

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 248**

51 Int. Cl.:

C08J 5/22 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

C09D 11/101 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2015 PCT/GB2015/050157**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15110828**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2015 E 15701412 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 3107956**

54 Título: **Proceso para preparar membranas**

30 Prioridad:

27.01.2014 GB 201401310

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

13.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VAN BERCHUM, BASTIAAN;
VAN ENGELEN, JOHANNES;
VAN BAAK, WILLEM y
BATTING, ADAM**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 672 248 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar membranas

5 La invención se refiere a membranas, a un proceso para su preparación y al uso de tales membranas, por ejemplo, en electrodiálisis o electrodiálisis inversa, y a composiciones curables con radiación.

10 En la electrodiálisis inversa («RED», por sus siglas en inglés), se puede generar electricidad de manera ecológica mezclando dos soluciones iónicas que tienen concentraciones iónicas diferentes, por ejemplo, mezclando agua de mar salada y agua dulce o agua salobre. Esta técnica utiliza una unidad de RED que comprende un apilamiento de membranas que tienen membranas de intercambio catiónico y aniónico alternantes y un electrodo en cada extremo del apilamiento. Cada membrana de intercambio catiónico y aniónico, junto con el espacio entre estas membranas, se denomina a menudo una «celda» y los apilamientos de membranas normalmente comprenden muchas celdas. Normalmente, existe una primera ruta a través de la unidad de electrodiálisis inversa para una solución iónica concentrada, una segunda ruta a través de la unidad de electrodiálisis inversa para una solución iónica diluida. Cuando la solución iónica concentrada se introduce en la primera ruta y la solución iónica diluida se introduce en la segunda ruta, el soluto de la solución concentrada en la primera ruta pasa a través de la membrana hasta la solución diluida en la segunda ruta, estando esto acompañado por la generación de una electricidad de salida a lo largo de los electrodos en los extremos del apilamiento. En los apilamientos existentes la dirección del flujo a través de los apilamientos es normalmente contracorriente o en el sentido de la corriente.

20 El voltaje generado por la diferencia de concentración a lo largo de cada par de membranas es bajo, pero este voltaje se multiplica al aumentar el número de membranas de intercambio catiónico y aniónico alternantes que separan las dos soluciones en el apilamiento de membranas.

25 La electrodiálisis («ED») utiliza apilamientos de membranas similares a los utilizados en la RED pero en este caso la electricidad se aplica a través de electrodos a cada extremo del apilamiento con el fin de eliminar los iones no deseados de una de las soluciones iónicas. La ED se puede utilizar, por ejemplo, para preparar agua potable a partir de agua de mar salada.

Las dos técnicas RED y ED mencionadas anteriormente requieren apilamientos de membranas que comprendan numerosas membranas de intercambio aniónico y catiónico dispuestas de una manera alternante. Por lo tanto, se ha generado una industria que proporciona membranas de intercambio aniónico y catiónico.

30 Los problemas con los apilamientos de membranas existentes incluyen el coste de su producción y el coste de un mantenimiento continuado. Las membranas en el apilamiento se pueden ensuciar con el tiempo, lo que conlleva un tiempo de inactividad para la limpieza. El gofrado es una posible técnica para conferir textura a las membranas pero únicamente cuando las membranas son gruesas y rígidas.

35 Los documentos WO 2013/011273, WO 2013/153360, WO 2013/011272, WO 2013/014420, US 2012/024697, US 2011/097645 y GB 2 217 338 describen composiciones curables con radiación. Sin embargo, ninguno de estos documentos describe un proceso para preparar una membrana de intercambio iónico que tenga un perfil superficial con textura que comprenda la aplicación de una composición curable con radiación a una membrana según un patrón.

40 Aunque se han descrito membranas con textura en publicaciones anteriores, por lo general no se pueden adquirir de proveedores comerciales, posiblemente debido a la dificultad de producción de membranas con textura. Se necesita un proceso rápido y eficaz para producir membranas cargadas con iones que tengan un perfil superficial con textura.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar una membrana de intercambio iónico que tiene un perfil superficial con textura que comprende los pasos (i) y (ii):

- (i) aplicar una composición curable con radiación a una membrana según un patrón; y
- (ii) irradiar y curar de esta manera la composición curable con radiación presente en la membrana;

45 donde la composición curable con radiación comprende:

- a) de un 10 a un 65% en peso de compuesto(s) iónico(s) curable(s) que comprende(n) un grupo etilénicamente insaturado;
 - b) de un 3 a un 60% en peso de agente(s) reticulante(s) que comprende(n) al menos dos grupos etilénicamente insaturados y que tiene(n) un peso molecular promedio numérico («NAMW», por sus siglas en inglés) inferior a 800;
 - c) de un 0 a un 70% en peso de disolvente(s) inerte(s);
 - d) de un 0 a un 10% en peso de iniciador(es) de radicales libres; y
 - e) de un 0.5 a un 25% en peso de agente(s) espesante(s).
- 50

Preferentemente, la composición curable con radiación está exenta de catalizadores, por ejemplo, exenta de partículas de metales nobles (por ejemplo, partículas que comprenden partículas de platino, paladio, osmio, iridio, rodio y/o rutenio y aleaciones que comprenden cualquiera de los anteriores).

La Fig. 1 es una representación esquemática del paso (i) del presente proceso.

- 5 La Fig. 2 es una representación esquemática de una membrana de intercambio iónico que tiene un perfil superficial con textura en ambas caras, preparado mediante el presente proceso.

Las Fig. 3a y 3b ilustran mallas que se pueden utilizar para preparar tamices para su aplicación en el paso (i) del presente proceso.

- 10 En la mitad superior de la Fig. 1, una composición curable con radiación (3) se está presionando contra un tamiz (2) utilizando una raqueta (9). Una parte de la composición (3) pasa a través de agujeros (4) en el tamiz (2) y a la superficie de la membrana (1). En la mitad inferior de la Fig. 1, se puede ver la membrana (1) que porta la parte de la composición curable con radiación (3) que ha pasado a través del tamiz y que da como resultado un patrón correspondiente a los agujeros del tamiz.

- 15 La Fig. 2 ilustra una membrana de intercambio iónico (5) que tiene un perfil superficial con textura en ambas caras. La textura tiene la forma de proyecciones cónicas, regulares, con el mismo tamaño (7), que se parece a un tablero Lego™ con dos lados. En la Fig. 2, el % de textura es <50% (el % de textura se define más adelante).

Las Fig. 3a y 3b son áreas ampliadas de mallas no tejidas y tejidas que se pueden utilizar en el paso (i) del presente proceso.

- 20 En el paso (i) la composición curable con radiación se puede aplicar a la membrana según un patrón utilizando cualquier técnica deseada, por ejemplo, mediante un método de impresión. Los métodos de impresión adecuados incluyen impresión por chorro de tinta, impresión *offset*, huecograbado y especialmente impresión con tamiz.

La impresión permite que se aplique la composición curable con radiación a la membrana según un patrón en el paso (i) y a continuación, la composición curable con radiación se puede curar en el paso (ii), por ejemplo, para «fijar» el patrón tridimensional creado de esta manera.

- 25 El método de impresión con tamiz preferido para aplicar la composición curable con radiación a la membrana según un patrón comprende aplicar la composición curable con radiación a una cara de un tamiz de manera que una parte de la composición curable con radiación pase a través de las aberturas en el tamiz y una parte de la composición curable con radiación está bloqueada por el tamiz y permanezca en la cara del tamiz a la que se aplica. Normalmente, se aplica una presión de impresión a la composición curable con radiación con el fin de hacer que una parte de la composición curable con radiación pase a través de las aberturas del tamiz y llegue a la superficie de la membrana en la cara opuesta del tamiz. La presión de impresión se puede aplicar mediante cualquier medio adecuado, por ejemplo, mediante una raqueta o paleta, por ejemplo, una «paleta para rellenar». La raqueta o paleta se puede mover a través del tamiz, haciendo que la composición curable con radiación pase a través de las aberturas del tamiz.

- 35 El tamiz comprende normalmente una malla, por ejemplo, una malla tejida o no tejida, y se puede formar de cualquier sustancia adecuada (por ejemplo, papel, plástico o metal o dos o más de estos). La malla comprende aberturas que permiten que la composición curable con radiación pase a través y se deposite sobre la membrana para proporcionar el perfil superficial deseado.

- 40 Una malla tejida comprende normalmente una red de alambres o hilos con huecos entre los alambres o hilos a través de los cuales puede pasar la composición (por ejemplo, tal como se ilustra en la Fig. 3b).

- 45 Como alternativa, el tamiz puede comprender una malla no tejida, tal como se ilustra en la Fig. 3a. Los tamices que comprenden una malla no tejida se pueden preparar mediante un proceso que comprende formar electroquímicamente un tamiz metálico formando en un primer baño electroquímico un esqueleto para tamices sobre el cual se proporciona una matriz con un agente separador, retirar el esqueleto para tamices formado de la matriz y someter el esqueleto para tamices a una electrolisis en un segundo baño electroquímico con el fin de depositar metal sobre dicho esqueleto. Esta técnica se puede utilizar para preparar tamices metálicos no tejidos para la impresión con tamices con diversos tamaños de malla (por ejemplo, de 75 a más de 350), grosores (por ejemplo, de aproximadamente 50 a más de 300 micrómetros) y diámetros de hueco (por ejemplo, de 25 micrómetros y mayores) y por lo tanto diversas cantidades de área abierta (por ejemplo, de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 55%), grosores de textura (por ejemplo, un grosor de aproximadamente 5 a más de 350 micrómetros) y resoluciones (por ejemplo, de aproximadamente 90 a 350 micrómetros). Ciertamente el uso de tamices no tejidos en el presente proceso puede dar como resultado una mejora en la vida útil del tamiz, solidez y estabilidad, resistencia al arrugamiento donde virtualmente no se producen roturas o daño durante el montaje de la prensa o impresión. La composición curable con radiación se puede imprimir con tamices sobre la membrana según un patrón en el paso (i) y la composición curable con radiación impresa se puede entonces curar en el paso (ii).

El tamiz se puede reutilizar para producir de manera repetida y rápida membranas de intercambio iónico con textura. Por lo tanto, en un aspecto preferido de la presente invención el proceso es un proceso continuo.

5 En una realización preferida, el proceso es un proceso continuo donde la composición curable con radiación se aplica a la membrana mientras la membrana está en movimiento. El proceso continuo se puede realizar mediante una unidad de producción que comprende una estación de impresión con tamices, una fuente de irradiación para curar la composición, una estación de recogida de la membrana con textura y un medio para mover la membrana desde la estación de impresión con tamices hasta la fuente de irradiación y hasta la estación de recogida de la membrana con textura.

10 Como ejemplos de membranas de intercambio iónico cabe mencionar las membranas de intercambio aniónico y las membranas de intercambio catiónico.

Los pasos (i) y (ii) se pueden realizar una vez o más de una vez, en una o ambas caras de una membrana. Por ejemplo, se puede crear un perfil superficial con textura complejo aplicando más de un patrón de la composición curable con radiación a una o ambas caras de la membrana. La composición curable con radiación puede ser diferente en cada paso de impresión diferente o puede ser la misma.

15 Cuando los pasos (i) y (ii) se realizan en ambas caras de una membrana para proporcionar una membrana de intercambio iónico que tiene un perfil superficial con textura en ambas caras, los pasos se realizan opcionalmente en cada cara de la membrana de manera secuencial (es decir, los pasos (i) y (ii) se realizan en una cara y después en la otra cara) o de manera simultánea (es decir, los pasos (i) y (ii) se realizan en ambas caras de la membrana a la vez).

