

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 608**

51 Int. Cl.:

B01D 71/40 (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2012 PCT/GB2012/051568**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2013 WO13011272**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2012 E 12738586 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2734291**

54 Título: **Membranas fabricadas a partir de composiciones curables**

30 Prioridad:

19.07.2011 GB 201112382

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.01.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VAN BERCHUM, BASTIAAN;
VAN BAAK, WILLEM y
HESSING, JACKO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 697 608 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

Membranas fabricadas a partir de composiciones curables.

Esta invención se refiere a composiciones curables, a su utilización en la preparación de membranas y al uso de tales membranas en procesos de intercambio iónico.

5 Las membranas de intercambio iónico son útiles en numerosas aplicaciones, que incluyen electrodesionización (EDI), electrodesionización continua (CEDI), electrodiálisis (ED), electrodiálisis inversa (EDR) y desionización capacitiva utilizada, v.g. en condensadores de flujo continuo (FTC) para la purificación de agua, diálisis Donnan o por difusión (DD) para v.g. eliminación de fluoruros o la recuperación de ácidos, pervaporización para deshidratación de disolventes orgánicos, pilas de combustible, electrólisis (EL) del agua o para la producción cloro-álcali, y electrodiálisis inversa (RED) en la cual se genera electricidad a partir de dos corrientes que difieren en concentración salina, separadas por una membrana permeable a los iones.

10 La EDI es un proceso de tratamiento de agua en el cual se separan los iones de un líquido acuoso utilizando una membrana y un potencial eléctrico para efectuar el transporte iónico. Dicho proceso difiere de otras tecnologías de purificación del agua, tales como el intercambio iónico convencional, en que el mismo no requiere el uso de productos químicos tales como ácidos o sosa cáustica. La EDI puede utilizarse para producir agua ultrapura.

15 ED y EDR son procesos electroquímicos de separación que eliminan iones y otras especies químicas provistas de carga del agua y otros fluidos. ED y EDR utilizan pequeñas cantidades de electricidad para transportar estas especies químicas a través de membranas compuestas de material de intercambio iónico para crear corrientes purificadas y concentradas separadas. Los iones se transfieren a través de las membranas por medio de voltaje de corriente continua (DC) y se separan del agua de alimentación a medida que la corriente impulsa los iones a través de las membranas para desalinizar la corriente de proceso. ED y EDR son técnicas adecuadas para la producción de agua potable. Las membranas de intercambio iónico se utilizan también en Desalinización con Descarga Líquida Cero (ZLD) y Desalinización con Descarga Cero (ZDD).

20 Un montaje de electrodos de membrana (MEA) parece adecuado para una diversidad de aplicaciones tales como electrólisis, sensores y especialmente, pilas de combustible.

25 Uno de los problemas importantes en la producción de membranas de intercambio iónico es cómo proporcionar membranas delgadas con defectos mínimos. Deseablemente, las membranas tienen permoselectividad satisfactoria y baja resistencia eléctrica. Adicionalmente, se desea que las membranas sean sólidas, siendo al mismo tiempo flexibles. La flexibilidad es necesaria para membranas que deben enrollarse en estructuras circunferenciales compactas. Las membranas precisan retener también su integridad física durante un período de tiempo prolongado. Deseablemente, el método utilizado para preparar las membranas no da como resultado una ondulación excesiva. Asimismo, es deseable que las membranas sean resistentes a los productos químicos con los que aquéllas pueden entrar en contacto, v.g. resistentes a la hidrólisis. Un hinchamiento bajo en contacto con el agua puede ser útil también para las membranas destinadas a la utilización en ambientes acuosos.

30 Los usuarios de membranas requieren los precios más bajos posible, lo que significa que los procesos de producción de las membranas son idealmente baratos y las membranas deberían ser fácilmente susceptibles de producción en masa.

US 2007/0196721 describe copolímeros sulfonados reticulables de alto peso molecular para uso en pilas de combustible.

35 US 3,531,442 y US 4,034,001 describen polímeros de bis-amida para utilización en la preparación de fibras, plásticos y resinas.

WO 2011/073637 da a conocer una composición curable que comprende un reticulador que comprende al menos dos grupos acrilamida.

40 La presente invención pretende proporcionar composiciones adecuadas para uso en la preparación de membranas, además de procesos rápidos para preparación de las membranas, y las membranas preparadas por los procesos.

Conforme a un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una membrana que puede obtenerse por curado de una composición que comprende:

(i) un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y un grupo ácido sulfónico y que tiene un peso molecular que satisface la ecuación:

50
$$MW < (300 + 300n)$$

en donde:

MW es el peso molecular de dicho compuesto curable; y

n tiene un valor de 1, 2, 3 ó 4 y es el número de grupos ácido sulfónico presentes en dicho compuesto curable;

y opcionalmente (ii) un compuesto curable que tiene un grupo etilénicamente insaturado;

5 en donde la fracción molar de compuestos curables que comprenden al menos dos grupos (met)acrílicos, con relación al número total de moles de compuestos curables presentes en la composición, es al menos 0,25.

10 En esta memoria descriptiva (con inclusión de sus reivindicaciones), el verbo "comprender" y sus conjugaciones se utilizan en su sentido no limitante para significar que los artículos que siguen a dicha palabra están incluidos, pero que los artículos no mencionados específicamente no están excluidos. Adicionalmente, la referencia a un elemento por el artículo indeterminado "un" o "uno" no excluye la posibilidad de que esté presente más de uno de los elementos, a no ser que el contexto requiera claramente la existencia de uno y solamente uno de los elementos. El artículo indeterminado "un" o "uno" significa por tanto usualmente "al menos uno". El término "(met)acrílico" significa "metacrílico o acrílico". El término grupos (met)acrilamida significa "metacrilamida o acrilamida".

15 En esta memoria descriptiva, la fracción molar de compuestos curables que comprenden al menos dos grupos (met)acrílicos, con relación al número total de moles de compuestos curables presentes en la composición, se abrevia a menudo como "MF". MF puede calcularse como sigue:

$$MF = (M_{\text{poli}}/M_{\text{total}})$$

en donde:

M_{poli} es el número de moles de compuestos curables que comprenden al menos dos grupos (met)acrílicos presentes en la composición; y

20 M_{total} es el número total de moles de compuestos curables presentes en la composición.

Por ejemplo, una composición que comprende 0,3 moles de ácido bis(acriloilamido)-2-metilpropano-2-sulfónico (es decir 0,3 moles de M_{poli}), 0,2 moles de N,N'-metileno-bisacrilamida (es decir 0,2 moles adicionales de M_{poli}) y 1,1 moles de ácido 2-acriloilamido-2-metilpropanosulfónico (es decir 1,1 moles de un compuesto curable que no comprende al menos dos grupos (met)acrílicos) tendría un MF de $(0,3 + 0,2)/(0,3 + 0,2 + 1,1) = 0,31$.

25 Como ejemplos de grupos (met)acrílicos se pueden mencionar los grupos acrílico ($H_2C=CHCO^-$) y metacrílico ($H_2C=C(CH_3)CO^-$), especialmente grupos acrilato ($H_2C=CHCO_2^-$), metacrilato ($H_2C=C(CH_3)CO_2^-$), acrilamida ($H_2C=CHCONH^-$) y metacrilamida ($H_2C=C(CH_3)CONH^-$).

30 Los al menos dos grupos (met)acrílicos pueden ser idénticos uno a otro, diferentes unos de otro o algunos pueden ser iguales uno a otro y otros diferentes. Por ejemplo, los al menos dos grupos (met)acrílicos pueden ser todos ellos grupos acrílicos (v.g. todos son grupos acrilato o todos ellos son grupos acrilamida y entonces son idénticos unos a otros) o los mismos pueden comprender un grupo metacrílico y un grupo acrílico (es decir, son diferentes uno de otro). En otra realización, los al menos dos grupos (met)acrílicos comprenden uno o más grupos (met)acrilato y uno o más grupos (met)acrilamida, es decir al menos dos son diferentes uno de otro. Son también posibles permutaciones adicionales de los grupos (met)acrilato y (met)acrilamida.

35 En una realización, los al menos dos grupos (met)acrílicos comprenden uno o dos grupos acrilamida y en otra realización los al menos dos grupos (met)acrílicos son todos ellos grupos (met)acrilato, especialmente todos ellos grupos acrilato.

40 El componente (i) comprende uno o más grupos ácido sulfónico que se encuentran en la forma de ácido libre o, preferiblemente, parcial o totalmente en forma de sal. Las sales preferidas son sales de litio, amonio, sodio y potasio, y mezclas que comprenden dos o más de ellos.

El componente (i) tiene preferiblemente 2, 3 ó 4 grupos (met)acrílicos, más preferiblemente 2, 3 ó 4 grupos acrílicos, especialmente 2 grupos acrílicos.

