que el átomo enlazado a LL<sup>a</sup> es un átomo de oxígeno),  $R^1$  y  $R^2$  cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, l representa 1 o 2,  $R^{Za}$  representa un átomo de hidrógeno o un sustituyente, sin embargo, en un caso en el que los átomos terminales de un sustituyente en LL<sup>a</sup> y un sustituyente de  $R^{Za}$  son un átomo de azufre, LL<sup>a</sup> es SH.

25

FIG. 1