20 La impresión con tamices puede utilizar un tamiz plano o un tamiz curvo, por ejemplo, un tamiz tubular (cilíndrico). Los tamices tubulares son especialmente útiles para llevar a cabo el presente proceso mediante impresión con tamices rotatorios. Por lo tanto, en una realización, la impresión con tamices comprende imprimir con tamices la composición curable con radiación a través de un tamiz tubular donde la composición curable con radiación se aplica al interior del tamiz tubular, opcionalmente utilizando una racleta o paleta. Se puede utilizar una fuerza de impresión para hacer que la composición pase a través de los agujeros en el tamiz y hasta la superficie de la membrana o sustrato. El tamiz tubular se puede rotar durante el proceso con el fin de aplicar de manera continua la composición curable con radiación en una manera según un patrón a la membrana, por ejemplo, a un carrete de la membrana que se desenrolla continuamente y con el que se alimenta el tamiz rotatorio. Preferentemente la impresión con tamices comprende aplicar una composición curable con radiación a la membrana a través de un tamiz tubular rotatorio, por ejemplo, a una membrana que se está desenrollando de un carrete. Esto se puede denominar impresión con tamices «de carrete a carrete». Este es un proceso especialmente preferido para producir membranas con textura de una manera rápida y continua. También se pueden utilizar procesos alternativos de impresión con tamices tales como «de lámina a lámina» y «de carrete a lámina». Los procesos de impresión con tamices adecuados que no son la impresión con tamices rotatorios incluyen: impresión con tamices de lecho plano (carrusel, de carrete a carrete o de lámina a lámina) e impresión con tamices rotatorios con parada de cilindro (de carrete a carrete o de lámina a lámina).

En una realización, el tamiz comprende una malla, normalmente una malla construida a partir de un metal (por ejemplo, acero inoxidable o níquel) o a partir de un material textil (por ejemplo, una tela polimérica o un material textil tejido). La malla normalmente tiene un patrón regular de aberturas.

40 Opcionalmente, el tamiz comprende además una plantilla (también denominada máscara del tamiz). La plantilla limita las áreas del tamiz a través de las cuales puede pasar la composición curable con radiación.

45 Los tamices preferidos comprenden una malla que tiene un número de malla de 10 a 2400, más preferentemente de 50 a 1000, especialmente de 60 a 400. El número de malla es el número de aberturas por pulgada (2.54 cm). Los tamices preferidos comprenden una malla que tiene un grosor de 10 a 1000 μm , más preferentemente de 50 a 400 μm . Estos tamices preferidos se combinan preferentemente con una plantilla. Para los tamices utilizados sin una plantilla, la malla corresponde preferentemente al perfil superficial con textura deseado y puede tener un número de malla de, por ejemplo, 2 a 200, o un patrón que no se puede caracterizar por un número de malla (por ejemplo, en el caso de una malla no tejida).

50 El área transversal de la malla a través de la cual puede pasar la composición curable con radiación, respecto al área total de la malla, es decir, el porcentaje de área de malla que es «permeable para la tinta», se denomina el «% de área abierta». La malla utilizada en el proceso de la presente invención tiene preferentemente un % de área abierta de un 1 a un 80%, más preferentemente de un 10 a un 70%, especialmente de un 30 a un 60%.

55 Cuando se lleva a cabo la impresión con tamices utilizando un tamiz que comprende una plantilla, la plantilla puede estar en la cara del tamiz más cercana a la membrana y entonces la plantilla también contribuye al grosor de la composición curable con radiación que se imprime sobre la membrana. En este caso, el tamiz (incluida la plantilla) tiene preferentemente un grosor de 20 a 1000 μm , más preferentemente de 40 a 600 μm .

Las partes componentes del tamiz (por ejemplo, la plantilla (cuando está presente)) y la malla pueden formarse a partir de cualquier material adecuado, por ejemplo, un polímero fotosensible (por ejemplo, una resina epoxi) para la plantilla y acero inoxidable, vidrio, poliéster, por ejemplo, polietilentereftalato, y nylon para los otros componentes del tamiz (por ejemplo, la malla o material laminar no tejido que comprende las aberturas).

- 5 Los ejemplos de mallas comercializadas incluyen RotaMesh® (malla no tejida), de SPG Prints, Países Bajos, y Screeny Printing Plates de Gallus, Suiza, para la impresión con tamiz rotatorio. Las mallas RotaMesh® incluyen 75/40, 75/32, 125/15, 215/25, 215/21, 305/17, 305/13, 305/11, 305/8 y 405/17 (el primer número es el número de malla y el segundo número es el % de área abierta). Para la impresión con tamices de lecho plano, los ejemplos de mallas adecuadas incluyen malla JMC Monoplan y malla Wängi de Druma, Países Bajos, mallas de acero inoxidable de Reking, China, y Newman Roller Mesh® de Stretch Devices, Inc., EE. UU.

15 En una realización preferida, la composición curable con radiación aplicada a la membrana forma un perfil superficial con textura de composición curable con radiación (no curada), forma de esta manera las denominadas protrusiones, tiene una altura (o grosor) promedio de 5 µm a 500 µm, especialmente de 10 µm a 300 µm. Se puede lograr la altura (o grosor) deseada eligiendo el grosor del tamiz (por ejemplo, el grosor de la malla, su % de área abierta, grosor de la plantilla (cuando se utilice)), las condiciones del proceso (por ejemplo, la temperatura e intervalo de tiempo entre la impresión y el curado) y la viscosidad de la composición curable con radiación.

20 El perfil superficial resultante está influenciado por varios factores, por ejemplo, el método de aplicación, el hueco entre el tamiz y la membrana durante la impresión con tamices, la racleta y la presión aplicada por la racleta o paleta. En una realización preferida, para los tipos de impresión con tamices de lecho plano, la impresión se realiza de manera que haya un hueco entre el tamiz y la membrana o sustrato de 0.5 mm a 5 cm. Con la impresión con tamices rotatorios no se utiliza hueco.

Preferentemente, la racleta (cuando se utiliza) está hecha de goma, por ejemplo, neopreno, o poliuretano y tiene una dureza Shore A de 50 a 100. Preferentemente, la composición curable con radiación se aplica al tamiz utilizando una presión uniforme.

- 25 El curado en el paso (ii) se realiza cuando la composición curable con radiación está presente en la membrana. De esta manera, la composición se puede unir a la membrana y proporcionar la textura superficial deseada sobre ella.

En el paso (ii) la composición se puede curar mediante irradiación con radiación electromagnética (por ejemplo, luz ultravioleta o un haz electrónico).

- 30 La fuente de radiación puede ser cualquier fuente que proporcione la longitud de onda e intensidad de radiación necesaria para curar la composición. Un ejemplo típico de una fuente de luz UV para el curado es una bombilla D con una salida energética de 600 Watios/pulgada (240 W/cm) como la suministrada por Fusion UV Systems. Las alternativas son la bombilla V y la bombilla H del mismo proveedor.

35 Cuando no se incluye un fotoiniciador en la composición, la composición se puede curar mediante la exposición a un haz electrónico, por ejemplo, utilizando una exposición de 50 a 300 keV. El curado también se puede lograr mediante la exposición a plasma o corona.

Durante el curado, algunos o todos los componentes de la composición polimerizan para formar el perfil superficial deseado. Si se desea, se puede aplicar un curado adicional posteriormente para el acabado, aunque generalmente esto no es necesario.

- 40 Preferentemente, el paso (ii) comienza en los 2 minutos siguientes, más preferentemente en los 60 segundos siguientes a la aplicación de la composición a la membrana.

45 Preferentemente, el curado se logra irradiando la composición durante menos de 30 segundos, más preferentemente menos de 10 segundos, especialmente menos de 3 segundos, más especialmente menos de 2 segundos. En un proceso continuo, la irradiación se produce de manera continua y la velocidad a la cual se mueve la composición a través del haz de irradiación es principalmente lo que determina el periodo de tiempo de la irradiación. Preferentemente, la irradiación utiliza luz ultravioleta. Son longitudes de onda adecuadas, por ejemplo, UV-A (de 390 a 320nm), UV-B (de 320 a 280nm), UV-C (de 280 a 200nm) y UV-V (de 445 a 395nm), siempre que la longitud de onda coincida con la longitud de onda de absorción de cualquier fotoiniciador incluido en la composición.

50 Las fuentes adecuadas de luz ultravioleta incluyen lámparas de arco de mercurio, lámparas de arco de carbono, lámparas de mercurio de presión baja, lámparas de mercurio de presión media, lámparas de mercurio de presión elevada, lámparas de arco de plasma de flujo turbulento, lámparas de haluros metálicos, lámparas de xenón, lámparas de tungsteno, lámparas de halógeno, láseres y diodos emisores de luz ultravioleta. Se prefieren especialmente las lámparas emisoras de luz ultravioleta de tipo de vapor de mercurio de presión media o elevada. En la mayoría de los casos, las lámparas con una emisión máxima entre 200 y 450 nm son especialmente adecuadas.

La salida energética de la fuente de irradiación es preferentemente de 20 a 1000 W/cm, preferentemente de 40 a 500 W/cm, más preferentemente de 50 a 240 W/cm, pero puede ser mayor o menor siempre que se pueda realizar la dosis de exposición deseada. La intensidad de la exposición es uno de los parámetros que se puede utilizar para controlar el grado del curado que puede influenciar el perfil superficial final. Preferentemente, la dosis de exposición es de al menos 40 mJ/cm², más preferentemente de entre 40 y 1500 mJ/cm², de la manera más preferente de entre 70 y 900 mJ/cm² según se mide utilizando un Radiómetro UV de Energía Elevada (UV PowerMap™ de EIT, Inc) en el intervalo UV-A y UV-B indicado por el aparato.

Para alcanzar la dosis de exposición deseada con velocidades de impresión elevadas, se puede utilizar más de una lámpara UV, de manera que la composición se irradie más de una vez.

10 Los grosores de la membrana utilizada en el proceso (es decir, antes de que se haya aplicado a esta la composición) es preferentemente inferior a 500 μm, más preferentemente inferior a 200 μm, especialmente entre 10 y 150 μm, por ejemplo, entre 20 y 100 μm.

15 Preferentemente, la membrana resultante que tiene un perfil superficial con textura (abreviado como «membrana con textura») tiene una capacidad de intercambio iónico de al menos 0.3 meq/g, más preferentemente de al menos 0.5 meq/g, especialmente más de 1.0 meq/g, en función del peso seco total de la membrana con textura.

Preferentemente, la membrana con textura tiene una densidad de carga de al menos 20 meq/m², más preferentemente de al menos 30 meq/m², especialmente de al menos 40 meq/m², en función del área de una membrana seca.

20 Preferentemente las membranas de intercambio aniónico con textura obtenidas mediante el presente proceso tienen una permselectividad para aniones pequeños tales como Cl⁻ de más de un 75%, más preferentemente de más de un 80%, especialmente más de un 85% o incluso más de un 90%. Preferentemente las membranas de intercambio catiónico con textura obtenidas mediante el presente proceso tienen una permselectividad para cationes pequeños tales como Na⁺ de más de un 75%, más preferentemente de más de un 80%, especialmente más de un 85% o incluso más de un 90%.