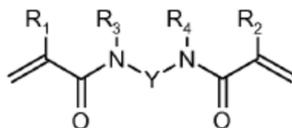
45 En los componentes (i) y (ii) (cuando está presente), los grupos (met)acrílicos preferidos son grupos acrílicos, dado que éstos sean más reactivos que los grupos metacrílicos y por tanto puede obtenerse una membrana más rápidamente cuando se utilizan grupos acrílicos. Grupos acrílicos preferidos son grupos acrilamida, dado que los mismos son particularmente estables frente a la hidrólisis.

Cuando la composición está exenta de componente (ii), es posible que el componente (i) sea el único componente curable presente en la composición. En tales circunstancias, MF tiene un valor de 1.

50 El componente (i) puede comprender un solo componente curable o más de uno, que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y un grupo ácido sulfónico.

Los compuestos curables que tienen un peso molecular que satisface la ecuación expuesta anteriormente pueden proporcionar membranas que tienen permselectividad particularmente satisfactoria y resistencia eléctrica baja. Preferiblemente, el MW del componente (i) es $< (200 + 200n)$, más preferiblemente $< (150 + 150n)$ en donde MW y n son como se define anteriormente en esta memoria. Se prefiere un MW bajo debido a que entonces puede alcanzarse una densidad de carga (capacidad de intercambio iónico) mayor en la membrana resultante.

El compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y un grupo ácido sulfónico es preferiblemente un compuesto de la Fórmula (1):



Fórmula (1)

10 en donde:

R^1 y R^2 son cada uno independientemente H o metilo;

R^3 y R^4 son cada uno independientemente H o alquilo, o R^3 y R^4 junto con los átomos N a los cuales están unidos e Y forman un anillo de 6 ó 7 miembros opcionalmente sustituido; e

Y es un grupo alquileo o arileno opcionalmente sustituido y opcionalmente interrumpido;

15 con la condición de que el compuesto de Fórmula (1) tiene 1, 2, 3 ó 4 grupos ácido sulfónico; y con la condición de que el compuesto de Fórmula (1) tiene un peso molecular que satisface la ecuación:

$$MW < (300 + 300n)$$

en donde:

Mw es el peso molecular del compuesto de Fórmula (1); y

20 n tiene un valor de 1, 2, 3 ó 4 y es el número de grupos ácido sulfónico presentes en el compuesto de Fórmula (1).

Cuando R^3 o R^4 es alquilo, el mismo es preferiblemente alquilo C_{1-4} .

25 Cuando R^3 y R^4 junto con los átomos N a los cuales están unidos e Y forman un anillo de 6 ó 7 miembros opcionalmente sustituido, aquéllos forman preferiblemente un anillo piperazina, homopiperazina o triacina opcionalmente sustituido, especialmente un anillo de este tipo que tiene uno o más grupos seleccionados de grupos ácido sulfónico y sales de los mismos.

Las interrupciones opcionales que pueden estar presentes en Y son preferiblemente grupos éter o, más preferiblemente, grupos amino.

30 Cuando Y es un grupo alquileo opcionalmente sustituido, el mismo tiene preferiblemente la Fórmula $C_nH_{2n-m}-(SO_3H)_m$ o una sal del mismo, en donde n es 3 a 8 (especialmente 3 a 6) y m es 1 a 4.

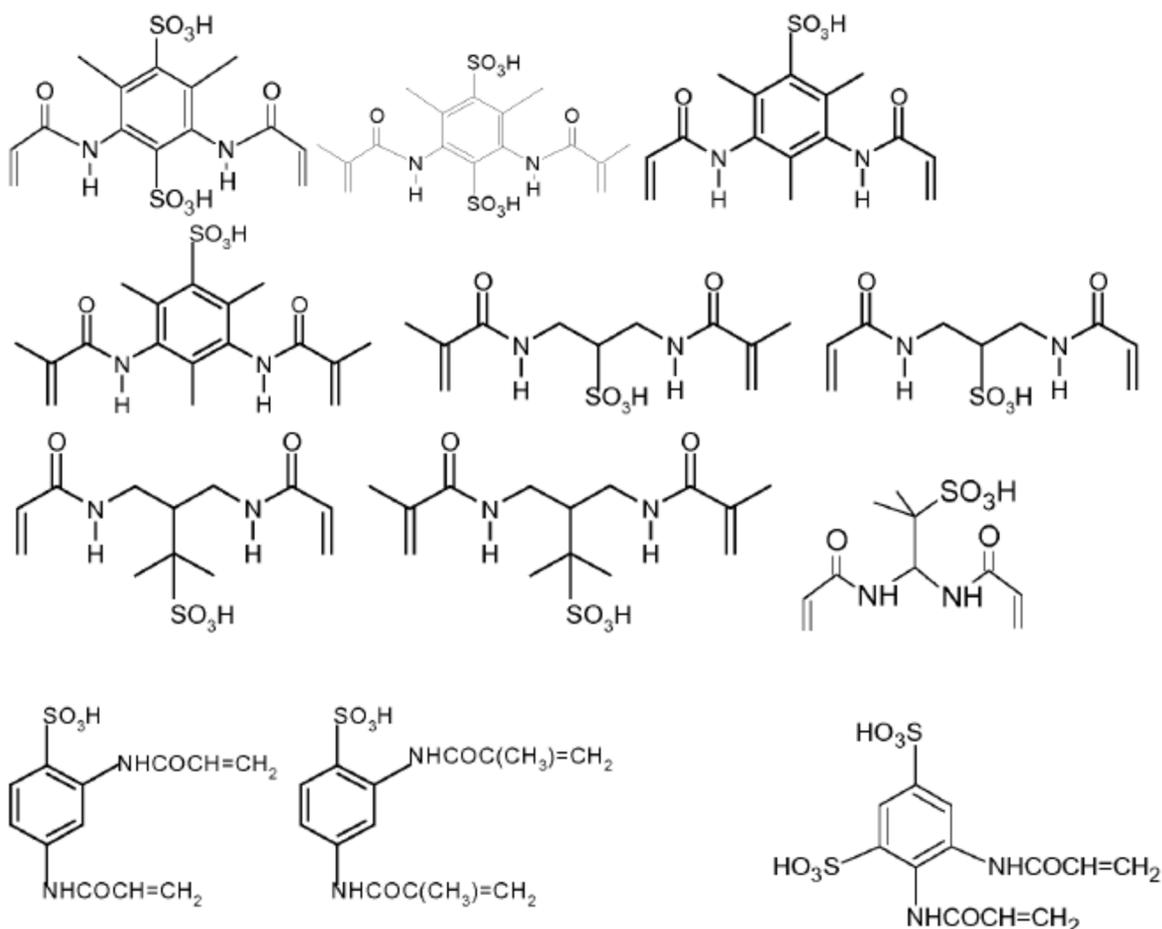
Cuando Y es un grupo arileno opcionalmente sustituido, el mismo es preferiblemente fenileno que tiene uno, dos, tres o cuatro sustituyentes ácido sulfónico y opcionalmente uno o más sustituyentes adicionales (v.g. grupos alquilo C_{1-4}).

35 El o los grupos ácido sulfónico forman típicamente parte del grupo del grupo representado por Y o parte del anillo de 6 ó 7 miembros opcionalmente sustituido que puede formarse a partir de $-R_3-N-Y-N-R_4-$ (en donde Y, R_3 y R_4 son como se define anteriormente en esta memoria).

En una realización, el componente (i) está constituido por un o más de un compuesto (v.g. dos a cinco) compuestos de Fórmula (1).

40 Los compuestos curables de Fórmula (1) pueden obtenerse comercialmente o por cualquier método adecuado, por ejemplo, por condensación de un haluro de acrilóilo a $pH > 8$ con un compuesto que tiene un grupo ácido sulfónico y dos o más grupos nucleófilos, v.g. grupos hidroxilo y/o amino.

Ejemplos de compuestos curables de Fórmula (1) incluyen los siguientes y sales de los mismos:



5 La presencia del componente (i) en las composiciones tiene la ventaja sobre la utilización de compuestos curables convencionales que tienen al menos dos grupos (met)acrílicos y que carecen de grupos ácido sulfónico en el sentido de que el componente (i) puede utilizarse para preparar membranas sin dilución de la densidad de carga iónica o la capacidad de intercambio iónico de la membrana.

El componente (i) está presente preferiblemente en la composición en una cantidad de dos a 80% en peso, más preferiblemente 4 a 70% en peso y especialmente 5 a 68% en peso.

10 Para evitación de dudas, excepto donde se especifique otra cosa en la memoria descriptiva, las cifras de % en peso son relativas al peso total de la composición (v.g. (peso de componente/peso de composición) x 100%).

Cuando la composición comprende ambos componentes (i) y (ii), pueden utilizarse ratios relativamente altas de los componentes (i):(ii) para conseguir una membrana de hinchamiento bajo altamente reticulada sin afectar desfavorablemente a la permselectividad y resistencia eléctrica de la membrana.

