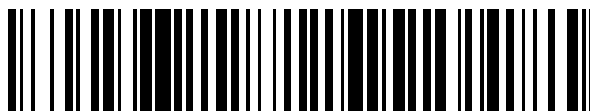


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 000**

51 Int. Cl.:

**B01D 69/02** (2006.01)

**B01D 69/12** (2006.01)

**B01D 67/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2012 PCT/GB2012/051570**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2013 WO13014420**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2012 E 12738588 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2736629**

54 Título: **Método para producir membranas compuestas con poros llenos de polímero**

30 Prioridad:

**25.07.2011 GB 201112725**

**28.09.2011 GB 201116703**

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

**21.03.2019**

73 Titular/es:

**FUJIFILM MANUFACTURING EUROPE BV**

**(100.0%)**

**Oudenstraat 1**

**5047 TK Tilburg, NL**

72 Inventor/es:

**VAN ENGELEN, JOHANNES**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 705 000 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

Método para producir membranas compuestas con poros llenos de polímero

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de membranas compuestas.

5 Las membranas compuestas son demandadas para una amplia variedad de procedimientos de separación. Por ejemplo, las membranas compuestas se pueden usar como membranas permeables a gases, para separar un primer gas de un segundo gas, o como una membrana esencialmente impermeable al agua y permeable a iones, en procedimientos de intercambio iónico.

10 Existe la necesidad de procedimientos rápidos y eficientes para la producción de membranas compuestas. De forma ideal, tales membranas son delgadas, y tienen defectos mínimos. De forma deseable, las membranas – cuando se usan como membranas de intercambio iónico – tienen buena permeabilidad y una baja resistencia eléctrica.

15 Adicionalmente, se desea que las membranas sean resistentes, al mismo tiempo que sean flexibles. La flexibilidad es necesaria para membranas que se van a enrollar alrededor de estructuras circunferenciales compactas. Las membranas también necesitan retener su integridad física durante un período de tiempo prolongado. De forma deseable, el método usado para preparar las membranas no da como resultado un rizado excesivo. También es deseable que las membranas sean resistentes a las sustancias químicas con las que pueden entrar en contacto, por ejemplo, resistentes a la hidrólisis.

Los usuarios de membranas requieren membranas de alta calidad a los precios más bajos posibles. Esto significa que los procedimientos de producción para membranas compuestas sean idealmente baratos, estables y duraderos, y las membranas deberían ser capaces fácilmente de producirse en masa.

20 El documento US 2008/216942 (“Hiraoka”) describe un método para la producción continua de membranas funcionales, en el que un precursor de polímero funcional se introduce en los poros de un soporte poroso, y después se cura, por ejemplo, mediante irradiación. Sin embargo, el método es caro por un número de razones. En primer lugar, el procedimiento de Hiraoka intercala la membrana porosa que porta el precursor de polímero entre dos películas exteriores. Esto se añade a la complejidad de la maquinaria usada para preparar membranas compuestas, incrementa la cantidad requerida de fungibles (es decir, las dos películas exteriores), e incrementa de ese modo los costes de fabricación. También, el polímero en exceso se elimina tras la etapa de polimerización; este material no se puede reciclar, y de este modo forma un desecho que incrementa los costes de fabricación. La eliminación del polímero en exceso tras la etapa de polimerización también puede conducir a membranas que tienen defectos en la superficie y una baja durabilidad.

30 Los documentos EP 222.926, US 5.145.618, US 5.264.125, WO 200778880, EP 1.315.555 y EP 1.381.447 describen procedimientos para producir membranas que incluyen una etapa de intercalación.

El documento WO2011/027138 A describe la impregnación de un soporte poroso con una composición de polímero curable y la eliminación de la composición en exceso, por ejemplo, mediante una varilla enrollada con alambre, y el curado por irradiación, por ejemplo, mediante UV.

35 El documento EP1808220 A1 describe el uso de una escobilla de cuchilla de caucho o un cuchillo de aire para eliminar del soporte poroso una primera disolución de componentes en un procedimiento de polimerización interfacial antes del revestimiento con la segunda disolución de revestimiento.

Existe la necesidad de un procedimiento para obtener membranas compuestas que supere algunos o todos los defectos anteriores y proporcione membranas compuestas que tengan propiedades deseables.

40 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para obtener una membrana compuesta según la reivindicación 1.

El presente procedimiento permite que se obtengan membranas compuestas en procedimientos continuos a velocidades elevadas de una manera eficaz desde el punto de vista del coste.

45 Un inconveniente que ocurre frecuentemente al usar materias primas baratas para obtener membranas compuestas es la fluctuación impredecible en sus niveles de calidad. Por ejemplo, su homogeneidad, grosor y/o pureza pueden variar ampliamente de un lote a otro. Algunas de estas fluctuaciones requieren ajustes al procedimiento de fabricación de las membranas compuestas. Por ejemplo, las variaciones de grosor en el soporte poroso pueden conducir a variaciones de grosor de los materiales aplicados al soporte, lo que a su vez puede conducir a variaciones inaceptables en la calidad de la membrana compuesta resultante.