25 Preferentemente, la membrana con textura tiene una resistencia eléctrica inferior a 10 ohm.cm², más preferentemente inferior a 5 ohm.cm², de la manera más preferente inferior a 3 ohm.cm². Preferentemente, la membrana con textura muestra un hinchado por volumen en agua inferior a un 50%, más preferentemente inferior a un 20%, de la manera más preferente inferior a un 10%. El grado de hinchado se puede controlar seleccionando parámetros adecuados en el paso de irradiación (ii).

30 La captación de agua de la membrana con textura es preferentemente inferior a un 50% en función del peso de la membrana con textura seca, más preferentemente inferior a un 40%, especialmente inferior a un 30%.

La resistencia eléctrica, permselectividad y % de hinchado en agua se puede medir mediante los métodos descritos por Dlugolecki *et al.*, *J. of Membrane Science*, 319 (2008) en las páginas 217-218.

35 Normalmente la membrana con textura es sustancialmente no porosa, por ejemplo, los poros son más pequeños que el límite de detección de un microscopio electrónico de barrido (SEM) estándar. Por lo tanto, utilizando un SEM de emisión de campo JSM-6335F de Jeol (aplicando un voltaje de aceleración de 2 kV, distancia de trabajo de 4 mm, apertura 4, muestra recubierta con Pt con un grosor de 1.5 nm, amplificación de 100 000x, vista inclinada 3°) el tamaño de poro promedio es generalmente inferior a 5 nm, preferentemente inferior a 1 nm.

40 La textura del perfil superficial con textura adopta preferentemente la forma de protrusiones. El patrón de las protrusiones se puede variar ampliamente y puede ser irregular, aunque es preferentemente regular debido a que esto puede dar como resultado una membrana que tiene propiedades de permeación uniformes a lo largo de al menos un 90% de su superficie. Los ejemplos de protrusiones adecuadas incluyen conos circulares, pirámides multiangulares (por ejemplo, pirámide triangular, pirámide cuadrada y pirámide hexagonal), hemisferios, mesas (por ejemplo, mesas cuadradas, triangulares y circulares), domos, conos truncados circulares, pirámides truncadas, diamantes, rebordes cortos y combinaciones de dos o más de los anteriores. Una textura alternativa adopta la forma de salientes, por ejemplo, salientes paralelos, en una o ambas caras de la membrana. Cuando la textura comprende salientes en ambas caras de la membrana, los salientes en cada cara de la membrana pueden tener una orientación idéntica o diferente a los salientes de la otra cara de la membrana. Por ejemplo, la dirección de los salientes en una cara de la membrana es opcionalmente la misma o diferente a la dirección de los salientes en la otra cara de la membrana. Cuando la dirección de los salientes en una cara de la membrana es diferente a la orientación de los salientes en la otra cara de la membrana el ángulo entre las direcciones de los salientes en las dos caras de la membrana es preferentemente de 30 a 150°, más preferentemente de 60 a 120°.

El grado en el que la membrana tiene textura (es decir, el % de textura) se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

55
$$\% \text{ de textura} = (\text{área de la textura} / \text{área de la membrana total}) \times 100\%$$

donde:

el área de la textura es el área de la membrana que se extiende hacia fuera desde el plano de la membrana en la cara relevante, medida cuando la textura alcanza al plano de la membrana (por ejemplo, el área base de estas protrusiones); y

5 el área de la membrana total es el área total eficaz que la cara relevante de la membrana tendría si fuera plana y no tuviera textura (eficaz se refiere al área que entra en contacto con el líquido cuando la membrana se utiliza, es decir, excluida el área de la membrana que forma el sello estanco al agua).

10 El % de textura preferido depende de si la parte de la membrana que se extiende hacia fuera desde el plano de la membrana (por ejemplo, las protrusiones) está cargada con iones.

Cuando la parte de la membrana que se extiende hacia fuera desde el plano de la membrana no está cargada con iones, el % de textura es preferentemente bajo, por ejemplo, inferior a un 25%, más preferentemente inferior a un 15%, especialmente inferior a un 9%, por ejemplo, un 7%, 5%, 4% o un 2%.

15 Cuando la parte de la membrana que se extiende hacia fuera desde el plano de la membrana es iónicamente conductora (es decir, capaz de conducir iones), que es lo que se prefiere, el % de textura puede ser superior debido a que las protrusiones normalmente no interfieren con la capacidad de la membrana para transportar iones. Por lo tanto, cuando la parte de la membrana que se extiende hacia fuera desde el plano de la membrana es iónicamente conductora, el % de textura es preferentemente de un 1 a un 70%, más preferentemente de un 2 a un 40%, especialmente de un 4 a un 30%. Para algunas realizaciones, puede ser adecuado un % de textura bajo incluso
20 cuando la parte de la membrana que se extiende hacia fuera desde el plano de la membrana sea iónicamente conductora, por ejemplo, para reducir el ensuciamiento. En estas circunstancias, el % de textura puede ser, por ejemplo, de un 21 a un 29% o de un 11 a un 18% o incluso de un 6 a un 9%.

25 Cuando las membranas son más bien rígidas y las protrusiones no están cargadas con iones, o tienen una punta que no es iónicamente conductora, tan sólo se necesitan unas pocas protrusiones. En este caso, el % de textura puede ser muy bajo, por ejemplo, de un 1.5 a un 4%, o incluso inferior a un 1%.

En una realización, la textura del perfil superficial con textura comprende protrusiones que no son iónicamente conductoras, o protrusiones que tienen una punta que no es iónicamente conductora, y la cantidad promedio de tales protrusiones es inferior a 1 por cm^2 , o como alternativa de 1.5 a 4 por cm^2 .

30 Preferentemente, la parte de la membrana que se extiende hacia fuera desde el plano de la membrana (es decir, las protrusiones) es iónicamente conductora (es decir, cargada con iones) debido a que esto evita el denominado «efecto de sombra» donde el área superficial eficaz de la membrana se reduce. Esto puede incluso mejorar la eficacia de las membranas al agrandar el área superficial eficaz que conduce iones de las membranas respecto al volumen del flujo líquido.

35 Por lo tanto, se puede utilizar un % de textura relativamente grande cuando la parte de la membrana que se extiende hacia fuera desde el plano de la membrana es iónicamente conductora sin efectos perjudiciales en el rendimiento de la membrana.

40 Preferentemente el perfil superficial con textura comprende protrusiones que tienen una relación entre la longitud (L) promedio y la anchura (W) promedio de 10:1 a 1:10, más preferentemente de 7:1 a 1:7, especialmente de 5:1 a 1:5, más especialmente de 2.5:1 a 1:2.5, cuando se mide en la base de la protrusión. Estas preferencias surgen debido a que a menudo se puede obtener una convección mejor y problemas de bloqueo menores con las relaciones entre L y W mencionadas anteriormente que cuando se utilizan salientes continuos, donde una partícula puede bloquear completamente el paso de un líquido entre dos salientes.

Preferentemente, el perfil superficial con textura comprende protrusiones que tienen una altura (H) promedio de 5 a 500 μm , más preferentemente de 10 a 300 μm . En una realización H es de 120 a 300 μm .

45 En otra realización H es de 55 a 95 μm , o de 15 a 45 μm .

Preferentemente, H es menor que L y W. Esta preferencia surge debido a que puede reducir el hinchado y rizado de la membrana cuando se utiliza la membrana.

50 Preferentemente, el perfil superficial con textura comprende protrusiones de las cuales al menos un 80% (preferentemente un 100%) tienen una dimensión máxima en todas las direcciones (longitud, anchura y altura) inferior a 20 mm. Preferentemente, el perfil superficial con textura comprende protrusiones que tienen una dimensión máxima en todas las direcciones (longitud, anchura y altura) de 0.04 a 10 mm, más preferentemente de 0.05 a 6 mm.

Preferentemente, el perfil superficial con textura comprende protrusiones que están separadas unas de otras por al menos 0.1 mm en promedio, más preferentemente al menos 0.5 mm, por ejemplo, por 1, 2, 4, 8 o 12 mm.

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

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

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

15 Los compuestos catiónico curables preferidos comprenden un grupo de amonio cuaternario. Los ejemplos de tales compuestos incluyen cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, cloruro de 3-metacrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de (ar-vinilbencil)trimetilamonio, cloruro de (2-(metacrililoiloxi)etil)trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio, cloruro de (2-acrilamido-2-metilpropil)trimetilamonio, cloruro de 3-acrilamido-3-metilbutiltrimetilamonio, cloruro de acrililoilamino-2-hidroxipropiltrimetilamonio, cloruro de *N*-(2-aminoetil)acrilamidotrimetilamonio y mezclas que comprenden dos o más de estos.

Preferentemente, la composición comprende de un 12 a un 60% en peso, más preferentemente de un 15 a un 55% en peso, especialmente de un 20 a un 50% en peso, de compuesto(s) iónico(s) curable(s).

- 20 Los grupos etilénicamente insaturados preferidos son los grupos (met)acrílicos, más preferentemente grupos (met)acrilato o (met)acrilamida, especialmente grupos acrílicos, por ejemplo, grupos acrilato o acrilamida.

Preferentemente, el peso molecular del componente b) satisface la ecuación:

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

donde:

- 25 *m* es el número de grupos etilénicamente insaturados presentes en el agente reticulante; y *m* es de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4, especialmente 2 o 3, más especialmente 2; y

W es 350, más preferentemente 200, especialmente 100, más especialmente 85 o 77.

30 Se prefieren los valores más bajos de *W* mencionados anteriormente porque los agentes reticulantes resultantes se reticulan con más eficacia que cuando *W* es más elevado. Por lo tanto, preferentemente el peso molecular del agente reticulante es igual o inferior a 700 Dalton.

35 Los ejemplos de agentes reticulantes que se pueden utilizar como componente b) incluyen agentes reticulantes (met)acrílicos, por ejemplo, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol (200), diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de etilenglicol propoxilado, diacrilato de etoxilato (1.5) de bisfenol A, diacrilato de triclododecanodimetanol, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado (3), triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (4), pentaacrilato de dipentaeritritol y versiones metacrílicas de los anteriores.

El término «(met)» es una abreviatura que significa que el «met» es opcional, por ejemplo, *N,N'*-metilenbis(met)acrilamida es una abreviatura de *N,N'*-metilenbisacrilamida y *N,N'*-metilenbismetacrilamida.

De la manera más preferente, el agente reticulante del componente b) comprende grupos de acrilamida.

40 Los ejemplos de agentes reticulantes que se pueden utilizar como el componente b) que tienen de dos a seis grupos de acrilamida incluyen *N,N'*-metilenbisacrilamida, *N,N'*-etilenbisacrilamida, *N,N'*-propilenbisacrilamida, *N,N'*-butilenbisacrilamida, *N,N'*-(1,2-dihidroxietileno)bisacrilamida, 1,4-diacriloilpiperazina, 1,4-bis(acriloil)homopiperazina, triacriloil-tris(2-aminoetil)amina, triacroidietilentriamina, tetraacriloiltrientetramina y 1,3,5-triacriloilhexahidro-1,3,5-triazina.

45 El componente b) está constituido por uno o más de un agente reticulante (preferentemente un agente reticulante o de 2 a 5 agentes reticulantes). Preferentemente, la composición comprende de un 4 a un 55% en peso, más preferentemente de un 4 a un 50% en peso, especialmente de un 5 a un 40% en peso, más especialmente de un 9 a un 25% en peso del componente b).

50 La inclusión de un disolvente inerte puede ser útil para reducir la viscosidad y/o tensión superficial de la composición, hacer el proceso más fácil en algunos aspectos y también mejorar la permeación de la composición a través del tamiz, y para disolver los componentes sólidos de la composición.