15 Preferiblemente, al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 75%, especialmente al menos 90% en peso, de modo más especial sustancialmente la totalidad de los componentes curables presentes en la composición llevan grupos aniónicos, especialmente grupos ácido sulfónico en forma de ácido libre o de sal.

20 Preferiblemente, el grupo etilénicamente insaturado presente en el componente (ii) es un grupo (met)acrílico. Ejemplos de grupos (met)acrílicos adecuados son como se ha expuesto anteriormente en relación con el componente (i). Preferiblemente, el grupo etilénicamente insaturado es un grupo (met)acrilamida, dado que éste puede dar como resultado membranas que tienen resistencia particularmente satisfactoria a la hidrólisis.

25 Ejemplos de compuestos curables que tienen un grupo etilénicamente insaturado incluyen ácido (met)acrílico, beta-acrilato de carboxi-etilo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido vinil-sulfónico, acrilamida fosfonometilada, (2-carboxietil) acrilamida, ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropano-sulfónico y ésteres y amidas de los anteriores, especialmente alquilésteres C₁₋₄, amidas insustituídas y amidas que tienen uno o dos grupos alquilo C₁₋₄. Preferiblemente, el compuesto curable que tiene un grupo etilénicamente insaturado comprende un grupo ácido (v.g. un grupo carboxilato o sulfonato, es decir, el mismo no es un éster o una amida) dado que un grupo de este tipo puede facilitar que la membrana resultante distinga entre especies iónicas.

El componente (ii) puede comprender más de un compuesto, v.g. 1 a 5 compuestos. Por ejemplo, el componente (ii) comprende opcionalmente un compuesto curable que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo ácido y un compuesto curable que tiene un grupo etilénicamente insaturado que está exento de grupos ácidos (v.g., el mismo puede ser uno de los ésteres y amidas mencionados anteriormente).

5 Ejemplos de grupos (met)acrílicos adecuados se han expuesto anteriormente.

El componente (ii) más preferido es ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico y sus sales.

10 El componente (ii) puede proporcionar a la membrana compuesta resultante un grado deseable de flexibilidad, lo cual es particularmente útil en aplicaciones que requieren membranas enrolladas compactamente. Cuando el componente (ii) tiene un grupo aniónico, el mismo contribuye también a que la membrana compuesta distinga entre iones de cargas diferentes. Preferiblemente, el componente (ii) comprende un grupo aniónico, especialmente un grupo aniónico de ácido sulfónico.

El componente (ii) está presente preferiblemente en la composición en una cantidad de 1 a 70% en peso, más preferiblemente 10 a 60% en peso, especialmente 20 a 50% en peso.

15 Preferiblemente, la ratio molar de componente (i) a (ii) (cuando está presente) es al menos 0,05, más preferiblemente al menos 0,15, especialmente al menos 0,2, más especialmente al menos 0,25. La ratio molar de componente (i) a (ii) puede ser también al menos 0,5, v.g. al menos 1.

El % en peso total de componentes (i) + (ii) con relación al peso total de la composición es preferiblemente 30 a 90% en peso, más preferiblemente 40 a 80% en peso, especialmente 50 a 75% en peso, más especialmente 58 a 70% en peso, v.g. aproximadamente 61% en peso o aproximadamente 65% en peso.

20 Preferiblemente, la composición comprende adicionalmente un disolvente. Esto es debido a que el disolvente puede reducir la viscosidad de la composición y hacerla más adecuada para el curado en condiciones de fabricación continua a gran velocidad. El disolvente no es curable y actúa en su lugar como un diluyente no reactivo para los otros componentes de la composición.

25 Se prefieren disolventes polares, especialmente disolventes acuosos, porque éstos son particularmente satisfactorios para disolver el componente (i) y cualesquiera otros componentes que tengan grupos iónicos. Preferiblemente, al menos la mitad del disolvente es agua, comprendiendo el resto disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede ser útil por proporcionar una solución homogénea de todos los componentes de la composición. La inclusión de un disolvente orgánico es útil también para reducir la viscosidad y/o la tensión superficial de la composición, haciendo más fácil en algunos aspectos la fabricación de membranas. Preferiblemente, el disolvente comprende al menos 60% en peso de agua, más preferiblemente al menos 80% en peso de agua.

30 Preferiblemente, la composición comprende 15 a 70% en peso, más preferiblemente 20 a 65% en peso, especialmente 25 a 60% en peso, más especialmente 25 a 45% en peso de disolvente, particularmente 25 a 40% en peso.

35 El disolvente es preferiblemente agua o una mezcla que comprende agua y un disolvente orgánico miscible con el agua. Debido a la presencia de un disolvente orgánico miscible con el agua, pueden tolerarse también disolventes inmiscibles con el agua en pequeñas cantidades de tal modo que la mezcla disolvente total es miscible.

Cuando el disolvente comprende agua y un disolvente orgánico, la ratio en peso de agua: disolvente orgánico está comprendida preferiblemente entre 10:1 y 1:2, más preferiblemente entre 4:1 y 1:1 y especialmente entre 3:1 y 2:1.

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

40 Disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes C₁₋₄ (v.g. metanol, etanol y propan-2-ol), dioles (v.g. etilenglicol y propilenglicol), tríoles (v.g. glicerol), carbonatos (v.g. carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, dicarbonato de di-terc-butilo y carbonato de glicerina), dimetilformamida, acetona, N-metil-2-pirrolidinona y mezclas que comprenden dos o más de los mismos. Un disolvente orgánico particularmente preferido es propan-2-ol.

45 El contenido óptimo de disolvente para la composición curable puede determinarse para cada combinación por experimentación simple.

50 Opcionalmente, la composición comprende además un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y que está exento de grupos ácido sulfónico. En esta memoria descriptiva se hace referencia a tales compuestos como componente (iii). Compuestos que pueden utilizarse como componente (iii) incluyen isoforona-diacrilamida, N,N'-(1,2-dihidroxietileno)-bis-acrilamida, N,N'-metileno-bis-acrilamida, N,N'-etileno bis(acrilamida), N,N'-propileno-bis(met)acrilamida, N,N'-butileno-bis(met)acrilamida, bis(amino-propil) metilamina-diacrilamida. Compuestos particularmente preferidos que pueden utilizarse como componente (iii) incluyen 1,4-diacrilóil -piperazina y 1,4-bis(acrilóil)homopiperazina. Preferiblemente, el peso molecular del componente (iii) es menor que 500 Dalton, más preferiblemente menor que 250 Dalton.

- 5 La composición comprende preferiblemente 0 a 40% en peso de componente (iii), más preferiblemente 0 a 30% en peso. En una realización, la composición comprende 2 a 30% en peso, más preferiblemente 5 a 20% en peso de componente (iii). En otra realización, la composición está exenta de componente (iii). En una realización adicional, la composición comprende hasta 50% en peso de componente (iii), con la salvedad de que el componente (iii) comprende un grupo aniónico y está exento de grupos ácido sulfónico.
- 10 Cuando el componente (iii) está exento de grupos aniónicos, el mismo diluye la cantidad de carga que está presente en la membrana resultante. En una realización, se prefiere que la composición esté exenta de tales compuestos (es decir compuestos curables que comprenden al menos dos grupos (met)acrílicos y que están exentos de grupos aniónicos) o tales compuestos están presentes sólo en pequeñas cantidades, v.g. en una ratio en peso menor que aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente menor que 30%, especialmente menor que 20% con relación al peso de componente (i). En otra realización, el componente (iii) puede estar presente en una cantidad relativamente grande, v.g. un % mayor que el del componente (i), pero preferiblemente en esta situación está presente una cantidad elevada de componente (ii) en la que el componente (ii) comprende un grupo aniónico.
- 15 Los componentes (i) y (iii) (cuando está presente) comprenden cada uno al menos dos grupos (met)acrílicos y por consiguiente se tienen en cuenta las cantidades de ambos cuando se determina el valor de M_{poli} .
- El componente (ii) es capaz de reaccionar con el componente (i) (y el componente (iii) cuando está presente) y puede proporcionar a la membrana resultante un grado deseable de flexibilidad, lo cual es particularmente útil en aplicaciones que requieren membranas enrolladas compactamente. Cuando el componente (ii) tiene un grupo iónico, como se prefiere, esto puede ayudar también a la membrana a distinguir entre iones de cargas diferentes.
- 20 En una realización, la composición comprende menos de 10% en peso, más preferiblemente menos de 5% en peso, de compuestos etilénicamente insaturados distintos de los componentes (i) y (ii). En una realización preferida, la composición está exenta de compuestos etilénicamente insaturados distintos de los componentes (i) y (ii).
- Generalmente, el componente (i) (y el componente (iii) cuando está presente) proporcionan solidez a la membrana, al tiempo que reducen potencialmente la flexibilidad.
- 25 Para la fabricación de una membrana particularmente sólida, se prefiere que MF sea al menos 0,30, más preferiblemente al menos 0,35.
- Para conseguir el grado de flexibilidad deseado, se prefiere que MF sea inferior a 0,95, más preferiblemente inferior a 0,85.
- 30 Así pues, para obtener membranas que tengan un equilibrio valioso de flexibilidad y solidez, la composición tiene preferiblemente un MF de 0,30 a 0,95, más preferiblemente 0,35 a 0,85.
- Preferiblemente, la composición tiene un pH de 0 a 11.
- El pH de la composición depende en cierto grado de si el grupo ácido sulfúrico se encuentra en forma de ácido libre o de sal. Cuando el grupo ácido sulfónico se encuentra parcialmente en la forma de ácido libre, la composición tiene preferiblemente un pH de 0,2 a 5, más preferiblemente 0,5 a 2,5, y de modo especial aproximadamente 1,5. Cuando el grupo ácido sulfónico se encuentra al menos 95% en la forma de sal, la composición tiene preferiblemente un pH de 1 a 10, más preferente 1,5 a 7.
- 35 En una realización, la composición está exenta de iniciadores de radicales. En otra realización, la composición comprende un iniciador de radicales, por ejemplo, un fotoiniciador.
- 40 Cuando la composición contiene 0% de iniciador de radicales, la misma puede curarse utilizando radiación de haces electrónicos.
- Preferiblemente, sin embargo, la composición comprende 0,01 a 10% en peso, más preferiblemente 0,05 a 5% en peso, especialmente 0,1 a 2% en peso de iniciador de radicales. El iniciador de radicales preferido es un fotoiniciador.
- El iniciador de radicales se designa a menudo como componente (iv) en esta memoria descriptiva.
- La composición curable puede comprender un iniciador de radicales o más de uno como componente.
- 45 Cuando la composición comprende una acrilamida, diacrilamida, o acrilamida superior, se prefieren fotoiniciadores de tipo I. Ejemplos de fotoiniciadores de tipo I son como se describe en WO 2007/018425, página 14, línea 23 a página 15, línea 26, que se incorporan en esta memoria por referencia a la misma. Fotoiniciadores especialmente preferidos incluyen alfa-hidroxiálquilfenonas, v.g. 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona y 2-hidroxi-2-metil-1-(4-terc-butil)-fenilpropan-1-ona, y óxidos de acilfosfina, v.g. óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.
- 50 Cuando está presente en la composición un iniciador de radicales, se incluye también preferiblemente un inhibidor de polimerización (v.g. en una cantidad inferior a 2% en peso). Esto es útil para prevenir el curado prematuro de la