50 La presente invención permite que se produzcan membranas compuestas de alta calidad sin variaciones de tensiones internas en el producto final. Tales variaciones de tensiones internas debidas a diferencias locales en el comportamiento de hinchamiento pueden ser responsables de que las membranas tengan un rizado indeseable dependiente de la temperatura y de la humedad. El comportamiento de rizado en húmedo parece muy sensible a desviaciones en la simetría de la membrana compuesta, especialmente cuando el polímero curado situado en los

poros del soporte poroso muestra un hinchamiento más fuerte que el propio soporte polimérico. Por lo tanto, se prefiere una estructura muy simétrica. Eliminando con cuidado parte de la composición curable de la superficie o superficies del soporte poroso impregnado, se puede obtener una membrana compuesta que es simétrica a lo largo de su profundidad.

5 Para membranas de intercambio iónico ("IE"), existe una necesidad particular de membranas compuestas de alta calidad. En particular, es deseable que las membranas de IE sean lisas, delgadas, flexibles, resistentes, sin rizos, y sustancialmente libres de defectos de revestimiento. El presente procedimiento se puede usar para proporcionar tales propiedades sin intercalar el soporte poroso impregnado entre láminas (por ejemplo, de material transparente a la irradiación) durante la etapa de curado (iii).

10 El presente procedimiento permite la fabricación de membranas compuestas muy simétricas, siendo tal membrana fácil de manipular y muy adecuada para la aplicación como membrana permeable al vapor de agua, por ejemplo, para prendas de vestir para exteriores.

El soporte poroso puede ser, por ejemplo, un sustrato tejido o no tejido. Los ejemplos de sustratos no tejidos incluyen material no tejido fabricado en húmedo y fabricado en seco, telas no tejidas hiladas y telas sopladas en estado fundido, películas extruidas y bandas de nanofibras.

15 Los soportes porosos no tejidos preferidos comprenden una lámina o banda de fibras o filamentos unidos fuertemente (por ejemplo, filamentos de longitud de 5 a 25 mm), constituyendo los espacios entre las fibras o filamentos los "poros" del soporte poroso. La composición curable puede permear en estos poros, y habitualmente se deposita un exceso de la composición curable sobre una superficie del soporte poroso. La etapa (ii) del procedimiento rasca la composición curable en exceso antes de la etapa de curado, dejando típicamente las fibras/filamentos más exteriores sustancialmente libres de composición curable, pero estando la composición curable todavía presente entre las fibras/filamentos y también profundamente dentro de los poros del soporte poroso no tejido formado a partir de espacios entre las fibras o filamentos.

25 Preferiblemente, la etapa (ii) se lleva a cabo de tal manera que los poros del soporte poroso se llenan completamente con la composición curable, y el aire se elimina por presión tanto como sea posible. De esta manera, se puede reducir la permeabilidad al agua, y esto es útil para lograr la permeabilidad al agua muy baja y preferida descrita más abajo.

30 La constitución química del soporte no está particularmente limitada; por ejemplo, el soporte puede estar hecho de polietileno, polipropileno, y otras resinas a base de poliolefinas; policloruro de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilo-olefina, y otras resinas a base de cloruro de vinilo; copolímero de polietileno/polipropileno, poliimida, poliacrilonitrilo, poliéster, polifluoruro de vinilideno, fluorocopolímero de polidifluoruro de vinilideno/politetrafluoroetileno, poli(hexafluoropropileno), poli(clorotrifluoroetileno), politetrafluoroetileno, politrifluoroetileno, poli(tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno), poli(tetrafluoroetileno-perfluoroalquiléter), y otras resinas a base de flúor; y nailon 6, nailon 66, y otras resinas poliamídicas, incluyendo poliamidas aromáticas, así como poliimididas aromáticas, aramidias, polisulfonas, poliéter éter cetonas, sus copolímeros, y similares.

35 Los materiales particularmente adecuados son, por ejemplo, polietileno, polipropileno, y sus copolímeros.

El soporte poroso es preferiblemente un polímero a base de poliolefina, debido a que tales polímeros son baratos y tienen buena resistencia mecánica, resistencia química razonable, y otras características deseables.

40 Si se desea, el soporte poroso puede ser un polímero tratado químicamente o por radiación, por ejemplo un polímero que se ha sometido a tratamiento con plasma, irradiación con haz de electrones, tratamiento de corona, reticulación química mediante un agente de reticulación, o similar, a fin de modificar sus propiedades.

45 La porosidad del soporte poroso antes de que la composición curable se haya aplicado a él depende del tipo de soporte y de las propiedades finales deseadas para la membrana compuesta, pero es preferiblemente 5 a 95%. Se prefiere particularmente una porosidad de 5 a 90%, y es más preferida 20 a 80%. El intervalo preferido para el diámetro promedio de poros es 0,1 a 10.000  $\mu\text{m}$ . Se prefiere particularmente un diámetro promedio de poros de 1 a 1.000  $\mu\text{m}$ .