El disolvente inerte puede ser cualquier disolvente que no copolimerice con el componente a) o b) durante el proceso. Es conveniente un disolvente inerte que comprende un disolvente orgánico inerte y agua, especialmente cuando parte o la totalidad del disolvente orgánico inerte es miscible con el agua. El agua es útil para disolver el componente a) y el disolvente orgánico inerte es útil para disolver los componentes orgánicos de la composición.

- 5 En una realización, el disolvente inerte comprende al menos un 50% en peso de agua, más preferentemente al menos un 70% en peso de agua, respecto a la cantidad total del disolvente inerte. Por lo tanto, el disolvente inerte comprende preferentemente menos de un 30% en peso de disolvente orgánico y cualquier disolvente inerte restante es agua. En una realización, la composición está exenta de disolventes orgánicos inertes, lo que proporciona ventajas medioambientales debido a la total ausencia de disolventes orgánicos inertes.
- 10 Preferentemente, la composición comprende de un 5 a un 50% en peso, más preferentemente de un 6 a un 45% en peso, especialmente de un 10 a un 35% en peso del componente c). En una realización, se utiliza justo el suficiente disolvente inerte para disolver los componentes de la composición, por ejemplo, la cantidad de disolvente no es más de un 5% en peso superior a la necesaria para disolver el resto de la composición a la temperatura a la cual se aplica la composición a la membrana. Esto tiene la ventaja de mejorar la permselectividad de la membrana con
- 15 textura y reducir el hinchado de las protusiones.

Los disolventes orgánicos inertes preferidos incluyen alcoholes C₁₋₄ (por ejemplo, monooles tales como metanol, etanol y propan-2-ol); dioles (por ejemplo, etilenglicol y propilenglicol); trioles (por ejemplo, glicerol); carbonatos (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, dicarbonato de di-*t*-butilo y carbonato de glicerina); dimetilformamida; acetona; *N*-metil-2-pirrolidinona; y mezclas que comprenden dos o más de los anteriores. Un disolvente orgánico especialmente preferido es el propan-2-ol.

20

En una realización, el disolvente orgánico inerte tiene un punto de ebullición bajo, por ejemplo, un punto de ebullición inferior a 100 °C. Los disolventes inertes que tienen un punto de ebullición bajo se pueden eliminar fácilmente por evaporación, lo que potencialmente evita la necesidad de un paso de lavado para eliminar el disolvente.

- 25 En una realización, la composición está exenta de iniciadores de radicales libres. Cuando la composición está exenta de iniciadores de radicales libres se puede curar utilizando radiación de haz electrónico.

Preferentemente, la composición comprende de un 0 a un 0.01 a un 10% en peso, más preferentemente de un 0.05 a un 5% en peso, especialmente de un 0.1 a un 2% en peso del componente d). La composición puede comprender uno o más de un fotoiniciador como el componente d).

- 30 Para las acrilamidas, diacrilamidas y acrilamidas superiores, se prefieren los fotoiniciadores de tipo I. Se describen ejemplos de fotoiniciadores de tipo I en el documento WO 2007/018425, de la página 14, línea 23 a la página 15, línea 26, que se incorporan a la presente haciendo referencia a ellos. Los fotoiniciadores especialmente preferidos incluyen alfa-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y 2-hidroxi-2-metil-1-(4-*tert*-butil)fenilpropan-1-ona y óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina.
- 35

Cuando un fotoiniciador está presente en la composición, preferentemente también se incluye un inhibidor de la polimerización (por ejemplo, en una cantidad inferior a un 2% en peso). Esto resulta útil para prevenir el curado prematuro de la composición durante, por ejemplo, el almacenamiento. Los inhibidores adecuados incluyen la hidroquinona, éter monometílico de la hidroquinona, 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol, 4-*t*-butilcatecol, fenotiazina, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoloxi, radical libre, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoloxi, radical libre, 2,6-dinitro-*sec*-butilfenol, sal de aluminio y tris(*N*-nitroso-*N*-fenilhidroxilamina), Omnistab™ IN 510 y mezclas que comprenden dos o más de estos.

40

La composición curable con radiación comprende además opcionalmente un agente antiespumante. Los ejemplos de agentes antiespumantes incluyen agentes antiespumantes a base de silicio (por ejemplo, varios agentes antiespumantes TEGO® de Evonik (Foamex, Airex)); varios agentes antiespumantes Surfynol™ (por ejemplo, DF58, DF62, DF66, y DF178 y DF695) y Airase de Air Products; Silcolapse® de Siliconas Bluestar™; varios agentes antiespumante de Silchem; Octospere de Tiarco Chemical; varios compuestos SILFOAM® de Wacker; varios agentes antiespumantes BYK (por ejemplo, BYK-1740, BYK-1770, BYK-1780, BYK-1785 y BYK-1798) de BYK Chemie); alcoxilatos (por ejemplo, varios agentes antiespumantes DOWFAX™ de Dow); varios agentes antiespumantes de Ineos; y otros tales como BYK-012, BYK-016, BYK-052, BYK-057, BYK-081, BYK-088, BYK-1790 y BYK-1794 de BYK Chemie y Surfynol™ DF-70 y DF-220 de Air Products.

45

50

Preferentemente, las composiciones curables con radiación contienen de un 0.04 a un 2% en peso, más preferentemente de un 0.1 a un 1.0% en peso de agente antiespumante.

- 55 La composición curable con radiación utilizada en el paso (i) tiene preferentemente una viscosidad elevada cuando se mide con una velocidad de cizallamiento baja (esto ayuda a mantener el perfil superficial que se genera desde el paso de impresión con tamices hasta el momento en el que la composición se cura).

Además, la composición curable con radiación utilizada en el paso (i) tiene preferentemente una viscosidad baja cuando se mide con una velocidad de cizallamiento elevada (esto ayuda a que la composición fluya sin problemas cuando se hace pasar a través de los agujeros del tamiz).

5 Por lo tanto, en una realización preferida, la composición curable con radiación utilizada en el paso (i) tiene preferentemente una viscosidad de 30 a 1000 Pa.s (más preferentemente, de 50 a 900 Pa.s) cuando se mide con una velocidad de cizallamiento de 0.1 s^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y una viscosidad de $<20 \text{ Pa.s}$ (más preferentemente $<5 \text{ Pa.s}$) cuando se mide con una velocidad de cizallamiento de 1000 s^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. La viscosidad cuando se mide con una velocidad de cizallamiento de 1000 s^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ es preferentemente $>0.2 \text{ Pa.s}$, más preferentemente $>0.5 \text{ Pa.s}$, por ejemplo, de aproximadamente 1 Pa.s .

10 El medidor de la reología Physica MCR301 de Anton Paar GmbH es un dispositivo adecuado para medir la velocidad de cizallamiento específica y los parámetros reológicos dependientes del tiempo. Preferentemente, los parámetros reológicos (por ejemplo, la viscosidad) se miden a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando el cono-placa en modo rotacional.

15 El agente espesante e) es útil para garantizar que la composición curable con radiación mantiene su forma tridimensional durante el intervalo temporal entre la aplicación y el curado de la composición. El agente espesante es preferentemente un compuesto o combinación de compuestos que es capaz de hacer que la viscosidad de la composición curable con radiación, cuando se mide con una velocidad de cizallamiento de 0.1 s^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, alcance un valor de al menos 30 Pa.s , preferentemente al menos 50 Pa.s , mientras que proporciona a la vez una viscosidad, cuando se mide con una velocidad de cizallamiento de 1000 s^{-1} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, inferior a 20 Pa.s , preferentemente inferior a 5 Pa.s .

20 La relación entre la viscosidad de la composición curable con radiación cuando se mide con una velocidad de cizallamiento de 0.1 s^{-1} y la viscosidad cuando se mide con una velocidad de cizallamiento de 1000 s^{-1} está preferentemente entre 1.5 y 5000, más preferentemente entre 10 y 800, especialmente entre 40 y 600, cuando se mide a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Con el fin de conseguir una combinación deseada de viscosidades deseadas con velocidades de cizallamiento bajas y elevadas, el agente espesante es preferentemente un modificador de la reología o lo comprende.

25 Los modificadores de la reología incluyen amidas de ácidos polihidroxicarboxílicos (por ejemplo, BYK®-405, BYK®-R605); ésteres de ácidos polihidroxicarboxílicos (por ejemplo, BYK®-R606); ureas modificadas (por ejemplo, BYK®-410, BYK®-420); poliuretanos modificados con urea (por ejemplo, BYK®-425); poliuretanos ramificados (por ejemplo, BYK®-428); emulsiones solubles o hinchables alcalinas modificadas hidrofólicamente (por ejemplo, Soltthix® A100 de Lubrizol, varios polímeros Eka Flow de AkzoNobel); *N*-(2-hidroxi)etilendiamina, varios modificadores de la reología Acrysol™ de Dow®, polímeros hidrófilos solubles en la composición y combinaciones de estos. Los polímeros hidrófilos preferidos incluyen el alcohol polivinílico, polietilenglicol, poli(vinilpirrolidona), ácido poliacrílico, poli(2-oxazolina), polietilenimina, poli(acrilamida), poli(*N*-isopropilacrilamida), poliéteres, copolímeros de anhídrido maleico y polielectrolitos.

35 Los sólidos particulados también se pueden utilizar como agentes espesantes, solos u opcionalmente combinados con un modificador de la reología. Los sólidos particulados preferidos incluyen rellenos inorgánicos, por ejemplo, sílice cristalina y amorfa, negro de humo, partículas de arcilla, silicato de aluminio, óxidos metálicos (por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de aluminio) y carbonatos metálicos (por ejemplo, carbonato de calcio) y similares. Además, el sólido particulado también puede mejorar la solidez de la textura en la membrana con textura resultante, y aumentar su resistencia a la abrasión. Los ejemplos de sólidos particulados incluyen opcionalmente óxidos metálicos hidrófilos (ahumados o precipitados) modificados orgánicamente tales como SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 (por ejemplo, varios grados Aerosil® de Evonik, varios agentes HDK® de Wacker, varios grados Xysil de Xunyu Chemical, varios productos CAB-O-SIL® de Cabot, Laevisil SP de Baerlocher); arcillas naturales y sintéticas, por ejemplo, esmectitas y hormitas, por ejemplo, hectoritas, laponitas, bentonitas, y silicatos de aluminio (por ejemplo, varios productos Bentolite® de BYK® y varios productos Bentone® de Elementis).

40 Preferentemente, el sólido particulado, cuando está presente, tiene un tamaño de partícula promedio inferior a $1 \text{ }\mu\text{m}$, más preferentemente inferior a 50 nm , especialmente inferior a 30 nm , por ejemplo, de aproximadamente 7 nm o aproximadamente 20 nm . El tamaño de partícula se relaciona con el área superficial específica tal como se puede determinar mediante el método de absorción de nitrógeno gaseoso de Brunauer, Emmett y Teller (BET). El sólido particulado, cuando está presente, tiene preferentemente un área superficial específica $>50 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferentemente $>150 \text{ m}^2/\text{g}$, especialmente $>250 \text{ m}^2/\text{g}$.

En general, una combinación de aditivos proporciona resultados mejores. Por lo tanto, la composición puede comprender una combinación de varios agentes espesantes, por ejemplo, varios sólidos particulados y/o modificadores de la reología.

55 Preferentemente, la composición comprende de un 1 a un 15% en peso, más preferentemente de un 2 a un 12% en peso, especialmente de un 3 a un 9% en peso del componente e).