5 composición durante, por ejemplo, el almacenamiento. Inhibidores adecuados incluyen hidroquinona, mono-metil éter de hidroquinona, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 4-terc-butil-catecol, fenotiazina, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidin-ol oxi, radical libre, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi, radical libre, 2,6-dinitro-sec-butilfenol, sal de aluminio de tris(N-nitroso-N-fenilhidroxilamina), Omnistab™ IN 510, inhibidores de la polimerización Genorad™ y mezclas que comprenden dos o más de los anteriores.

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

10 La composición curable puede contener, por supuesto, otros componentes no mencionados o excluidos específicamente arriba.

Las velocidades de curado pueden aumentarse por inclusión de un sinergista amínico en la composición curable. Sinergistas amínicos adecuados son, por ejemplo, alquilaminas libres, v.g. trietil-amina o trietanol-amina; aminas aromáticas, v.g. 2-etilhexil-4-dimetilaminobenzoato, etil-4-dimetilaminobenzoato y también aminas polímeras como polialilamina y sus derivados.

15 Se prefieren sinergistas amínicos curables tales como aminas etilénicamente insaturadas (v.g. aminas acrílicas), dado que su uso conferirá menos olor debido a su capacidad para incorporarse en la membrana por curado.

Cuando se utilizan, la cantidad de sinergistas amínicos es preferiblemente de 0,1 a 10% en peso basada en el peso total de componentes polimerizables en la composición, más preferiblemente de 0,3 a 3% en peso.

Teniendo en cuenta lo que antecede, la composición tiene preferiblemente un MF de al menos 0,25 y comprende:

20 (i) 2 a 80 % en peso de un compuesto curable que comprende al menos 2 grupos (met)acrílicos y un grupo ácido sulfónico y que tiene un peso molecular que satisface la ecuación:

$$MW < (300 + 300n)$$

en donde:

25 MW es el peso molecular de dicho compuesto curable; y
n tiene un valor de 1, 2, 3 ó 4 y es el número de grupos ácido sulfónico presentes en dicho compuesto curable;

(ii) 1 a 70 % en peso de compuesto curable que tiene un grupo etilénicamente insaturado;

30 (iii) 0 a 40 % en peso de un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y que está exento de grupos ácido sulfónico;

(iv) 0 a 10 % en peso de iniciador de radicales; y

(v) 15 a 70 % en peso de disolvente.

En otra realización, la composición tiene preferiblemente un MF de al menos 0,25 y comprende:

35 (i) 5 a 75 % en peso de un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met) acrílicos y un grupo ácido sulfónico y que tiene un peso molecular que satisface la ecuación:

$$MW < (300 + 300n)$$

en donde:

MW es el peso molecular de dicho compuesto curable; y

40 n tiene un valor de 1, 2, 3 ó 4 y es el número de grupos ácido sulfónico presentes en dicho compuesto curable;

(ii) 0 a 60 % en peso de compuesto curable que tiene un grupo etilénicamente insaturado;

- (iii) 0 a 30 % en peso de un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y que está exento de grupos ácido sulfónico;
- (iv) 0,1 a 10 % en peso de iniciador de radicales; y
- (v) 20 a 45 % en peso de disolvente.

5 En una realización particularmente preferida, la composición tiene un MF de al menos 0,35 y comprende:

- (i) 4 a 70 % en peso de un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y un grupo ácido sulfónico y que tiene un peso molecular que satisface la ecuación:

$$MW < (300 + 300n)$$

en donde:

- 10 MW es el peso molecular de dicho compuesto curable; y
- n tiene un valor de 1, 2, 3 ó 4 y es el número de grupos ácido sulfónico presentes en dicho compuesto curable;
- (ii) 10 a 60 % en peso de compuesto curable que tiene un grupo etilénicamente insaturado;
- (iii) 0 a 30 % en peso de compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y que está exento de grupos ácido sulfónico;
- 15 (iv) 0,1 a 10 % en peso de iniciador de radicales; y
- (v) 25 a 45 % en peso de disolvente que comprende agua o una mezcla que comprende agua y un disolvente orgánico miscible con el agua.

20 Adicionalmente, el componente (I) comprende preferiblemente un compuesto de la Fórmula (1) como se define anteriormente en esta memoria.

Las composiciones arriba mencionadas forman una característica adicional de la presente invención.

Preferiblemente, la composición está exenta de, o sustancialmente exenta de, compuestos metacrílicos (v.g. compuestos de metacrilato y metacrilamida), es decir la composición comprende como máximo 10% en peso de compuestos que comprenden uno o más grupos metacrílicos.

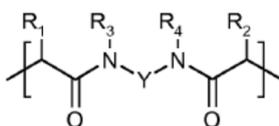
25 Preferiblemente, la composición está exenta de, o sustancialmente exenta de, divinil-benceno y derivados del mismo.

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

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

30 Así pues, la composición preferida está exenta de, o sustancialmente exenta de, divinilbenceno, colorantes, pigmentos, estireno, compuestos metacrílicos y compuestos que tienen grupos amonio cuaternario tetra-sustituídos con alquilo.

La presencia de compuesto de Fórmula (1) en la composición proporciona membranas que comprenden la unidad estructural de Fórmula (1') siguiente:



Fórmula (1')

35 en donde R₁, R₂, R₃, R₄ e Y son como se define anteriormente en esta memoria y con la condición de que la unidad estructural de Fórmula (1') tiene 1, 2, 3 ó 4 grupos ácido sulfónico.

Las membranas que comprenden la unidad estructural arriba indicada forman una característica adicional de la presente invención. La concentración de tales unidades en la membrana dependerá de la concentración del compuesto

de Fórmula (1) utilizado para fabricar la membrana con relación a la cantidad de cualesquiera otros componentes curables en la composición arriba mencionada. Tales membranas comprenden adicionalmente preferiblemente unidades estructurales obtenidas a partir del componente curable (ii).

5 Conforme a un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar una membrana que comprende los pasos siguientes:

- a) aplicar una composición a un soporte; y
- b) curar la composición para formar una membrana;

en donde la composición es la composición definida en el primer aspecto de la presente invención.

10 Hasta ahora, las membranas se han fabricado a menudo en procesos lentos e intensivos en energía, que tienen a menudo muchas etapas. La presente invención hace posible la fabricación de membranas en un proceso simple que puede realizarse continuamente durante largos periodos de tiempo para producir en gran escala membranas de un modo relativamente barato.

15 Opcionalmente, el proceso comprende el paso adicional de separar la composición curada y el soporte. No obstante, si se desea, este paso adicional puede omitirse y producir con ello una membrana compuesta que comprende la composición curada y un soporte poroso.