La variación de grosor del soporte a lo largo de su longitud y anchura es preferiblemente +/- 10% o menos, y más preferiblemente +/- 5% o menos.

50 La resistencia a la tracción del soporte no está específicamente limitada, y es preferiblemente 100 a 5.000 N/m, más preferiblemente 250 a 3.000 N/m.

55 Desde el punto de vista del coste, se prefieren soportes no tejidos poliméricos, ya sea fabricados en seco o fabricados en húmedo. Otros soportes no tejidos sufren variaciones de grosor y falta de homogeneidad tanto en la superficie como en el interior del material. Los ejemplos de tales faltas de homogeneidad son espacios vacíos e impurezas. Cuando están presentes en la superficie, estas faltas de homogeneidad pueden provocar variaciones

locales en la energía de la superficie, lo que puede conducir a defectos del revestimiento. Ajustando los parámetros del procedimiento (por ejemplo, velocidad del procedimiento, posición del rodillo de pasada, viscosidad y tensión superficial de la composición curable), se puede prevenir o reducir la aparición de defectos del revestimiento.

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

10 Preferiblemente, el soporte tiene una elevada energía de superficie, preferiblemente mayor que 50 mN/m, más preferiblemente mayor que 55 mN/m, especialmente mayor que 60 mN/m. Para una buena humectación, la energía de superficie del soporte es preferiblemente al menos 10 mN/m mayor que la tensión superficial de la composición curable. Cuando se desee, la energía de superficie del soporte se puede modificar mediante tratamiento químico (por ejemplo, aplicando un agente humectante, un tensioactivo, grupos químicos de injerto sobre las fibras, fluoración), mediante un tratamiento físico (por ejemplo, descarga en corona, brillo de plasma, irradiación de UV, llama, calor), o mediante una combinación de tales métodos.

El soporte poroso, antes de la impregnación, tiene preferiblemente un grosor (es decir, grosor promedio) de 20 a 500 μm, más preferiblemente 40 a 250 μm, especialmente 50 a 200 μm, por ejemplo 60, 80, 100, 120, 160 o 180 μm.

15 Preferiblemente, la densidad del soporte, antes de la impregnación, es 10 a 140 g/m<sup>2</sup> (GSM), más preferiblemente entre 20 y 120 g/m<sup>2</sup>, especialmente entre 25 y 110 g/m<sup>2</sup>, por ejemplo 30 o 40 o 50 o 60 o 70 u 80 o 90 o 100 g/m<sup>2</sup>. La densidad de las fibras para soportes tejidos es preferiblemente 100 a 1000 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente 200 a 700 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo, alrededor de 300, alrededor de 400, alrededor de 500, o alrededor de 600 kg/m<sup>3</sup>.

20 La composición curable tiene preferiblemente una baja viscosidad, debido a que esto ayuda a una rápida impregnación en el soporte poroso, y puede conducir a mayores velocidades de producción.

25 A fin de producir una composición curable suficientemente fluida para la aplicación mediante una máquina de revestimiento de alta velocidad que impregne suficientemente el soporte poroso, se prefiere que la composición curable tenga una viscosidad por debajo de 5000 mPa.s cuando se mide a 50°C, más preferiblemente por debajo de 1500 mPa.s cuando se mide a 50°C. Lo más preferible, la viscosidad de la composición curable es de 2 a 500 mPa.s cuando se mide a 50°C. Se prefiere especialmente una viscosidad de 2 a 150 mPa.s, por ejemplo, entre 30 y 100 mPa.s, o 50 y 100 mPa.s, cuando se mide a 50°C.

30 La composición curable tiene preferiblemente una baja tensión superficial, debido a que esto también puede ayudar a una rápida impregnación en el soporte poroso, y puede conducir a mayores velocidades de producción. La tensión superficial de la composición curable es preferiblemente menor que 50 mN/m, más preferiblemente menor que 40 mN/m, especialmente menor que 35 mN/m.

35 Las características químicas de la composición curable se pueden seleccionar dependiendo de las propiedades deseadas para la membrana compuesta final. Típicamente, la composición curable comprende monómeros y/u oligómeros que se pueden curar mediante irradiación para formar una resina polimérica. Cuando se usa como una membrana permeable a gas o a vapor, o como una membrana permeable a iones, la resina polimérica no es preferiblemente un gel macroporoso, sino que es esencialmente no porosa, por ejemplo, no permeable a líquidos. Por "esencialmente no porosa" queremos decir una membrana compuesta que tiene una baja permeabilidad al agua, por ejemplo, la permeabilidad al agua muy baja mencionada más abajo. Preferiblemente, la composición curable llena los poros del soporte poroso, sin que haya en la membrana compuesta ningún número o solamente un número pequeño de burbujas de aire. Cualesquiera burbujas de aire presentes en la composición curable no proporcionan preferiblemente un paso a través de la membrana compuesta. Para algunas aplicaciones, es tolerable una pequeña cantidad de defectos, denominados poros. Un ejemplo de una aplicación en la que es permisible una cantidad pequeña de poros es un capacitor de paso de flujo.