La composición curable con radiación utilizada en el paso (i) comprende además opcionalmente f) un agente reticulante que comprende al menos dos grupos etilénicamente insaturados y que tiene un NAMW de al menos 800 Dalton, por ejemplo, de 800 a 8000 Dalton.

5 Los agentes reticulantes (componentes b) y f), cuando están presentes) tienen preferentemente de dos a seis grupos etilénicamente insaturados, más preferentemente dos o tres, especialmente dos grupos etilénicamente insaturados.

10 Los agentes reticulantes comercializados que se pueden utilizar como el componente f) se pueden adquirir de Sartomer e incluyen uretanos alifáticos (por ejemplo, CN9002, CN910, CN9245S, CN962, CN964, CN965, CN966, CN991, CN996 y CN998); uretanos aromáticos (por ejemplo, CN9761 y CN9170); acrilatos de poliéster (por ejemplo, CN2203, CN2609 y CN704); oligómeros con funcionalidad epoxi (por ejemplo, CN186, CN790, CN2003EU y CNUVE150/80); oligómeros de silicona (por ejemplo, CN9800 y CN990); oligómeros de melamina (por ejemplo, CN9890); oligómeros acrílicos (por ejemplo, CN146, CN704, CN816, CN820, CN821, CN823 y CN824).

15 Algunos ejemplos adicionales de agentes reticulantes comercializados que se pueden utilizar como el componente f) se pueden adquirir de Allnex e incluyen acrilatos de uretano alifáticos y aromáticos tales como UCECOAT 6569, UCECOAT 7655, IRR 598, Ebecryl 244, Ebecryl 264, Ebecryl 2002, Ebecryl 2003, Ebecryl 204, Ebecryl 205, Ebecryl 210, Ebecryl 215, Ebecryl 230, Ebecryl 245, Ebecryl 265, Ebecryl 6202, acrilatos de poliéster tales como Ebecryl Leo 10801, Ebecryl 2047, Ebecryl 524, Ebecryl 525 Ebecryl 870, Ebecryl 881, acrilatos epoxi tales como Ebecryl Leo 10601, Ebecryl 3420, Ebecryl 3608, Ebecryl 3639, Ebecryl 3703, Ebecryl 3708, Ebecryl 604, Ebecryl 605, Ebecryl 608, oligómeros acrílicos tales como Ebecryl 740/40 y Ebecryl 7100.

20 Algunos ejemplos adicionales más de agentes reticulantes comercializados que se pueden utilizar como el componente f) se pueden adquirir de BOMAR e incluyen acrilatos de policaprolactona y uretano tales como XRC-841, acrilatos de poliéster y uretano tales como BR-144, BR-302, BR-344, BR-3641AJ, BR-371S, BR-374, BR-543, BR-571, BR-582, acrilatos de poliéster y uretano tales como BR-441B, BR-471, BR-704P, BR-741, BR-742P, BR-7432GB, BR-7432GI30, BR-744P y acrilato multifuncional tal como BR-970BT, BR-990 y XMA-224S.

25 Algunos ejemplos adicionales de agentes reticulantes comercializados que se pueden utilizar como el componente f) incluyen GENOMER 1122, 2252, 2255, 4215, 4302, 4312, 4316 y 4690, y UA 00-022, que se pueden adquirir de Rahn; PHOTOMER 6892, 6230 y 6008 que se pueden adquirir de IGM Resins; NK OLIGO™ U-15HA, UA-W2A, UA-7100, UA-200PA y UA-290TM que se pueden adquirir de SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO. Ltd.; LAROMER LR8987 de BASF; y VERBATIM HD50 y PHVX55 de CHEMENCE.

30 Preferentemente, la composición comprende de un 1 a un 15% en peso, más preferentemente de un 1.5 a un 12% en peso, especialmente de un 2 a un 10% en peso, por ejemplo, un 4 o un 6 o un 8% en peso del componente f).

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

El pH preferido para la composición depende en cierto grado de si el compuesto iónico curable está en forma salina o de ácido libre y de si el grupo iónico es aniónico o catiónico. Preferentemente, la composición tiene un pH de 0.5 a 12. Cuando el compuesto iónico curable porta un grupo aniónico y está al menos en un 95% en la forma salina, la composición tiene preferentemente un pH de 0 a 10, más preferentemente de 0.5 a 6.

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

En un aspecto especialmente preferido, la composición curable con radiación utilizada en el proceso del primer aspecto de la presente invención (que también forma un rasgo adicional de la presente invención) comprende:

- 45 a. de un 12 a un 60% en peso (preferentemente de un 20 a un 50% en peso) de compuesto(s) iónico(s) curable(s) que comprende(n) un grupo acrílico y uno o más grupos ácidos o básicos seleccionados entre grupos sulfo, carboxi, fosfato, amino cuaternario y amino terciario;
- b. de un 4 a un 40 a un 45% en peso (preferentemente, de un 9 a un 25% en peso) de agente(s) reticulante(s) que comprende(n) al menos dos grupos etilénicamente insaturados y que tiene(n) un peso molecular promedio numérico («NAMW») inferior a 800;
- 50 c. de un 5 a un 50% en peso (preferentemente, de un 10 a un 35% en peso) de disolvente(s) inerte(s);
- d. de un 0.01 a un 10% en peso (preferentemente, de un 0.05 a un 5% en peso) de iniciador(es) de radicales libres;
- e. de un 1 a un 15% en peso (preferentemente de un 2 a un 12% en peso) de agente(s) espesante(s) que comprende(n) un relleno inorgánico seleccionado entre óxidos metálicos hidrófilos, negro de humo, arcillas y carbonato de calcio en una forma que tiene un tamaño de partícula promedio inferior a 0.05 μm y/o un área superficial BET superior a 50m²/g (por ejemplo, superior a 150 50m²/g); y
- 55

- f. de un 1 a un 15% en peso (preferentemente, de un 1.5 a un 12% en peso) de agente(s) reticulante(s) que comprende(n) al menos dos grupos etilénicamente insaturados y que tiene(n) un NAMW de 800 a 8000 Dalton.

5 La composición anterior tiene preferentemente una viscosidad a 20 °C y una velocidad de cizallamiento de 0.1 s⁻¹ de entre 30 y 1000 Pa.s y una viscosidad a 20 °C y una velocidad de cizallamiento de 1000 s⁻¹ de entre 0.2 y 20 Pa.s.

En una realización, cuando la composición curable con radiación comprende un compuesto poco soluble que tiene un grupo de acrilamida tal como *N,N'*-metilbisacrilamida, la composición comprende además preferentemente g) una sal(es) no curable(s) disuelta(s) en la composición, por ejemplo, en una cantidad de un 1 a un 45% en peso, más preferentemente de un 2 a un 35% en peso.

10 La sal no curable puede ser cualquier sal que no es capaz de formar un enlace covalente con el agente reticulante en las condiciones utilizadas para curar la composición y que se disuelve en la composición curable con radiación. Normalmente, la sal no curable comprende un grupo aniónico derivado de un ácido (especialmente un ácido inorgánico) y un grupo catiónico (especialmente un grupo catiónico inorgánico). La sal no curable tiene preferentemente una solubilidad en agua a 25 °C de al menos 250 g/L, más preferentemente al menos 400 g/L. Las sales no curables preferidas son sales inorgánicas, por ejemplo, sales inorgánicas de litio, sodio, potasio, amonio, magnesio y calcio y mezclas que comprenden dos o más de tales sales. Los aniones preferidos incluyen el tiocianato, clorato, perclorato, clorito, yoduro, bromuro, nitrato, cloruro y nitrito. El anión preferentemente no es sulfato, sulfito, fosfato y fluoruro.

20 Las sales no curables preferidas incluyen el cloruro de litio, bromuro de litio, nitrato de litio, yoduro de litio, clorato de litio, tiocianato de litio, perclorato de litio, tetrafluoroborato de litio, hexafluorofosfato de litio, hexafluoroarsenato de litio, tiocianato de amonio, cloruro de amonio, yoduro de amonio, nitrato de amonio, cloruro de sodio, bromuro de sodio, nitrato de sodio, tiocianato de sodio, nitrato de calcio, tiocianato de calcio, bromuro de calcio, clorato de calcio, perclorato de calcio, yoduro de calcio, tetrafluoroborato de calcio, hexafluorofosfato de calcio, hexafluoroarsenato de calcio, cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, nitrato de magnesio, tiocianato de magnesio, tiocianato de potasio, clorato de potasio y mezclas que comprenden dos o más de tales sales. Las más preferidas son el cloruro de litio, bromuro de litio, hidróxido de litio, nitrato de litio, nitrato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de calcio y mezclas que comprenden dos o más de tales sales.

25 Preferentemente, la composición está exenta de, o sustancialmente exenta de, compuestos metacrílicos (por ejemplo, compuestos de metacrilato y metacrilamida) que están exentos de grupos acrílicos y comprenden uno o más grupos metacrílicos.

30 La expresión «sustancialmente exento de» significa que contiene menos de un 5% en peso, más preferentemente menos de un 2% en peso, especialmente menos de un 1% en peso. Por lo tanto, la composición comprende preferentemente menos de un 5% en peso, más preferentemente menos de un 2% en peso, especialmente menos de un 1% en peso de compuestos metacrílicos.

35 Por lo tanto, la composición preferida está exenta de, o sustancialmente exenta de, divinilbenceno, estireno y compuestos metacrílicos.

Opcionalmente, la composición comprende ingredientes adicionales, por ejemplo, un agente uniformante/antiapelmazante, un aditivo para el deslizamiento y/o un estabilizante.

40 Hasta ahora, las membranas se han obtenido a menudo en procesos lentos y que consumen mucha energía, que a menudo tienen muchas etapas. La presente invención permite preparar las membranas con textura compuestas en un proceso simple que se puede ejecutar de manera continua durante periodos de tiempo prolongados para producir en masa membranas relativamente baratas.

El grosor de la membrana con textura compuesta, incluida la textura, es preferentemente inferior a 900 µm, más preferentemente inferior a 450 µm, especialmente entre 25 y 300 µm, más especialmente entre 50 y 250 µm.

45 La membrana utilizada en el paso (i) del proceso de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención se puede comprar o se puede preparar la membrana como parte del proceso global para obtener la membrana con textura. La membrana utilizada en el paso (i) comprende preferentemente un soporte poroso, aunque esto no es obligatorio.

50 Por lo tanto, en un segundo aspecto de la presente invención, el proceso comprende además la preparación de la membrana utilizada en el paso (i) mediante un proceso que comprende los pasos (A) y (B):

- (A) impregnar un soporte poroso con una composición curable con radiación;
- (B) formar la membrana irradiando y, de esta manera, curando la composición curable que se puede curar con radiación presente en el soporte poroso.

El proceso de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención proporciona una adhesión sorprendentemente buena entre la membrana y el perfil superficial con textura añadido en los pasos (i) y (ii). Sin desear ceñirse a ninguna teoría, es posible que la adhesión se vea mejorada por algunos de los grupos curables con radiación todavía presentes en la membrana del paso (B) que polimerizan con la composición curable con radiación utilizada para formar la textura superficial en los pasos (i) y (ii). En una realización preferida, la membrana comprende grupos etilénicamente insaturados en su superficie. La presencia de tales grupos puede mejorar la adhesión entre la membrana y el perfil superficial con textura.