El espesor de la membrana, con inclusión del soporte, cuando está presente, es preferiblemente menor que 250 μm , más preferiblemente entre 10 y 200 μm , muy preferiblemente entre 20 y 150 μm .

20 Preferiblemente, la membrana tiene una capacidad de intercambio iónico calculada ("IEC") de al menos 0,1 meq/g, más preferiblemente de al menos 0,3 meq/g, especialmente más de 0,6 meq/g, más especialmente más de 1,0 meq/g, particularmente más de 3,5 meq/g del peso seco total de la composición. Se prefieren valores IEC hacia el extremo superior de estos intervalos a fin de reducir la resistencia eléctrica de la membrana resultante. La IEC resultante se expresa como meq por un gramo de composición seca (es decir exenta de disolvente) (meq/g). Cualesquiera disolventes presentes en la composición, con inclusión de cualesquiera diluyentes no curables o aguas de cristalización presentes en cualquier ingrediente utilizado para fabricar la composición, se excluyen por tanto del cálculo de IEC.

25 Preferiblemente, la membrana tiene una densidad de reticulación ("CD") calculada alta a fin de aumentar la solidez y robustez de la membrana resultante. Por la inclusión del componente (i) en la composición puede alcanzarse una IEC alta en combinación con una CD alta.

30 La CD en mmol/g puede calcularse para una composición que comprende n compuestos curables diferentes como sigue:

$$CD = \sum_{i=1}^n ((x_i-1) \cdot M_i / MW_i) / M_{\text{total}}$$

en donde:

- M_i es la cantidad de compuesto i que tiene x_i grupos curables, en gramos;
- MW_i es el peso molecular del compuesto i en g por milimol; y
- 35 M_{total} es la cantidad total de compuestos curables en gramos.

Las determinaciones anteriores se realizan en ausencia de cualquier soporte para la membrana. Cualesquiera disolventes presentes en la composición, con inclusión de cualesquiera diluyentes no curables o aguas de cristalización presentes en cualquier ingrediente utilizado para fabricar la composición, están excluidos por tanto del cálculo de CD.

40 Por ejemplo, una composición que comprende 55,3 g de ácido bis(acrililamido)-2-metilpropano-2-sulfónico (que tiene un MW de 276,31 g/mol y $n=2$), 46,3 g de N,N'-metileno-bisacrilamida (que tiene un MW de 154,17 g/mol y $n=2$) y 228 g de ácido 2-acrililamido-2-metilpropano-sulfónico (que tiene un MW de 207,24 g/mol y $n=1$) tendría un CD de $(55,3/0,27631)/329,5 + (46,3/0,15417)/329,5 = 1,52$ mmol/g.

45 Preferiblemente, el CD es al menos 1,3 mmol/g, más preferiblemente al menos 1,5 mmol/g, especialmente al menos 1,75 mmol/g.

Preferiblemente, la membrana tiene una permselectividad para cationes pequeños (v.g. Na^+) mayor que 80%, más preferiblemente mayor que 85%, especialmente mayor que 90% y más especialmente mayor que 95%.

Preferiblemente, la membrana tiene una resistencia eléctrica menor que 5 $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$, muy preferiblemente menor que 3 $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$. La resistencia eléctrica puede determinarse por el método descrito más adelante en la sección de

ejemplos.

5 Preferiblemente, la membrana exhibe un % de pérdida de peso cuando se eliminan partes de la membrana tratadas por ultrasonidos durante 99 minutos y desprendidas, menor que 3%, más preferiblemente menor que 1%. El % de pérdida de peso puede controlarse mediante, por ejemplo, selección de cantidades apropiadas de los componentes (ii) y (iii) y por ajuste de parámetros apropiados en el paso de curado.

La resistencia eléctrica y la permoselectividad pueden medirse por los métodos descritos por Djugolecki et al, J. of Membrane Science, 319 (2008) en las páginas 217- 218.

10 Típicamente, la membrana de intercambio iónico es sustancialmente no porosa, v.g. los poros son más pequeños que el límite de detección de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) estándar. Así, utilizando un SEM Jeol JSM-6335F con Emisión de Campo (aplicando un voltaje de aceleración de 2kV, distancia de trabajo 4 mm, apertura 4, y muestra revestida con Pt con un espesor de 1,5 nm, aumento 100,000x, vista inclinada 3°) el tamaño medio de poro es generalmente menor que 5 nm, preferiblemente menor que 2 nm.

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

20 En caso deseado, puede incluirse un surfactante o una combinación de surfactantes en la composición como agente humectante o para ajustar la tensión superficial. Pueden utilizarse surfactantes disponibles comercialmente, con inclusión de surfactantes curables por radiación. Surfactantes adecuados para uso en la composición incluyen surfactantes no iónicos, surfactantes iónicos, surfactantes anfóteros y combinaciones de los mismos.

Surfactantes preferidos son como se describe en in WO 2007/018425, página 20, línea 15 a página 22, línea 6, que se incorporan en esta memoria por referencia a la misma. Se prefieren particularmente surfactantes fluorados, especialmente Zonyl® FSN (producido por E.I. Du Pont).

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

30 La estructura reticular de la membrana viene determinada en gran parte por la identidad del o los agentes de reticulación y el compuesto curable y su funcionalidad, v.g. el número de grupos reticulables que contienen aquéllos por molécula.

35 Durante la aplicación de la composición a un soporte, la composición puede formar una capa en la parte superior del soporte, o puede penetrar total o parcialmente en los poros del soporte formando con ello una membrana compuesta impregnada después del curado. La composición puede aplicarse también a ambos lados del soporte para obtener una membrana compuesta simétrica. En una realización preferida, el soporte se satura con la composición y el soporte saturado se cura por irradiación EB o UV.

El proceso de la presente invención puede contener pasos adicionales en caso deseado, por ejemplo, lavado y/o secado de la membrana resultante.

40 Antes de aplicar la composición a la superficie del soporte, el soporte puede someterse a un tratamiento de descarga en corona, tratamiento de descarga luminiscente en plasma, tratamiento a la llama, tratamiento de irradiación con luz ultravioleta, tratamiento químico o análogos, v.g. para el propósito de mejorar su humectabilidad y la adhesividad.

El soporte puede tratarse también para modificar su energía superficial, v.g. hasta valores superiores a 70 mN/m.

45 Si bien es posible preparar la membrana sobre una base de lotes utilizando un soporte estacionario, para conseguir la ventaja total de la invención es muy preferido preparar la membrana sobre una base continua utilizando un soporte móvil. El soporte puede encontrarse en forma de una bobina que se desenrolla continuamente, o el soporte puede descansar sobre una cinta conducida continuamente (o una combinación de estos métodos). Utilizando tales técnicas, la composición puede aplicarse al soporte sobre una base continua, o la misma puede aplicarse sobre una base de lotes grandes.

50 La composición puede aplicarse al soporte por cualquier método adecuado, por ejemplo por revestimiento de cortina, revestimiento a cuchilla, revestimiento con cuchillo neumático, revestimiento a cuchillo-sobre-rodillo, revestimiento de deslizamiento, revestimiento con rodillo de presión, revestimiento con rodillo directo, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento con micro-rodillo, revestimiento por inmersión, revestimiento en foulard, revestimiento por contacto suave, revestimiento con barra de varillas o revestimiento por pulverización. El revestimiento de capas múltiples de hacerse simultánea o sucesivamente. Para revestimiento simultáneo de capas múltiples se prefieren revestimiento de cortina, revestimiento de deslizamiento y revestimiento en matriz de rendija. La composición puede aplicarse a un solo

lado del soporte o a ambos lados del soporte.

- En una realización, se aplicarán al soporte al menos dos de las composiciones, v.g. simultánea o sucesivamente. Las composiciones pueden aplicarse al mismo lado del soporte o a lados diferentes. De este modo, el paso de aplicación puede realizarse más de una vez, con o sin realización de curado entre cada aplicación. Cuando se aplica a lados diferentes, la membrana compuesta resultante puede ser simétrica o asimétrica y las capas de la composición pueden tener el mismo espesor o espesores diferentes. Cuando se aplica al mismo lado, puede formarse una membrana compuesta que comprende al menos una capa superior y al menos una capa de fondo que está más próxima al soporte que la capa superior. En esta realización, la capa superior y la capa de fondo, junto con cualesquiera capas intermedias, constituyen la membrana, y el soporte poroso proporciona solidez a la membrana compuesta resultante.
- 5 Así pues, en un proceso preferido, la composición se aplica continuamente a un soporte móvil, más preferiblemente por medio de una unidad de fabricación que comprende una o más estaciones de aplicación de la composición, una o más fuentes de irradiación para curado de la composición, una estación de recogida de la membrana y un medio para desplazar el soporte de la estación o estaciones de aplicación de la composición a la o las fuentes de irradiación y a la estación de recogida de la membrana.
- 10 La o las estaciones de aplicación de la composición puede(n) estar localizada(s) en una posición aguas arriba con relación a la o las fuentes de irradiación, y la o las fuentes de irradiación está/están localizada(s) en una posición aguas arriba con relación a la estación de recogida de la membrana.