La composición curable comprende preferiblemente un compuesto que comprende al menos dos grupos curables, es decir, un agente de reticulación.

45 La composición curable comprende preferiblemente un iniciador de radicales, por ejemplo, un fotoiniciador, cuando se cura mediante radiación UV o visible. Cuando se aplica una radiación de haz de electrones (EB), no es necesario un iniciador de radicales.

50 La composición curable comprende opcionalmente un disolvente no curable (abreviado aquí en lo sucesivo como "disolvente"). Tal disolvente puede ser útil para reducir la viscosidad de la composición curable. Cuando se usa, el disolvente es preferiblemente un disolvente medioambientalmente amigable, tal como agua. Un disolvente también puede mejorar la solubilidad de componentes curables de la composición curable, y de ese modo incrementar su estabilidad durante el almacenamiento. Para condiciones de producción estable, la composición curable es preferiblemente una mezcla homogénea, y preferiblemente no está espumada.

55 Preferiblemente se usa tan poco disolvente como sea posible, a fin de mejorar la densidad de reticulación de la membrana compuesta resultante, y reducir el hinchamiento y ayudar a lograr la baja permeabilidad al agua mencionada más abajo. Preferiblemente, la composición curable comprende 15 a 55% en peso de disolvente, más

preferiblemente 15 a 45% en peso, especialmente 15 a 40% en peso.

En una realización preferida, la membrana compuesta porta grupos cargados catiónica o aniónicamente. Preferiblemente, la composición curable comprende un monómero aniónico y/o un monómero catiónico. Como tal, la membrana se puede usar como una membrana de intercambio iónico.

5 Una composición curable preferida comprende:

(i) 2,5 a 80% en peso de agente o agentes de reticulación que comprenden al menos dos grupos etilénicamente insaturados;

(ii) 4 a 75% en peso de compuesto o compuestos que comprenden un grupo etilénicamente insaturado y al menos un grupo aniónico o catiónico;

10 (iii) 15 a 55 (preferiblemente 15 a 45) % en peso de disolvente; y

(iv) 0 a 10% en peso de iniciador de radicales libres.

En una realización, la relación molar de (i):(ii) es de 0,1 a 5, más preferiblemente de 0,1 a 1,5.

Cuando el componente (i) está libre de grupos aniónicos y catiónicos, la cantidad preferida de componente (i) es 2,5 a 55% en peso. Otra composición curable preferida comprende:

15 (i) 2,5 a 80% en peso de agente o agentes de reticulación que comprenden al menos dos grupos etilénicamente insaturados y opcionalmente un grupo aniónico o catiónico;

(ii) 0 a 75% en peso (preferiblemente 0 a 60% en peso) de compuesto o compuestos que comprenden un grupo etilénicamente insaturado y al menos un grupo aniónico o catiónico;

(iii) 15 a 55 (preferiblemente 15 a 45) % en peso de disolvente; y

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

con la condición de que la composición curable comprenda al menos 4% en peso (preferiblemente 20 a 80% en peso) en total de compuestos que comprenden al menos un grupo aniónico o catiónico y al menos un grupo etilénicamente insaturado.

25 Los compuestos que comprenden al menos un grupo aniónico o catiónico y al menos un grupo etilénicamente insaturado comprenderán típicamente componente (i) (hasta el grado en el que el componente (i) comprenda un grupo aniónico o catiónico), y también componente (ii) cuando está presente.

De este modo, en una realización preferida, el al menos 4% en peso (preferiblemente 20 a 80% en peso) en total de compuestos que comprenden al menos un grupo aniónico o catiónico y al menos un grupo etilénicamente insaturado consiste en el componente (i) mencionado anteriormente que comprende un grupo aniónico o catiónico y, cuando está presente, el componente (ii) mencionado anteriormente. Por ejemplo, la composición curable puede comprender (i) 10% en peso de un agente o agentes de reticulación que comprenden al menos dos grupos etilénicamente insaturados y un grupo aniónico o catiónico, y (ii) 10% en peso de compuesto o compuestos que comprenden un grupo etilénicamente insaturado y al menos un grupo aniónico o catiónico, y en esta realización, la composición curable comprende 20% en peso en total de compuestos que comprenden al menos un grupo aniónico o catiónico y al menos un grupo etilénicamente insaturado.

35

Todavía otra composición curable preferida adicional comprende:

(ia) 0 a 35% en peso de agente o agentes de reticulación que comprenden al menos dos grupos etilénicamente insaturados y que están libres de grupos aniónicos y catiónicos;

40 (ib) 4 a 80% en peso de agente o agentes de reticulación que comprenden al menos dos grupos etilénicamente insaturados y al menos un grupo aniónico o catiónico;

(ii) 0 a 60% en peso de compuesto o compuestos que comprenden un grupo etilénicamente insaturado y al menos un grupo aniónico o catiónico;

(iii) 15 a 45% en peso de disolvente; y

(iv) 0,01 a 10% en peso de iniciador de radicales libres.