En el paso (A) se pueden utilizar composiciones curables con radiación tal como se ha descrito de manera general anteriormente para el paso (i), aunque normalmente se omitirá el componente e) debido a que este material aumenta la viscosidad y, por lo tanto, reduce la capacidad de la composición para impregnar el soporte poroso preferentemente en el paso (A). Por lo tanto, la composición curable con radiación utilizada en el paso (A) comprende preferentemente ninguno o menos sólidos particulados que la composición curable con radiación utilizada en el paso (i). La composición curable con radiación utilizada en el paso (i) tiene preferentemente una viscosidad superior que la composición curable con radiación utilizada en el paso (A).

El soporte poroso también se puede tratar para modificar su energía superficial, por ejemplo, hasta valores por encima de 45 mN/m, preferentemente por encima de 55 mN/m.

Con el fin de producir una composición con una fluidez suficiente para su aplicación con una máquina de recubrimiento de velocidad elevada, se prefiere que la composición curable con radiación utilizada en el paso (A) tenga una viscosidad inferior a 5000 mPa.s cuando se mide a 35 °C, más preferentemente de 1 a 1500 mPa.s cuando se mide a 35 °C. De la manera más preferente, la viscosidad de la composición utilizada en el paso (A) es de 2 a 500 mPa.s cuando se mide a 35 °C. Para los métodos de recubrimiento tales como el recubrimiento con rodillo deslizante, la viscosidad preferida es de 2 a 150 mPa.s cuando se mide a 35 °C.

Los fotoiniciadores se pueden incluir en la composición utilizada en el paso (A), tal como se ha mencionado anteriormente en relación con el paso (ii), y se necesitan normalmente cuando el curado utiliza radiación de luz visible o UV.

Cuando es posible preparar las membranas con textura en lotes utilizando un soporte estacionario, para conseguir todas las ventajas de la invención se prefiere mucho más la preparación de la membrana con textura de manera continua mediante impresión con tamices en una membrana móvil. La membrana puede estar en forma de un rodillo que se desenrolla continuamente o la membrana puede descansar sobre una cinta accionada de manera continua (o una combinación de estos métodos). Utilizando tales técnicas se puede aplicar la composición a la membrana de manera continua o se puede aplicar en lotes grandes.

En un segundo aspecto de la presente invención, el soporte poroso se puede impregnar con una primera composición curable aplicando la composición al soporte poroso mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, recubrimiento por cortina, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por cuchilla al aire, recubrimiento deslizante, recubrimiento con rodillo prensador, recubrimiento con rodillo de marcha hacia adelante, recubrimiento con rodillo de marcha hacia atrás, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por contacto, recubrimiento con barras o recubrimiento por pulverización. El recubrimiento de múltiples capas se puede realizar simultánea o consecutivamente.

Por comodidad, los autores se referirán a la composición curable con radiación utilizada en el paso (A) (es decir, para preparar la membrana que se utiliza en el paso i)) como la «primera composición curable con radiación» y la composición curable con radiación utilizada en el paso (i) (es decir, la composición curable con radiación que se aplica con tamices a la membrana) como la «segunda composición curable con radiación».

Por lo tanto, en un proceso preferido de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, los pasos (A), (B), (i) y (ii) se realizan de manera continua, es decir, el proceso de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención es preferentemente un proceso continuo.

El proceso de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención se realiza preferentemente utilizando una unidad de fabricación que comprende los siguientes componentes:

- (a) una estación de aplicación de la primera composición curable para impregnar un soporte poroso con una primera composición curable con radiación;
- (b) una primera fuente de irradiación para irradiar y, de esta manera, curar la composición curable que se puede curar con radiación presente en el soporte poroso, para formar de esta manera una membrana;
- (c) una estación de aplicación de la segunda composición curable para aplicar una segunda composición curable con radiación sobre la membrana;
- (d) una segunda fuente de irradiación para irradiar y, de esta manera, curar la membrana que porta la segunda composición curable con radiación, para formar de esta manera una membrana con textura;
- (e) una estación de recogida de la membrana con textura; y
- (f) un medio para mover el soporte poroso impregnado con la primera composición curable con radiación hasta la primera fuente de irradiación, un medio para mover la membrana formada hasta la estación de

aplicación de la segunda composición curable, un medio para mover la membrana que porta la segunda composición curable con radiación hasta la segunda fuente de irradiación y un medio para mover la membrana con textura hasta la estación de recogida de la membrana con textura.

5 Las estaciones de aplicación de la composición curable se pueden ubicar en posiciones anteriores respecto a las respectivas fuentes de irradiación y las fuentes de irradiación se ubican en una posición anterior respecto a la estación de recogida de la membrana con textura.

Por comodidad, se puede utilizar el mismo medio para realizar la totalidad del paso (f), por ejemplo, se pueden utilizar una serie de cintas y/o rodillos para realizar la totalidad del traslado mencionado en el paso (f).

10 Con las técnicas de recubrimiento adecuadas, las composiciones curables se pueden aplicar al soporte poroso y la membrana mientras el soporte poroso y/o la membrana se mueven a una velocidad de más 5 m/min, por ejemplo, se puede alcanzar más de 10 m/min o incluso más, tal como 20 m/min, 30 m/min o hasta 100 m/min.

15 Antes de aplicar cualquiera de las composiciones curables, o las dos, la superficie del soporte poroso y/o la membrana se pueden someter a un tratamiento mediante descarga corona, tratamiento mediante descarga luminiscente, tratamiento con plasma, tratamiento con llama, tratamiento mediante irradiación con luz ultravioleta o similares, por ejemplo, con el objetivo de mejorar su humectabilidad o su adherencia. El tratamiento del soporte se desea especialmente cuando se pretende que el soporte permanezca en la membrana con textura con el fin de proporcionar resistencia mecánica.

20 Para mejorar la adherencia de la segunda composición curable con radiación a la membrana, se puede pretratar la membrana para introducir grupos reactivos, por ejemplo, injertándola o tratándola con (una solución de) un promotor de la adhesión, y/o se puede incluir un promotor de la adhesión en la segunda composición curable con radiación.

Las preferencias para la irradiación en el paso (B) son tal como se han descrito anteriormente en relación con el paso (ii), aunque obviamente los pasos (ii) y (B) pueden utilizar diferentes longitudes de onda, tiempos e intensidades de irradiación, dependiendo de las composiciones curables con radiación particulares utilizadas en cada uno de estos pasos.

25 En el paso (ii) y el paso (B) (cuando se realiza), el curado se logra preferentemente irradiando la composición curable con radiación relevante durante menos de 10 segundos, más preferentemente menos de 5 segundos, especialmente menos de 3 segundos más especialmente menos de 2 segundos. En un proceso continuo, la irradiación se produce de manera continua y la velocidad a la cual se mueve la composición curable a través del haz de irradiación es principalmente lo que determina el periodo de tiempo del tiempo de curado.

30 Cuando se utiliza luz UV de intensidad elevada para el curado se puede generar una cantidad considerable de calor. Para evitar el sobrecalentamiento se puede aplicar, por lo tanto, aire de refrigeración o líquido de refrigeración a las lámparas y/o la membrana con soporte/textura. También se pueden utilizar rodillos refrigerantes para reducir la temperatura de la membrana. A menudo, se irradia una dosis significativa de luz IR junto con el haz de UV. En una realización, el curado se realiza mediante irradiación que utiliza luz UV filtrada a través de una placa de cuarzo que refleja IR.

35 El soporte al que se hace referencia en el paso (A) puede ser una tela sintética tejida o no tejida, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilo, poliéster, poliamida y copolímeros de estos, o membranas con textura porosas con base de, por ejemplo, polisulfona, poliétersulfona, polifenilensulfona, sulfuro de polifenileno, poliimida, polieterimida, poliamida, poliamidoimida, poliacrilonitrilo, policarbonato, poliacrilato, acetato de celulosa, polipropileno, poli(4-metil-1-penteno), fluoruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, polihexafluoropropileno, policlorotrifluoroetileno y copolímeros de estos. Los soportes porosos y materiales de refuerzo comercializados se pueden adquirir de proveedores, por ejemplo, de Freudenberg Filtration Technologies (materiales Novatexx) y Sefar AG.

45 Las membranas con textura de la invención se destinan principalmente para su uso en procesos de intercambio iónico, por ejemplo, electrodiálisis o electrodiálisis inversa, especialmente para generar energía azul. Sin embargo, se contempla que las membranas con textura también son útiles para otros propósitos.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una membrana de intercambio iónico que tiene un perfil superficial con textura obtenido mediante un proceso de acuerdo con el primer o segundo aspecto de la presente invención.

50 De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una membrana con textura de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención en un proceso de intercambio iónico, por ejemplo, en electrodiálisis o electrodiálisis inversa, para la generación de energía, el tratamiento de agua o para la recolección de sales y/o metales.

55 De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona una unidad de electrodiálisis o electrodiálisis inversa, un módulo de electrodesionización, un dispositivo de desionización capacitiva (por ejemplo,

un flujo a través de un capacitador), un aparato de diálisis por difusión o un módulo de destilación con membrana, que comprende una o más membranas con textura de acuerdo con la presente invención. El módulo de electrodesionización es preferentemente un módulo de electrodesionización continua.

5 Preferentemente, la unidad de electrodiálisis o electrodiálisis inversa o el módulo de electrodesionización o el flujo a través del capacitador comprende al menos un ánodo, al menos un cátodo y una o más membranas con textura de acuerdo con la presente invención. Además, la unidad comprende preferentemente una entrada para proporcionar un flujo de agua salada a través del canal de la celda de acuerdo con la presente invención y (para la unidad de electrodiálisis inversa) una entrada para proporcionar un flujo de agua que tiene un contenido de solutos diferente a lo largo de la(s) pared(es) externa(s) de la celda de manera que los iones pasan a través de las membranas.

10 En una realización preferida, la unidad comprende al menos 1, más preferentemente al menos 4, por ejemplo, aproximadamente 36, 64, 200, 600 o hasta 1500, membranas con textura de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, dependiendo el número de celdas de la aplicación.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso.