- Con objeto de producir una composición suficientemente capaz de fluir para aplicación por una máquina de revestimiento de alta velocidad, se prefiere que la composición tenga una viscosidad inferior a 5000 mPa.s cuando se mide a 35°C, más preferiblemente de 1 a 1500 mPa.s cuando se mide a 35°C. Muy preferiblemente, la viscosidad de la composición es de 2 a 500 mPa.s cuando se mide a 35°C. Para métodos de revestimiento tales como revestimiento de cuentas deslizantes, la viscosidad preferida es de 2 a 150 mPa.s cuando se mide a 35°C.
- 20

- Con técnicas de revestimiento adecuadas, la composición puede aplicarse a un soporte móvil a una velocidad superior a 5 m/minuto, preferiblemente superior a 10 m/minuto, más preferiblemente superior a 15 m/minuto, v.g. mayor que 20 m/minuto, o incluso pueden alcanzarse mayores velocidades, tales como 60 m/minuto, 120 m/minuto o hasta 400 m/minuto.
- 25

- El curado se realiza preferiblemente por polimerización de radicales, utilizando preferiblemente radiación electromagnética. La fuente de radiación puede ser cualquier fuente que proporcione la longitud de onda e intensidad de radiación necesarias para curar la composición. Un ejemplo típico de una fuente de luz ultravioleta para curado es una lámpara D con una potencia de 600 vatios/pulgada (240 W/cm) como el suministrador por Fusion UV Systems. Como alternativas, pueden utilizarse la lámpara V y la lámpara H del mismo suministrador.
- 30

- Cuando no se incluye en la composición fotoiniciador alguno, la composición puede curarse por exposición a haces electrónicos, v.g. utilizando una exposición de 50 a 300 keV. El curado puede realizarse también por exposición a plasma o corona.

- 35 Durante el curado, los componentes (i) y (ii) (cuando está presente) se polimerizan para formar una membrana polímera. El curado puede realizarse por cualquier medio adecuado, v.g. por irradiación y/o calentamiento. Preferiblemente, el curado ocurre con rapidez suficiente para formar una membrana dentro de 30 segundos. En caso deseado, puede aplicarse subsiguientemente un curado adicional para terminación, aunque generalmente esto no es necesario.
- 40 El curado se realiza preferiblemente por medios térmicos (v.g. por irradiación con luz infrarroja) o, más preferiblemente, por irradiación de la composición con luz ultravioleta o un haz de electrones.

Para el curado térmico, la composición comprende preferiblemente uno o más iniciadores de radicales libres térmicamente reactivos, que están presentes preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 5 partes por 100 partes de composición curable, en donde todas partes se expresan en peso.

- 45 Ejemplos de iniciadores de radicales libres térmicamente reactivos incluyen peróxidos orgánicos, v.g. peróxido de etilo y/o peróxido de bencilo; hidroperóxidos, v.g. hidroperóxido de metilo, aciloínas, v.g. benzoína; ciertos azocompuestos, v.g. α,α' -azobisisobutironitrilo y/o ácido γ,γ' -azobis(γ -cianovalérico); persulfatos; peracetatos; v.g. peracetato de metilo y/o peracetato de terc-butilo; peroxalatos, v.g. peroxalato de dimetilo y/o peroxalato de di (terc-butilo); disulfuros, v.g. disulfuro de dimetil-tiuram y peróxidos de cetonas, v.g. peróxido de metil-etil-cetona. Generalmente se emplean temperaturas comprendidas en el intervalo de aproximadamente 30°C a aproximadamente 150°C para el curado infrarrojo. Más frecuentemente, se utilizan temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 110°C.
- 50

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

- 55 Preferiblemente, el curado se consigue por irradiación de la composición durante menos de 30 segundos, más

preferiblemente menos de 10 segundos, especialmente menos de 3 segundos, más especialmente menos de 2 segundos. En un proceso continuo, la irradiación tiene lugar continuamente y la velocidad a la que se desplaza la composición a través del haz de irradiación es lo que determina principalmente la duración del curado.

5 Preferiblemente, el curado utiliza luz ultravioleta. Longitudes de onda adecuadas son por ejemplo UV-A (390 a 320nm), UV-B (320 a 280nm), UV-C (280 a 200nm) and UV-V (445 a 395nm), con tal que la longitud de onda coincida con la longitud de onda de absorción de cualquier fotoiniciador incluido en la composición curable.

10 Fuentes adecuadas de luz ultravioleta son lámparas de arco de mercurio, lámparas de arco de carbono, lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de mercurio de media presión, lámparas de mercurio de alta presión, lámparas de arco de plasma de flujo turbulento, lámparas de haluro metálico, lámparas de xenón, lámparas de wolframio, lámparas de halógeno, láseres y diodos emisores de luz ultravioleta. Se prefieren particularmente las lámparas emisoras de luz ultravioleta del tipo de vapor de mercurio de media o alta presión. En la mayoría de los casos son particularmente adecuadas lámparas con máximos de emisión entre 200 y 450 nm.

15 La producción de energía de la fuente de irradiación es preferiblemente de 20 a 1000 W/cm, preferiblemente de 40 a 500 W/cm, pero puede ser mayor o menor con tal que pueda alcanzarse la dosis de exposición deseada. La intensidad de exposición es uno de los parámetros que pueden utilizarse para controlar el grado de curado, que influye en la estructura final de la membrana. Preferiblemente, la dosis de exposición es al menos 40 mJ/cm², más preferiblemente entre 40 y 1500 mJ/cm², muy preferiblemente entre 70 y 900 mJ/cm², como se mide por un Radiómetro de Alta Energía UV (UV PowerMap™[JD1] de EIT, Inc) en el rango UV-A y UV-B indicado por el aparato. Los tiempos de exposición pueden seleccionarse libremente, pero preferiblemente son cortos y típicamente son menores que 10 segundos, más
20 preferiblemente menores que 5 segundos, especialmente menores que 3 segundos, más especialmente menores que 2 segundos, v.g. entre 0,1 y 1 segundo.

25 Para alcanzar la dosis de exposición deseada a altas velocidades de revestimiento, puede utilizarse más de una lámpara UV, con lo que la composición se irradia más de una vez. Cuando se utilizan dos o más lámparas, todas las lámparas pueden proporcionar una dosis igual o cada lámpara puede tener un ajuste individual. Por ejemplo, la primera lámpara puede proporcionar una dosis mayor que la segunda y las siguientes lámparas, o la intensidad de exposición de la primera lámpara puede ser menor. La variación de la dosis de exposición de cada lámpara puede influir en la estructura de la matriz de polímero y la densidad de reticulación final. En una realización preferida, la composición se cura por irradiación simultánea desde lados opuestos utilizando dos o más fuentes de irradiación, v.g. dos lámparas (una a cada lado). Las dos o más fuentes de irradiación irradian preferiblemente la composición con la misma
30 intensidad una(s) que otra(s). Por utilización de esta configuración simétrica, puede alcanzarse una eficiencia de reticulación mayor, y puede reducirse o prevenirse la ondulación de la membrana.

Como se ha mencionado arriba, pueden incluirse en la composición fotoiniciadores, y los mismos se requieren usualmente cuando el curado utiliza UV o radiación de luz visible. Fotoiniciadores adecuados son los conocidos en la técnica.

35 El curado se realiza preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 20 y 60° C. Si bien pueden utilizarse temperaturas más altas, éstas no se prefieren debido a que pueden conducir a mayores costes de fabricación.

40 Los soportes preferidos son porosos, v.g. los mismos pueden ser una tela sintética tejida o no tejida, v.g. polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poliéster, poliamida, y copolímeros de los mismos, o membranas porosas basadas en, v.g., polisulfona, polietersulfona, polifenileno-sulfona, sulfuro de polifenileno, poliimida, poliéter-imida, poliamida, poliamida-imida, poliacrilonitrilo, policarbonato, poliacrilato, acetato de celulosa, polipropileno, poli(4-metil-1-penteno), poli(fluoruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, polihexafluoropropileno, policloro-trifluoroetileno, y copolímeros de los mismos.

Soportes porosos disponibles comercialmente pueden obtenerse de numerosas fuentes, v.g. de Freudenberg Filtration Technologies (materiales Novatexx) y Sefar AG.

45 El presente proceso permite la preparación de membranas que tienen un grado de flexibilidad deseable, sin ser excesivamente flexibles o demasiado rígidas. Las composiciones pueden proporcionar membranas delgadas con escasos defectos, y baja tendencia a la ondulación al tiempo que retienen una durabilidad satisfactoria en servicio.

Conforme a un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una membrana obtenida por un proceso conforme al segundo aspecto de la presente invención.