45 Preferiblemente, la composición curable tiene un pH de 0,1 a 12, más preferiblemente 1 a 11. Preferiblemente, la composición curable comprende 15 a 40% en peso de disolvente.

Para ciertas realizaciones, la cantidad de componente (i) es preferiblemente 3 a 50% en peso, más preferiblemente

4 a 45% en peso, y especialmente 5 a 25 o 35% en peso. Si se desea, el componente (i) puede comprender más de un agente de reticulación que comprende al menos dos grupos etilénicamente insaturados, de los cuales una parte puede comprender al menos un grupo aniónico o catiónico (ib) y una parte puede estar libre de grupos aniónicos y catiónicos (ia).

5 La relación de componente (i):(ii) se puede seleccionar dependiendo de las propiedades deseadas para la membrana resultante, que a su vez pueden depender del uso pretendido de la membrana.

Cuando se desea una membrana que tiene una baja resistencia eléctrica, la cantidad de componente (ii) y/o (ib) usada en la composición es preferiblemente elevada, mientras que la cantidad de componente (i) se puede reducir a fin de adecuar la mayor cantidad de componente (ii) iónicamente cargado.

10 De este modo, para preparar membranas que tienen una baja resistencia eléctrica, la cantidad preferida de componente (i) es 3 a 20% en peso, más preferiblemente 4 a 18% en peso, especialmente 5 a 15% en peso, por ejemplo, alrededor de 9% en peso. Con esta cantidad de componente (i), todavía se puede obtener una membrana razonablemente resistente con buena permselectividad y sin hinchamiento excesivo.

15 Cuando se desea una membrana que tiene una elevada permselectividad, la cantidad de componente (i) presente en la composición se escogerá generalmente para que sea mayor, preferiblemente en una cantidad de 10 a 68% en peso, más preferiblemente de 12 a 55% en peso, especialmente 12 a 28% en peso, o 28 a 43% en peso. En esta realización, el componente (i) comprende preferiblemente componente (ib).

20 El componente (i) tiene preferiblemente dos o tres grupos etilénicamente insaturados. Los grupos etilénicamente insaturados preferidos son grupos acrilato o, más preferiblemente, acrilamida. En una realización preferida, el componente (i) comprende un agente de reticulación que tiene dos grupos acrilamida.

El grupo aniónico es preferiblemente un grupo ácido sulfónico (por ejemplo, en forma de ácido libre o de sal), y el grupo catiónico es preferiblemente un grupo de amonio cuaternario.

Preferiblemente, el peso molecular de uno, o más preferiblemente de todos, del agente o agentes de reticulación del componente (i) satisface la ecuación:

25 
$$(W \times m) > \text{peso molecular del agente de reticulación}$$

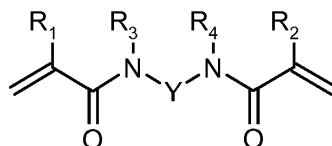
en la que:

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

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

30 Los menores valores de W mencionados anteriormente son preferidos debido a que los agentes de reticulación resultantes reticulan de forma más eficiente que cuando W es mayor. Además, los agentes de reticulación de tipo (ia), que tienen los menores valores de W mencionados anteriormente, tienen menores pesos moleculares, dejando espacio para mayores cantidades de componente (ii) que tiene grupos iónicos, y logrando de ese modo una menor resistencia eléctrica para la membrana compuesta resultante para el mismo nivel de reticulación y permselectividad.

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



35

Fórmula (1)

en la que:

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno independientemente H o metilo;

40 R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son cada uno independientemente H, alquilo, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, junto con los grupos N a los que están unidos, e Y forman un anillo de 6 o 7 miembros opcionalmente sustituido; e

Y es un grupo alquileo opcionalmente sustituido y opcionalmente interrumpido.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son preferiblemente ambos H.

Cuando R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> es alquilo, es preferiblemente alquilo de C<sub>1-4</sub>.

Cuando R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, junto con los grupos N a los que están unidos, e Y forman un anillo de 6 o 7 miembros opcionalmente sustituido, preferiblemente forman un anillo de piperazina, de homopiperazina o de triazina.

5 Las interrupciones opcionales que pueden estar presentes en Y son preferiblemente grupos éter o, más preferiblemente, amino. Preferiblemente, Y es o comprende preferiblemente grupos de la fórmula -(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-, en la que n es 1, 2 o 3.

Preferiblemente, Y comprende al menos un grupo aniónico o catiónico.

10 Los ejemplos de agentes de reticulación que se pueden usar como componente (i) incluyen N,N'-metilbis(met)acrilamida, N,N'-etilenbis(met)acrilamida, N,N'-propilbis(met)acrilamida, N,N'-butilbis(met)acrilamida, N,N'-(1,2-dihidroxietil)bis-(met)acrilamida, 1,4-diacriolpiperazina, 1,4-bis(acriolil)homopiperazina, triacriolil-tris(2-aminoetil)amina, triacrioldietilentriamina, tetraacrioliltriilentetramina, 1,3,5-triacriolilhexahidro-1,3,5-triazina y/o 1,3,5-trimetacriolilhexahidro-1,3,5-triazina. El término "(met)" es una abreviatura que significa que el "met" es opcional, por ejemplo N,N'-metilbis(met)acrilamida es una abreviatura para N,N'-metilbisacrilamida y N,N'-metilbis(met)acrilamida.