15 En los siguientes Ejemplos se utilizan las siguientes abreviaturas:

| | | |
|----|---------------|---|
| | AMPS | es ácido 2-acriloilamido-2-metilpropanosulfónico de Hang-Zhou (China). |
| | DMAPAA-Q | es una solución al 75% en peso de <i>N,N</i> -dimetilaminopropilacrilamida, cloruro de metilo cuaternario en agua de Kohjin (Japón). |
| | MBA | es un agente reticulante de <i>N,N</i> -metilbisacrilamida de NAMW 154 de Sigma Aldrich. |
| 20 | BAHP | es un agente reticulante de 1,4-bis(acriloil)homopiperazina de NAMW inferior a 800, sintetizado como se describe en el documento WO 2010/106356. |
| | CN965 | es un agente reticulante de diacrilato de uretano alifático de NAMW 5600 de Sartomer. |
| | CN910A70 | es un agente reticulante de diacrilato de uretano alifático de NAMW 3600, diluido con un 30% de diacrilato de tripropilenglicol de Sartomer. |
| 25 | CN998B80 | es un agente reticulante de diacrilato de uretano alifático de NAMW 2200, diluido con un 20% de diacrilato de hexanodiol de Sartomer. |
| | CN2203 | es un agente reticulante de diacrilato de poliéster de NAMW 3400 de Sartomer. |
| | CN2609 | es un agente reticulante de diacrilato de poliéster de NAMW >800 de Sartomer. |
| | CN704 | es un agente reticulante de diacrilato de poliéster de NAMW 5000 de Sartomer. |
| 30 | CN186 | es un agente reticulante de diacrilato epoxi de NAMW 1800 de Sartomer. |
| | CN2003EU | es un agente reticulante de diacrilato epoxi de NAMW 3000 de Sartomer. |
| | CNUVE150/80 | es un agente reticulante de diacrilato epoxi de NAMW 4000, diluido con un 20% de diacrilato de tripropilenglicol de Sartomer. |
| 35 | CN964A85 | es un oligómero de diacrilato de uretano basado en un poliéster alifático de NAMW 3700, diluido con un 15% de diacrilato de tripropilenglicol de Sartomer. |
| | SR-259 | es un agente reticulante de diacrilato de polietilenglicol (200) de NAMW 302 de Sartomer. |
| | MeHQ | es un éter monometílico de hidroquinona, un inhibidor de la polimerización de Merck. |
| | IPA | es 2-propanol de Shell (un disolvente inerte). |
| | Darocur™ 1173 | es un fotoiniciador de BASF. |
| 40 | AeroSil®380 | está constituido por partículas de sílice ahumadas con un tamaño de partícula promedio de 7 nm y un área superficial específica de 380 m ² /g de Evonik (un agente espesante de un óxido metálico hidrófilo). |
| | Sigma S5505 | está constituido por partículas de sílice ahumadas con un tamaño de partícula promedio de 0.2 μm y un área superficial específica de 200 m ² /g de Sigma Aldrich (un agente espesante de un óxido metálico hidrófilo). |
| 45 | | |

- Sigma S5130 está constituido por partículas de sílice ahumadas con un tamaño de partícula promedio de 7 nm y un área superficial específica de 395 m²/g de Sigma Aldrich (un agente espesante de un óxido metálico hidrófilo).
- 5 Shengke-206T está constituido por nanopartículas de carbonato de calcio precipitado que tienen un tamaño de partícula promedio de 40-70 nm y un área superficial específica (BET) de 24-30 m²/g, obtenido de ShengdaTech, Inc.
- BYK®-405 es una solución de amidas de ácido polihidroxicarboxílico de BYK.
- BYK®-425 es una solución al 50% en peso de un aditivo de control de la reología basado en poliuretano de BYK.
- 10 BYK®-428 es una solución al 25% en peso de un aditivo de control de la reología basado en poliuretano de BYK.
- HEED es *N*-(2-hidroxietil)etilendiamina de Sigma Aldrich.
- LiNO₃ es nitrato de litio.
- LiOH.H₂O es hidróxido de litio monohidratado.
- 15 Los valores de viscosidad que se proporcionan en las tablas se midieron a 20 °C utilizando un medidor de la reología Physica MCR301 de Anton Paar GmbH utilizando el cono-placa en modo de rotación y se expresan en Pa.s. "Visco a 0.1 s⁻¹" y "Visco a 1000 s⁻¹" se refieren a la viscosidad con una velocidad de cizallamiento de 0.1 s⁻¹ y 1000 s⁻¹, respectivamente. El procedimiento para medir los valores de la viscosidad con diferentes velocidades de cizallamiento fue el siguiente: Comenzando en un tiempo que se denominará T₀, la composición a prueba se sometió a una velocidad de cizallamiento de 0.1 s⁻¹ durante 60 segundos, tras los cuales la velocidad de cizallamiento se aumentó gradualmente hasta un valor de 1000 s⁻¹ a lo largo de un período de 150 segundos. La composición se mantuvo con una velocidad de cizallamiento de 1000 s⁻¹ durante 15 segundos, tras los cuales se determinó el valor de la viscosidad a 1000 s⁻¹ y se registró como "Visco a 1000 s⁻¹". A continuación, se redujo bruscamente la velocidad de cizallamiento hasta un valor de 0.1 s⁻¹ y se mantuvo a esta velocidad de cizallamiento durante 60 segundos. El valor de la viscosidad a 0.1 s⁻¹ se determinó 25 segundos después de la reducción brusca (es decir, a T₀ + 250 segundos).
- 20
- 25

La «relación visco» es la relación entre el valor de la viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 0.1 s⁻¹ y el valor de la viscosidad a una tasa de cizallamiento de 1000 s⁻¹.

Ejemplos 1 a 36 y Ejemplos comparativos CE1 a CE3

- 30 Se prepararon las composiciones madre A, B, C, D y E mezclando los componentes que se muestran a continuación en la Tabla 1:

Tabla 1 – Composiciones madre

| Componente | Tipo de componente | Composición Madre A | Composición Madre B |
|-----------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| | | Cantidad (partes) | Cantidad (partes) |
| AMPS | a) | 49.1 | 0 |
| DMAPAA-Q | a) | 0 | 53.2 |
| MBA | b) | 11.6 | 9.9 |
| Agua | c) | 20 | 7 |
| IPA | c) | 8 | 8.4 |
| Darocur™ 1173 | d) | 0.5 | 0.5 |
| LiOH.H ₂ O | g) | 9.8 | 0 |
| LiNO ₃ | g) | 0 | 20 |
| MEHQ | estabilizante | 0.05 | 0.05 |
| Surfactante | surfactante | 1 | 1 |

Tabla 1 continuación:

| Componente | Tipo de componente | Composición Madre C | Composición Madre D | Composición Madre E |
|-----------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | Cantidad (partes) | Cantidad (partes) | Cantidad (partes) |
| AMPS | a) | 28.7 | 0 | 0 |
| DMAPAA-Q | a) | 0 | 18.4 | 53.2 |
| BAHP | b) | 43.3 | 43.6 | 0 |
| MBA | b) | 0 | 0 | 9.9 |
| SR-259 | b) | 0 | 0 | 13.4 |
| Agua | c) | 11.2 | 33.0 | 0 |
| IPA | c) | 9.5 | 0 | 0 |
| Darocur™ 1173 | d) | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| LiOH.H ₂ O | g) | 5.7 | 0 | 0 |
| LiNO ₃ | g) | 0 | 3.6 | 20 |
| MEHQ | estabilizante | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Surfactante | surfactante | 1 | 1 | 1 |

5 Las composiciones curables con radiación de acuerdo con la invención se prepararon a continuación a partir de las composiciones madre anteriores A a E mezclando los ingredientes indicados a continuación en las Tablas 2 a 6 en una Mezcladora a Vacío Centrífuga Planetaria de Thinky, EE. UU., a 40 °C y 2000 rpm. La mezcla se llevó a cabo durante 30 segundos en presencia de aire y después durante 90 segundos más a vacío para eliminar cualesquiera gases disueltos. Las composiciones curables con radiación descritas a continuación en las Tablas fueron impresas con tamices según un patrón utilizando una Máquina de Impresión con Tamices Planos AT-P760 de Alraun Technik, Alemania, sobre membranas de intercambio iónico de Fujifilm. Las composiciones curables con radiación obtenidas a partir de las Composiciones Madre A y C se imprimieron sobre membranas de intercambio aniónico y las composiciones curables con radiación obtenidas a partir de las Composiciones Madre B, D y E se imprimieron sobre membranas de intercambio catiónico.

15 Las composiciones impresas se curaron en las membranas utilizando un Light Hammer LH10 de Fusion UV Systems equipado con una bombilla D que funciona a un 100% de intensidad con una velocidad de 30 m/min (paso único) para obtener membranas que tienen perfiles superficiales con textura. Los perfiles superficiales tuvieron una forma rectangular de aproximadamente una longitud de 1 mm, una anchura de 1 mm y una altura de 120 µm. La distancia entre las protuberancias fue de aproximadamente 2 mm.

20 La adhesión húmeda de las composiciones curadas, impresas con tamices a las membranas subyacentes se midió equilibrando las membranas impresas, con textura en agua durante 2 horas y arañando el perfil superficial con textura con una uña. Cuando las protuberancias presentes en el perfil superficial con textura no se pudieron eliminar arañando, se calificó la adhesión húmeda como «buena»; cuando se pudieron eliminar fácilmente se calificó la adhesión húmeda como «mala»; y cuando las protuberancias se pudieron eliminar pero con dificultad se calificó la adhesión húmeda como «aceptable». Los resultados se muestran en la línea final de cada una de las siguientes tablas.

Ejemplos Comparativos CE1, CE2 y CE3 en la Tabla 4 carecieron del componente e) (el agente espesante).

25 El Ejemplo Comparativo CE3 no espesó de manera significativa.

Tabla 2

| | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. 5 | Ej. 6 | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Composición Madre A | 89.7 | 89.7 | 89.7 | 89.7 | 89.7 | 89.7 | 89.7 | 89.7 | 89.7 |

ES 2 672 248 T3

| | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. 5 | Ej. 6 | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Aerosil® 380 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| BYK®-425 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| CN965 | 6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| CN910A70 | | 6 | - | - | - | - | - | - | - |
| CN998B80 | - | - | 6 | - | - | - | - | - | - |
| CN2203 | - | - | - | 6 | - | - | - | - | - |
| CN2609 | - | - | - | - | 6 | - | - | - | - |
| CN704 | - | - | - | - | - | 6 | - | - | - |
| CN186 | - | - | - | - | - | - | 6 | - | - |
| CN2003EU | - | - | - | - | - | - | - | 6 | - |
| CNUVE150/80 | - | - | - | - | - | - | - | - | 6 |
| Adhesión húmeda | buena | buena | buena | buena | buena | buena | buena | buena | buena |
| Visco a 0.1 s ⁻¹ | 225 | 263 | 350 | 291 | 310 | 204 | 160 | 266 | 240 |
| Visco a 1000 s ⁻¹ | 1.4 | 1.2 | 1.6 | 1.3 | 1.5 | 1.2 | 1.2 | 1.3 | 1.3 |
| Relación Visco | 159 | 219 | 219 | 224 | 207 | 170 | 133 | 205 | 185 |

Tabla 3

| | Ej. 10 | Ej. 11 | Ej. 12 | Ej. 13 | Ej. 14 | Ej. 15 | Ej. 16 | Ej. 17 | Ej. 18 |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Composición Madre B | 89.7 | 89.7 | 89.7 | 89.7 | 89.7 | 89.7 | 89.7 | 89.7 | 89.7 |
| BYK®-425 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Aerosil® 380 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| CN965 | 6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| CN910A70 | - | 6 | - | - | - | - | - | - | - |
| CN998B80 | - | - | 6 | - | - | - | - | - | - |
| CN2203 | - | - | - | 6 | - | - | - | - | - |
| CN2609 | - | - | - | - | 6 | - | - | - | - |
| CN704 | - | - | - | - | - | 6 | - | - | - |

ES 2 672 248 T3

| | Ej. 10 | Ej. 11 | Ej. 12 | Ej. 13 | Ej. 14 | Ej. 15 | Ej. 16 | Ej. 17 | Ej. 18 |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CN186 | - | - | - | - | - | - | 6 | - | - |
| CN2003EU | - | - | - | - | - | - | - | 6 | - |
| CNUVE150/80 | - | - | - | - | - | - | - | - | 6 |
| Adhesión húmeda | buena | buena | buena | buena | buena | buena | buena | buena | buena |
| Visco a 0.1 s ⁻¹ | 80 | 78 | 75 | 74 | 60 | 78 | 62 | 89 | 74 |
| Visco a 1000 s ⁻¹ | 1.0 | 0.9 | 0.7 | 0.9 | 0.9 | 1.2 | 1.2 | 1.0 | 1.1 |
| Relación Visco | 80 | 87 | 107 | 82 | 67 | 65 | 52 | 89 | 67 |