50 Las membranas conforme al tercer aspecto de la presente invención pueden destinarse también a otros usos que requieran membranas que tengan grupos aniónicos.

Las membranas conforme al tercer aspecto de la presente invención tienen preferiblemente las propiedades arriba descritas en relación con el segundo aspecto de la presente invención.

55 Conforme a un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una membrana conforme al primer o tercer aspecto de la presente invención para la separación o purificación de líquidos, vapores o gases.

Las membranas de la invención son particularmente útiles para purificación de agua, generación de electricidad, etc., por ejemplo, en ED, (C)EDI, EDR, FTC, ZLD, ZDD o RED, aunque aquéllas pueden utilizarse también para otros propósitos.

5 Conforme a un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona una unidad de electrodiálisis o electrodiálisis inversa, un dispositivo condensador de flujo continuo, un módulo de electrodesionización, un módulo de electrodesionización continua, una pila de combustible, un aparato de diálisis por difusión, un módulo de o un montaje de electrodos de membrana que comprende una o más membranas polímeras conforme a la presente invención.

10 Preferiblemente, la unidad de electrodiálisis o electrodiálisis inversa o el módulo de electrodesionización o el condensador de flujo continuo comprende al menos un ánodo, al menos un cátodo y una o más membranas conforme al primer o tercer aspecto de la presente invención. Adicionalmente, la unidad comprende preferiblemente una entrada para proporcionar un flujo de agua que tiene un contenido de sal relativamente alto a lo largo de un primer lado de una membrana conforme a la presente invención y una entrada para proporcionar un flujo de agua que tiene un contenido de sal relativamente bajo a lo largo de un segundo lado de la membrana de tal modo que los iones pasan del primer lado al segundo lado de la membrana. Preferiblemente, la/las una o más membranas de la unidad comprenden una
15 membrana conforme al primer o tercer aspecto de la presente invención que tiene grupos aniónicos y una membrana adicional que tiene grupos catiónicos.

20 En una realización preferida, la unidad comprende al menos 3, más preferiblemente al menos 5, v.g. 36, 64 o hasta 500 o incluso 1000, membranas conforme al primer o tercer aspecto de la presente invención, dependiendo el número de membranas de la aplicación. La membrana puede utilizarse por ejemplo en una configuración de placa y marco o de discos apilados, o en un diseño en espiral. Alternativamente, una primera membrana continua conforme a la presente invención que tiene grupos aniónicos puede plegarse en un modo de acordeón (o zigzag) y una segunda membrana que tiene grupos catiónicos (es decir, de carga opuesta a la primera membrana) puede insertarse entre los pliegues para formar una pluralidad de canales a lo largo de los cuales puede pasar un fluido y que tienen membranas aniónicas y catiónicas alternas como paredes laterales.

25 La invención se ilustrará a continuación con ejemplos no limitantes en los que todas las partes y porcentajes se expresan en peso a no ser que se especifique otra cosa.

En los ejemplos, se midieron las propiedades que siguen por los métodos descritos a continuación.

Métodos de Test Generales

30 La **permeosselectividad ("PS")** se midió utilizando una medida estática del potencial de membrana. Se separaron dos celdillas por la membrana objeto de investigación. Antes de la medida, la membrana se equilibró en una solución de NaCl 0,1 M durante al menos 12 h. Se pasaron dos corrientes que tenían concentraciones diferentes de NaCl a través de las celdillas por los lados opuestos de las membranas objeto de investigación. Una corriente tenía una concentración de NaCl 0,1 M (de Sigma Aldrich, pureza mínima 99,5%) y la otra corriente era NaCl 0,5 M. La velocidad de flujo de ambas corrientes era 0,90 dm³/minuto. Se conectaron dos electrodos de referencia de calomelanos (de Metrohm AG, Suiza) a tubos capilares Haber-Luggin que se insertaron en cada celdilla para medir la diferencia de potencial a través de la membrana. El área efectiva de la membrana era 3,14 cm² y la temperatura era 21°C.

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

Se calculó la permeosselectividad (α (%)) de la membrana de acuerdo con la Fórmula

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

40 El potencial teórico de membrana (ΔV_{theor}) es el potencial para una membrana 100% permeosselectiva calculado utilizando la ecuación de Nernst.

45 Para compensar por las fluctuaciones de la medida día-a-día, se incluyó en todas las medidas de α (%) un estándar interno que se utilizó para normalizar los resultados. El estándar interno utilizado era una membrana CMX de Tokuyama Soda; se determinó que su valor α (%) era 98%.

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

- las membranas auxiliares eran CMX y AMX de Tokuyama Soda, Japón;
- se utilizó una unidad de consola Cole Parmermasterflex (77521-47) con bombas de engranajes 77200-
50 62 de carga fácil modelo II para todos los compartimientos;

ES 2 697 608 T3

- la velocidad de flujo de cada corriente era 475 ml/minuto controlada por caudalímetros Porter Instrument (tipo 150AV-B250-4RVS) y Cole Parmerflowmeters (tipo G- 30217-90);
- el área eficaz de la membrana era 3,14 cm².

5 La **solidez de la membrana** se determinó por el método siguiente que medía la cantidad de membrana que se desprendía como resultado de un tratamiento por ultrasonidos. Un filtro seco de 0,45 µm de Millipore se aclimató a las condiciones del ambiente durante una hora y se pesó luego exactamente (W1). La membrana seca objeto del ensayo (800 cm²) se aclimató a las condiciones del ambiente durante una hora y se pesó luego para dar W_{membrana}, se cortó en piezas, se puso en un vaso de precipitados que contenía agua (200 cm³) y el vaso es
10 separó de las piezas por decantación y se filtró a través del filtro mencionado anteriormente. Las piezas se enjuagaron cuidadosamente con agua a 40°C para separar cualesquiera piezas de membrana desprendidas por el tratamiento ultrasónico, y los lavados se filtraron también, teniendo cuidado de retener la membrana intacta en el vaso. El filtro (con inclusión de cualesquiera piezas de membrana desprendidas) se secó a 30° C en una
15 estufa de vacío durante una noche y se pesó luego después de aclimatarlo durante una hora en las mismas condiciones a las que se había aclimatado el filtro antes de la filtración (W2). El % de pérdida de peso (que es inversamente proporcional a la solidez de la membrana) debido al tratamiento ultrasónico se calculó como sigue:

$$\% \text{ pérdida de peso} = 100\% \times (W2-W1)/W_{\text{membrana}}$$

Una pérdida de peso baja indica una membrana sólida y una pérdida de peso alta indica una membrana frágil.

20 Las medidas de pH se realizaron utilizando un medidor de pH Metrohm 691 equipado con un electrodo Metrohm 6,0228,000, calibrado a 20°C con tampones estándar de pH 4 y 7.

CD es la densidad de reticulación calculada en mmol/g, e IEC es la capacidad de intercambio iónico calculada en meq/g (calculadas ambas como se ha descrito arriba).

25 MF es la fracción molar de compuestos curables que comprenden al menos dos grupos (met)acrílicos, con relación al número total de moles de compuestos curables presentes en la composición (calculada como se ha descrito arriba).

Ingredientes

30 BAMPS - es ácido 1,1-bis(acrililamido)-2-metilpropano-2-sulfónico, sintetizado como se describe en US 4,034,001 (un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y un grupo ácido sulfónico), que tiene un peso molecular de 276,3.

MBA - es N,N'-metileno-bisacrilamida de Sigma Aldrich (un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y que está exento de grupos ácido sulfónico), teniendo un peso molecular de 154,2.

AMPS - es ácido 2-acrililamido 2-metilpropano-sulfónico de Hang-Zhou (China) (un compuesto curable que tiene un grupo etilénicamente insaturado), que tiene un peso molecular de 207,2.

35 BAHP - es 1,4-bis(acrilil) homopiperazina, sintetizada como se describe en WO2010/106356 (un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y que está exento de grupos ácido sulfónico), teniendo un peso molecular de 208.

IPA - es 2-propanol de Shell.

Genorad™ - es un inhibidor de polimerización.

40 Darocur™ - 1173 - es un fotoiniciador.

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

Ejemplos 1 a 7 y Ejemplos Comparativos 1 a 7

Las composiciones Ej. 1 a Ej. 7 y composiciones comparativas CE1 a CE7 se prepararon por mezcla de los ingredientes expresados como % en peso representados en las Tablas 1 y 2.

45 Las composiciones resultantes se aplicaron a un soporte utilizando de aluminio una barra de 150 µm, enrollada con alambre, a una velocidad de aproximadamente 5 m/minuto, manualmente, seguido por aplicación a un soporte no tejido (Novatexx™ 2226-14 E) que se niveló utilizando un instrumento de revestimiento de barra enrollada con alambre de 4 µm. La temperatura de las composiciones era 20-60°C.