15 Más preferiblemente, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son ambos H, e Y es un grupo alquileo de C<sub>1-3</sub> opcionalmente sustituido o un grupo - (alquileo de C<sub>1-3</sub>-NR<sup>5</sup>-alquileo de C<sub>1-3</sub>) opcionalmente sustituido, en el que R<sup>5</sup> es H o alquilo de C<sub>1-4</sub>. Los agentes de reticulación especialmente preferidos que se pueden usar como componente (i) son N,N'-metilbis(met)acrilamida, N,N'-etilenbis(met)acrilamida, N,N'-propilbis(met)acrilamida, N,N'-(1,2-dihidroxietil)bis-(met)acrilamida, triacriolil-tris(2-aminoetil)amina y triacrioldietilentriamina.

20 El componente (ii) comprende uno y solamente un grupo etilénicamente insaturado, y, en una realización preferida, está presente preferiblemente en la composición en una cantidad de 10 a 65% en peso, más preferiblemente 20 a 60% en peso, especialmente 25 a 57% en peso. En otras palabras, el componente (ii) no puede comprender más de un grupo etilénicamente insaturado.

25 En general, la cantidad de componente (ii) es tan alta como sea posible, para maximizar la densidad de carga eléctrica en la membrana, especialmente si el componente (i) está libre de grupos aniónicos y catiónicos. Si se desea, se puede usar como componente (ii) un tipo de compuesto que comprende compuesto iónico curable con un grupo etilénicamente insaturado y al menos un grupo aniónico o catiónico.

30 Para obtener una membrana compuesta para uso como una membrana de intercambio aniónico, se prefiere que el componente (ii) comprenda un grupo de amonio cuaternario. Los ejemplos de tal componente (ii) incluyen cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, cloruro de 3-metacrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de (arvinilbencil)trimetilamonio, cloruro de (2-(metacrioliloxi)etil)trimetilamonio, cloruro de [3-(metacriolilamino)propil]trimetilamonio, cloruro de (2-acrilamido-2-metilpropil)trimetilamonio, cloruro de 3-acrilamido-3-metilbutiltrimetilamonio, cloruro de acriolilamino-2-hidroxiopropiltrimetilamonio, cloruro de N-(2-aminoetil)acrilamidatrimetilamonio, y mezclas que comprenden dos o más de los mismos. También se pueden usar compuestos análogos que comprenden otros contraiones, en lugar de cloruro.

35 Para obtener membranas compuestas para uso como una membrana de intercambio catiónico, se prefiere que el componente (ii) comprenda un grupo ácido, por ejemplo, un grupo sulfo, carboxi y/o fosfato, y preferiblemente un grupo acrilato o acrilamida. En vista del pH de la composición curable, estos grupos estarán a menudo parcial o totalmente en forma salina. Las sales preferidas son sales de litio, de amonio, de sodio y de potasio, y mezclas que comprenden dos o más de las mismas. Los ejemplos de componente (ii) que comprenden un grupo ácido incluyen ácido acrílico, acrilato de beta-carboxietilo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido vinilsulfónico, acrilamida fosfonometilada, (2-carboxietil)acrilamida y ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropanosulfónico, y sales de los mismos, y mezclas que comprenden dos o más de los mismos. El contenido de disolvente de la composición curable es preferiblemente el mínimo, o menos de 5% mayor que el mínimo, necesario para lograr que la composición esté en forma de una disolución homogénea, mientras que al mismo tiempo esté en el intervalo de 15 a 55% en peso. Se prefieren disolventes polares, especialmente disolventes acuosos, debido a que éstos son particularmente buenos disolviendo el componente (ii). Preferiblemente, al menos 30% en peso del disolvente es agua, comprendiendo el resto un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede ser útil para proporcionar una disolución homogénea de todos los componentes de la composición. La inclusión de un disolvente orgánico también puede tener ventajas en el proceso de preparación de la membrana compuesta, debido a que muchos disolventes orgánicos reducirán de forma útil la viscosidad y/o la tensión superficial de la composición curable, haciendo el procedimiento de fabricación más fácil en algunos aspectos. Preferiblemente, el disolvente comprende al menos 40% en peso de agua, más preferiblemente al menos 60% de agua. Preferiblemente, el componente (iii) está presente en una cantidad de 15 a 50% en peso, más preferiblemente 15 a 45% en peso, especialmente 15 o 20 a 40% en peso, y más especialmente 15 o 22 a 38% en peso.