Tabla 4

| | Ej. 19 | Ej. 20 | Ej. 21 | Ej. 22 | Ej. 23 | Ej. 24 | Ej. 25 | CE1 | CE2 |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|------|------|
| Composición Madre A | 93.7 | 90.7 | 90.7 | 87.7 | 96.7 | 90.7 | 90.7 | 97 | 94 |
| BYK®-425 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0 | 0 |
| AeroSil® 380 | 3 | 6 | 3 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sigma S5505 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| Sigma S5130 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| CN964A85 | 3 | 3 | 6 | 6 | 0 | 6 | 6 | 3 | 6 |
| Adhesión húmeda | buena | buena | buena | buena | aceptable | buena | buena | mala | mala |
| Visco a 0.1 s ⁻¹ | 266 | 552 | 240 | 495 | 310 | 147 | 265 | 1.2 | 1.6 |
| Visco a 1000 s ⁻¹ | 1.1 | 1.6 | 1.2 | 1.6 | 1.6 | 1.0 | 1.3 | 1.1 | 1.2 |
| Relación Visco | 242 | 345 | 200 | 309 | 194 | 147 | 204 | 1 | 1 |

Tabla 5

| | Ej. 26 | Ej. 27 | Ej. 28 | Ej. 29 | Ej. 30 | Ej. 31 | Ej. 32 | Ej. 33 | CE3 |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|
| Composición Madre A | 88 | 85 | 87.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Composición Madre B | 0 | 0 | 0 | 87 | 0 | 0 | 0 | 89.2 | 88 |
| Composición Madre C | 0 | 0 | 0 | 0 | 89.7 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Composición Madre D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 89.7 | 0 | 0 | 0 |
| Composición Madre E | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 89.7 | 0 | 0 |

ES 2 672 248 T3

| | Ej. 26 | Ej. 27 | Ej. 28 | Ej. 29 | Ej. 30 | Ej. 31 | Ej. 32 | Ej. 33 | CE3 |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| Shengke-206T | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 |
| AeroSil® 380 | 4 | 6 | 6 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3.5 | 0 |
| BYK®-405 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BYK®-425 | 0 | 0 | 0.5 | 0 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0 |
| BYK®-428 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| HEED | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CN998B80 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Adhesión húmeda | buena | buena | buena | buena | buena | buena | buena | buena | n.a. |
| Visco a 0.1 s ⁻¹ | 102 | 324 | 225 | 900 | 245 | 84 | 110 | 78 | <1 |
| Visco a 1000 s ⁻¹ | 0.9 | 1.3 | 1.2 | 1.5 | 1.3 | 0.8 | 1.0 | 0.7 | <1 |
| Relación Visco | 113 | 249 | 188 | 600 | 188 | 105 | 110 | 111 | 1. |

Tabla 6

| | Ej. 34 | Ej. 35 | Ej. 36 |
|------------------------------|--------|--------|--------|
| Composición Madre A | 89.94 | | |
| Composición Madre B | | 88.7 | 88.5 |
| AeroSil® 380 | 4 | 5 | 5 |
| BYK®-425 | 0.06 | 0.3 | 0.5 |
| CN998B80 | 6 | 6 | 6 |
| Adhesión húmeda | buena | buena | buena |
| Visco a 0.1 s ⁻¹ | 138 | 160 | 46 |
| Visco a 1000 s ⁻¹ | 1.3 | 1.1 | 0.9 |
| Relación Visco | 106 | 145 | 51 |

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una membrana de intercambio iónico que tiene un perfil superficial con textura que comprende los pasos (i) y (ii):
- 5 (i) aplicar una composición curable con radiación a una membrana según un patrón; y
(ii) irradiar y curar de esta manera la composición curable con radiación presente en la membrana;
- donde la composición curable con radiación comprende:
- 10 a) de un 10 a un 65% en peso de compuesto(s) iónico(s) curable(s) que comprende(n) un grupo etilénicamente insaturado;
b) de un 3 a un 60% en peso de agente(s) reticulante(s) que comprende(n) al menos dos grupos etilénicamente insaturados y que tiene(n) un peso molecular promedio numérico inferior a 800;
c) de un 0 a un 70% en peso de disolvente(s) inerte(s);
d) de un 0 a un 10% en peso de iniciador(es) de radicales libres; y
e) de un 0.5 a un 25% en peso de agente(s) espesante(s).
- 15 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde durante el curado algunos o todos los componentes de la composición polimerizan para formar el perfil superficial deseado.
3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la composición curable con radiación utilizada en el paso (i) tiene una viscosidad de 30 a 1000 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 0.1 s⁻¹ y una viscosidad <20 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 1000 s⁻¹, cuando se mide a 20 °C de acuerdo con el método de la descripción.
- 20 4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la relación entre la viscosidad cuando se mide a una velocidad de cizallamiento de 0.1 s⁻¹ a 20 °C y la viscosidad cuando se mide a una velocidad de cizallamiento de 1000 s⁻¹ a 20 °C de acuerdo con el método de la descripción está entre 1.5 y 5000.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el perfil superficial con textura comprende protusiones que tienen una altura promedio de 5 a 500 μm.
- 25 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 donde el paso i) comprende impresión con tamices rotatorios, impresión con tamices en lecho plano o impresión con tamices rotatorios con parada de cilindro de la composición curable con radiación sobre la membrana según un patrón.
7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el perfil superficial con textura comprende protusiones que tienen una relación entre la longitud promedio y la anchura promedio de 10:1 a 1:10.
- 30 8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la composición curable con radiación comprende:
- 35 a. de un 12 a un 60% en peso de compuesto(s) iónico(s) curable(s) que comprende(n) un grupo acrílico y uno o más grupos ácidos o básicos seleccionados entre grupos sulfo, carboxi, fosfato, amino cuaternario y amino terciario;
b. de un 4 a un 45% en peso de agente(s) reticulante(s) que comprende(n) al menos dos grupos etilénicamente insaturados y que tiene(n) un peso molecular promedio numérico inferior a 800;
c. de un 5 a un 50% en peso de disolvente(s) inerte(s);
d. de un 0.01 a un 10% en peso de iniciador(es) de radicales libres;
40 e. de un 1 a un 15% en peso de agente espesante que comprende un relleno inorgánico seleccionado entre óxidos metálicos hidrófilos, negro de humo, arcillas y carbonato de calcio en una forma que tiene un área superficial BET superior a 50m²/g; y
f. de un 1 a un 15% en peso de agente(s) reticulante(s) que comprende(n) al menos dos grupos etilénicamente insaturados y que tiene(n) un peso molecular promedio numérico de 800 a 8000 Dalton.
- 45 9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además la preparación de la membrana utilizada en el paso (i) mediante un proceso que comprende los pasos (A) y (B):
- (A) impregnar un soporte poroso con una composición curable con radiación;
- (B) formar la membrana irradiando y, de esta manera, curando la composición curable que se puede curar con radiación presente en el soporte poroso.
- 50 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 donde la composición curable con radiación utilizada en el paso (i) tiene una viscosidad superior a la composición curable con radiación utilizada en el paso (A).
11. Una membrana de intercambio iónico que tiene un perfil superficial con textura obtenido mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

12. Una composición curable con radiación que comprende:
- a. de un 12 a un 60% en peso de compuesto(s) iónico(s) curable(s) que comprende(n) un grupo acrílico y uno o más grupos ácidos o básicos seleccionados entre grupos sulfo, carboxi, fosfato, amino cuaternario y amino terciario;
 - 5 b. de un 4 a un 45% en peso de agente(s) reticulante(s) que comprende(n) al menos dos grupos etilénicamente insaturados y que tiene(n) un peso molecular promedio numérico inferior a 800;
 - c. de un 5 a un 50% en peso de disolvente(s) inerte(s);
 - d. de un 0.01 a un 10% en peso de iniciador(es) de radicales libres;
 - 10 e. de un 1 a un 15% en peso de agente(s) espesante(s) que comprende(n) un relleno inorgánico seleccionado entre óxidos metálicos hidrófilos, negro de humo, arcillas y carbonato de calcio en una forma que tiene un área superficial BET superior a $50\text{m}^2/\text{g}$; y
 - f. de un 1 a un 15% en peso de agente(s) reticulante(s) que comprende(n) al menos dos grupos etilénicamente insaturados y que tiene(n) un peso molecular promedio numérico de 800 a 8000 Dalton.
13. Una composición de acuerdo con la reivindicación 12 que tiene una viscosidad a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y una velocidad de cizallamiento de 0.1 s^{-1} de entre 30 y 1000 Pa.s y una viscosidad a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y una velocidad de cizallamiento de 1000 s^{-1} de entre 0.2 y 20 Pa.s según se mide de acuerdo con el método de la descripción.
14. Uso de una membrana de acuerdo con la reivindicación 11 en un proceso de intercambio iónico para la generación de energía, el tratamiento de agua o para la recolección de sales y/o metales.
15. Una unidad de electrodiálisis o electrodiálisis inversa, un módulo de electrodesionización, un dispositivo de desionización capacitiva, un aparato de diálisis por difusión o un módulo de destilación con membrana, que comprende una o más membranas con textura de acuerdo con la reivindicación 11.

Fig. 1

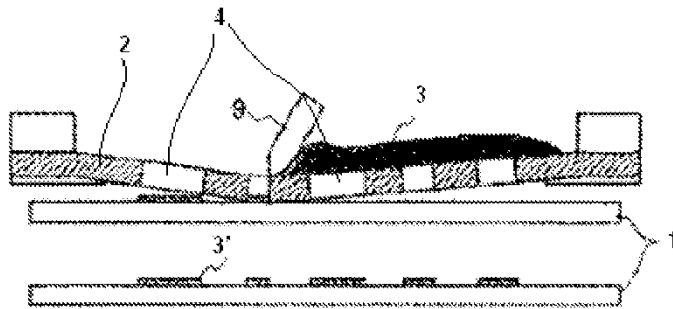


Fig. 2

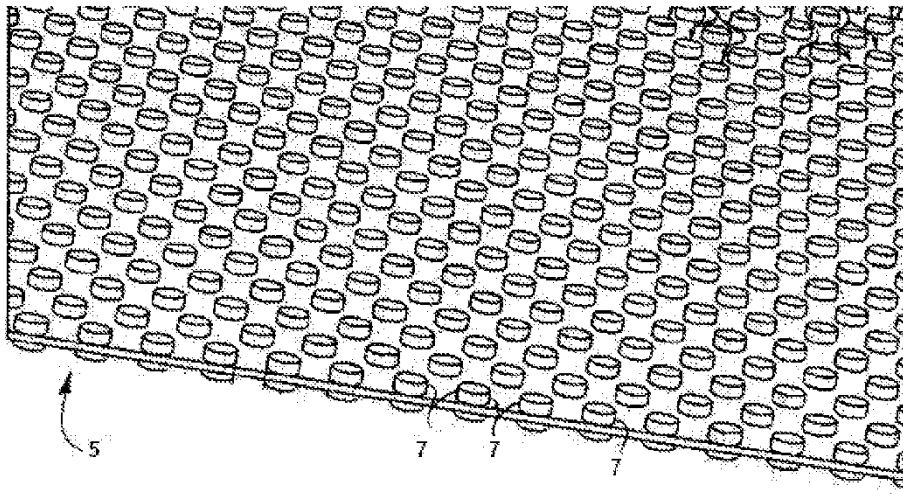


Fig. 3a

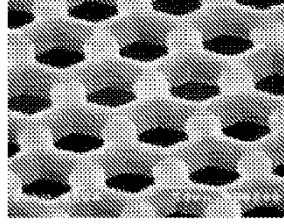


Fig. 3b