ES 2 697 608 T3

Se preparó una membrana por curado del soporte revestido utilizando un instrumento Light Hammer LH6 de Fusion UV Systems provisto de una lámpara D que operaba a intensidad 100% con una velocidad de 30 m/minuto (un solo paso). El tiempo de exposición era 0,47 segundos.

Después del curado, la membrana se mantuvo en una solución 0,1 M de NaCl durante al menos 12 h.

5 Tabla 1

Ingrediente	Ej 1	Ej 2	Ej 3	Ej 4	Ej 5	Ej 6	Ej 7
AMPS	24,6	30,8	37,4	15,9	16,2	0	0
BAMPS	37,3	23,3	28,2	45,0	46,4	62,6	67,2
Agua	37,1	44,9	33,4	28,2	36,4	36,4	31,8
LiOH.H ₂ O	0	0	0	9,9	0	0	0
Genorad™16	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Darocur™1173	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MF	0,53	0,36	0,36	0,68	0,68	1,0	1,0
CD (mmol/g)	2,1	1,5	1,5	2,6	2,6	3,6	3,6
IEC (meq/g)	4,0	4,2	4,2	3,8	3,9	3,6	3,6
Resultados							
PS (α (%))	95,5	89,8	92,5	95,3	95,9	97,1	97,2
ER (ohm.cm ²)	4,1	2,0	2,2	3,2	3,1	4,1	3,9
% de pérdida de peso de la membrana después del tratamiento ultrasónico	0,3	0,8	0,9	0,3	0,1	0,1	0,2

Tabla 2

Ingrediente	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7
AMPS	50,3	52,1	45,3	32,1	39,3	44,2	25,8
MBA	12,0	0	0	0	0	0	0
BAHP	0	0	0	0	0	0	39,0
BAMPS	0	10,2	17,1	12,1	14,8	16,7	0
Agua	28,4	36,7	36,6	54,8	44,9	38,1	10,6
IPA	8,3	0	0	0	0	0	18,5
LiOH.H ₂ O	0	0	0	0	0	0	5,1
Genorad™16	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Darocur™ 1173	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MF	0,24	0,13	0,22	0,22	0,22	0,22	0,60
CD (mmol/g)	1,2	0,6	1,0	1,0	1,0	1,0	2,8
IEC (meq/g)	3,8	4,6	4,4	4,4	4,4	4,4	1,9
Resultados							
PS (α (%))	94,1	86,6	92,9	79,3	87,8	90,8	89,9
ER (ohm.cm ²)	3,2	2,3	2,8	1,1	1,4	1,4	10,4

ES 2 697 608 T3

% de pérdida de peso de la membrana después del tratamiento ultrasónico	3,9	8,0	6,9	7,9	6,9	11,6	0,1
---	-----	-----	-----	-----	-----	------	-----

Nota: Un valor ER mayor que 10 se considera demasiado alto para la mayoría de las aplicaciones; el ER es preferiblemente menor que 5 ohm.cm².

REIVINDICACIONES

1. Una membrana que puede obtenerse por curado de una composición que comprende:

5 (i) un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y un grupo ácido sulfónico y que tiene un peso molecular que satisface la ecuación

$$MW < (300 + 300n)$$

en donde:

MW es el peso molecular de dicho compuesto curable; y

10 n tiene un valor de 1, 2, 3 ó 4 y es el número de grupos ácido sulfónico presentes en dicho compuesto curable;

y opcionalmente (ii) un compuesto curable que tiene un grupo etilénicamente insaturado; en donde la fracción molar de compuestos curables que comprenden al menos dos grupos (met)acrílicos, con relación al número total de moles de compuestos curables presentes en la composición, es al menos 0,25.

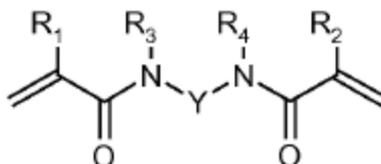
15 2. Una membrana conforme a la reivindicación 1 en donde la composición comprende adicionalmente un iniciador de radicales.

3. Una membrana conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende adicionalmente agua o una mezcla que comprende agua y un disolvente orgánico miscible con el agua.

4. Una membrana conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los grupos (met)acrílicos en el componente (i) son grupos (met)acrilamida.

20 5. Una membrana conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (ii) comprende adicionalmente un grupo aniónico.

6. Una membrana conforme a una cualquiera de las reivindicaciones acciones, en donde el componente (i) comprende un compuesto de la Fórmula (1):



Fórmula (1)

25

en donde:

R¹ y R² son cada uno independientemente H o metilo;

R³ y R⁴ son cada uno independientemente H o alquilo, o R³ y R⁴ junto con los átomos N a los cuales están unidos e Y forman un anillo de 6 ó 7 miembros opcionalmente sustituido; e

30 Y es un grupo alquileno o arileno opcionalmente sustituido y opcionalmente interrumpido; con la condición de que el compuesto de Fórmula (1) tiene 1, 2, 3 ó 4 grupos ácido sulfónico; y con la condición de que el compuesto de Fórmula (1) tiene un peso molecular que satisface la ecuación:

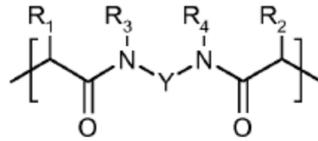
$$MW < (300 + 300n)$$

35 en donde:

Mw es el peso molecular del compuesto de Fórmula (1); y

n tiene un valor de 1, 2, 3 ó 4 y es el número de grupos ácido sulfónico presentes en el compuesto de Fórmula (1).

7. Una membrana conforme a la reivindicación 1 que comprende una unidad estructural de Fórmula (1):



Fórmula (1')

en donde:

R¹ y R² son cada uno independientemente H o metilo;

R³ y R⁴ son cada uno independientemente H o alquilo, o R³ y R⁴ junto con los átomos N a los cuales están unidos e Y forman un anillo de 6 ó 7 miembros opcionalmente sustituido; e

Y es un grupo alquileo o arileno opcionalmente sustituido y opcionalmente interrumpido; con la condición de que la unidad estructural de Fórmula (1') tiene 1, 2, 3 ó 4 grupos ácido sulfónico.

5 8. Una membrana conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende adicionalmente:

(ii) un compuesto curable que tiene un grupo etilénicamente insaturado;

(iii) un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y que está exento de grupos ácido sulfónico;

(iv) un iniciador de radicales; y

10 (v) un disolvente;

en donde la composición comprende:

(a) 2 a 80% en peso de componente (i), 1 a 70% en peso de componente (ii), 0 a 40% en peso de componente (iii), 0 a 10% en peso de componente (iv); y 15 a 70% en peso de componente (v); o

15 (b) 5 a 75% en peso de componente (i), 0 a 60% en peso de componente (ii), 0 a 30% en peso de componente (iii), 0,1 a 10% en peso de componente (iv); y 20 a 45% en peso de componente (v).

9. Una membrana conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y un grupo ácido sulfónico tiene un peso molecular que satisface la ecuación:

20
$$MW < (200 + 200n)$$

en donde:

MW es el peso molecular de dicho compuesto curable; y

n tiene un valor de 1, 2, 3 ó 4 y es el número de grupos ácido sulfónico presentes en dicho compuesto curable.

25 10. Un proceso para preparación de una membrana que comprende los pasos siguientes:

a) aplicar una composición a un soporte; y

b) curar la composición para formar una membrana;

en donde la composición comprende:

30 (i) un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y un grupo ácido sulfónico y que tiene un peso molecular que satisface la ecuación:

$$MW < (300 + 300n)$$

en donde:

MW es el peso molecular de dicho compuesto curable; y

n tiene un valor de 1, 2, 3 ó 4 y es el número de grupos ácido sulfónico presentes en dicho compuesto curable;

y opcionalmente (ii) un compuesto curable que tiene un grupo etilénicamente insaturado;

5 en donde la fracción molar de compuestos curables que comprenden al menos dos grupos (met)acrílicos, con relación al número total de moles de compuestos curables presentes en la composición, es al menos 0,25.

11. Un proceso conforme a la reivindicación 10, en donde la composición es como se define en la reivindicación 8 ó 9.

12. Un proceso conforme a la reivindicación 10 ó 11, en donde la composición se cura por irradiación con un haz electrónico o luz UV durante un periodo menor que 30 segundos.

10 13. Un proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde la composición se aplica continuamente a un soporte móvil por medio de una unidad de fabricación que comprende una estación de aplicación de la composición, una fuente de irradiación para curado de la composición, una estación de recogida de la membrana y un medio para mover el soporte desde la estación de aplicación de la composición a la fuente de irradiación y a la estación de recogida de la membrana.

15 14. Uso de una membrana conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la separación o purificación de líquidos, vapores o gases.

20 15. Una unidad de electrodiálisis o electrodiálisis inversa, un dispositivo condensador de flujo continuo, un módulo de electrodesionización, un módulo de electrodesionización continua, una pila de combustible, un aparato de diálisis por difusión, un módulo de destilación por membrana o un montaje de electrodos de membrana que comprende una o más membranas polímeras conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.