55 El disolvente orgánico comprende opcionalmente un único disolvente orgánico, o una combinación de dos o más disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes de C<sub>1-4</sub> (por ejemplo, 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 mismos. Un disolvente orgánico particularmente preferido es propan-2-ol. En una realización, el disolvente orgánico tiene un bajo punto de ebullición, por ejemplo, un punto de ebullición por debajo de 100°C. Los disolventes que tienen un bajo punto de ebullición se pueden eliminar fácilmente por evaporación, evitando la necesidad de una etapa de lavado para eliminar el disolvente.
- Siendo no curable, el disolvente no se copolimeriza con ninguno de los otros componentes de la composición curable.
- La composición curable puede comprender uno o más de un iniciador de radicales libres como componente (iv). Para acrilamidas, diacrilamidas, y acrilamidas superiores, se prefieren fotoiniciadores de tipo I. Los ejemplos de fotoiniciadores de tipo I son como se describen en el documento WO 2007/018425, página 14, línea 23, a página 15, línea 26, que se incorporan aquí como referencia. Los fotoiniciadores especialmente preferidos incluyen alfa-hidroxiálquilfenonas, por ejemplo 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y 2-hidroxi-2-metil-1-(4-terc-butil)-fenilpropan-1-ona, y óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.
- Cuando está presente un iniciador de radicales en la composición, preferiblemente también se incluye un inhibidor de la polimerización (por ejemplo, en una cantidad por debajo de 2% en peso). Esto es útil para evitar el curado prematuro de la composición durante, por ejemplo, el almacenamiento. Los inhibidores adecuados incluyen hidroquinona, éter monometílico de hidroquinona, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 4-t-butil-catecol, fenotiazina, 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 tris(N-nitroso-N-fenilhidroxilamina)aluminio, Omnistab™ IN 510, y mezclas que comprenden dos o más de los mismos.
- Opcionalmente, la composición curable comprende una o más sales no curables. Tales sales pueden ayudar a disolver agentes de reticulación poco solubles, y proporcionan composiciones sorprendentemente estables, incluso con agentes de reticulación poco solubles tales como N,N'-metilenbis(met)acrilamida.
- La sal no curable puede ser cualquier sal que no sea capaz de formar un enlace covalente con el agente de reticulación en las condiciones usadas para curar la composición. Típicamente, 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 preferiblemente una solubilidad en agua a 25°C de al menos 250 g/l, más preferiblemente al menos 400 g/l. Las sales no curables preferidas son sales inorgánicas, por ejemplo, sales inorgánicas de litio, sodio, potasio, amonio, magnesio y calcio, y mezclas que comprenden dos o más de tales sales.
- Las sales no curables preferidas incluyen hidróxido de litio, 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. Son muy preferidos hidróxido de litio, cloruro de litio, bromuro de litio, nitrato de litio, nitrato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de calcio, y mezclas que comprenden dos o más de tales sales. Cuando se desea el ajuste del pH, se puede usar un hidróxido como sal no curable.
- Las sales no curables comprenden preferiblemente un anión caotrópico (es decir, anión débilmente hidratado), mientras que el catión es preferiblemente cosmotrópico. Los aniones caotrópicos preferidos son aquellos que están en la serie baja de Hofmeister, como se puede determinar experimentalmente mediante el orden de su velocidad de elución a partir de una columna empaquetada que comprende gel de dextrano reticulado con epíclorohidrina en forma de perlas (por ejemplo, Sephadex® G-10), como se describe con detalle en J. Biol. Chem., 261, 12477-12485 (1986). Los aniones caotrópicos preferidos son aquellos que eluyen de forma más lenta o igual al cloruro, por ejemplo, tiocianato, clorato, perclorato, clorito, yoduro, bromuro, nitrato, cloruro y nitrito. El anión es preferiblemente distinto de sulfato, sulfito, fosfato y fluoruro.
- La sal no curable tiene preferiblemente un peso molecular relativamente bajo (por ejemplo, por debajo de 200, más preferiblemente por debajo de 150, especialmente por debajo de 110, más especialmente por debajo de 90, incluso más especialmente por debajo de 70. Las aguas de cristalización, cuando están presentes, no se tienen en cuenta cuando se calcula el peso molecular de la sal no curable. Si se usa, la composición curable comprende preferiblemente 2 a 50% en peso, más preferiblemente 2 a 40% en peso de sal no curable. Cuando el agente de reticulación tiene una baja solubilidad en el disolvente (por ejemplo, una solubilidad por debajo de 2% en peso), la composición comprende preferiblemente una sal no curable en una cantidad de 3 a 40% en peso, con respecto al peso total de componentes (i) a (iv) mencionados anteriormente.
- La composición curable puede contener otros componentes, por ejemplo ácidos, controladores del pH,



conservantes, modificadores de la viscosidad, estabilizantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, sales orgánicas/inorgánicas, tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, y/o anfóteros, amortiguadores, y similares. La composición curable puede contener, por supuesto, otros componentes no mencionados o excluidos específicamente antes.

- 5 Preferiblemente, la composición curable está libre de, o sustancialmente libre de, colorantes y pigmentos. Esto es debido a que, para la mayoría de las aplicaciones, no hay necesidad de incluir colorantes o pigmentos en la composición.

Preferiblemente, la composición curada no es un adhesivo.

- 10 El método mediante el cual se mueve el soporte poroso (a menudo abreviado simplemente "soporte" en esta memoria descriptiva) no está particularmente limitado. Típicamente, el soporte se transporta de forma continua, por ejemplo, una bobina que contiene una lámina larga del soporte se desenrolla y se transporta a una velocidad deseada, y se le aplica la composición curable mientras que el soporte se mueve.

- 15 La velocidad a la que se mueve el soporte puede estar dentro de un amplio intervalo, teniendo en cuenta el tiempo requerido para que la composición curable impregne el soporte, y el tiempo requerido para curar el soporte impregnado. Típicamente, sin embargo, el soporte poroso se mueve a una velocidad de 2 a 100 m/minuto, pero se prefiere una velocidad de 1 a 50 m/minuto.

Preferiblemente, las etapas (ii) y (iii) se llevan a cabo a medida que se mueve el soporte.

El soporte poroso en movimiento, impregnado con la composición curable, se puede proporcionar por cualquier medio adecuado, incluyendo en una base continua o por lotes.

- 20 Por ejemplo, un rollo del soporte poroso se puede desenrollar de forma continua, y la composición curable se puede aplicar al soporte desenrollado mediante un método de revestimiento. El soporte impregnado resultante continúa, y al menos parte de la composición curable (por ejemplo, el exceso) se elimina de la superficie del soporte en la etapa (ii) del procedimiento. El soporte impregnado se puede irradiar entonces, curando de ese modo la composición presente en él (etapa (iii)).

- 25 La composición curable se elimina de la superficie del soporte raspando el soporte con una cuchilla flexible, y/o exprimiendo el soporte entre una cuchilla flexible y un elemento opuesto.

De este modo, un procedimiento preferido mediante el cual se obtiene la membrana compuesta por medio de una unidad de fabricación comprende:

- 30 a. una estación de aplicación de la composición, para impregnar el soporte poroso con la composición curable;
- b. una estación exprimidora o rascadora, para llevar a cabo la etapa (ii), comprendiendo dicha estación exprimidora o rascadora una cuchilla flexible y opcionalmente un elemento opuesto;
- c. una fuente de irradiación, para llevar a cabo la etapa (iii);
- d. una estación para recoger la membrana compuesta; y
- 35 e. un medio para mover el soporte poroso impregnado con la composición curable.

El medio para mover el soporte poroso impregnado con la composición curable mueve preferiblemente el soporte impregnado a la estación exprimidora o rascadora en la que se lleva a cabo la etapa (ii), y a la estación de curado en la que se lleva a cabo la etapa (iii), y después a la estación de recogida de la membrana compuesta.

- 40 La estación o estaciones de aplicación de la composición curable pueden estar situadas en una posición aguas arriba con respecto a la estación exprimidora o rascadora, que a su vez puede estar situada en una posición aguas arriba con respecto a la fuente o fuentes de irradiación, y la fuente o fuentes de irradiación están situadas en una posición aguas arriba con respecto a la estación de recogida de la membrana compuesta.

- 45 La temperatura de la composición curable, cuando impregna el soporte poroso, es preferiblemente 25 a 80°C, por ejemplo 35, 40, 50 o 60°C. La temperatura preferida se puede determinar dependiendo de la solubilidad de los ingredientes, y de la viscosidad deseada de la composición curable.

Con técnicas de revestimiento adecuadas, la composición curable se puede aplicar a un soporte que se mueve a una velocidad de alrededor de 2 m/min., preferiblemente alrededor de 5 m/min., más preferiblemente alrededor de 10 m/min., por ejemplo, mayor que 20 m/min., o incluso se pueden alcanzar mayores velocidades, tales como 30 m/min., 40 m/min. o hasta 100 m/min.

- 50 Opcionalmente, el procedimiento comprende además la etapa de calentar el soporte poroso impregnado con la

- composición curable. Este calentamiento puede ser útil de muchas maneras. En primer lugar, el calentamiento se puede llevar a cabo de manera que parte del disolvente presente en la composición curable se evapore, y se incrementa el contenido de sólidos de la composición curable presente en la membrana porosa antes de la etapa de curado (iii). Reducir el disolvente de la composición curable después de que se ha aplicado al soporte poroso tiene la ventaja de lograr un mayor contenido de sólidos para la etapa de curado, e incrementar de ese modo la densidad de reticulación de la membrana compuesta, y de este modo su resistencia.
- Calentando el soporte poroso impregnado con la composición curable se reduce la viscosidad de la composición curable, mejorando la eficiencia de impregnación, y la mayor temperatura también puede mejorar la velocidad de curado en la etapa (iii).
- El curado se puede lograr por cualquier método adecuado, por ejemplo, irradiando el soporte impregnado usando una lámpara de infrarrojos, un microondas, o mediante calentamiento por convección.
- Cuando el contenido de disolvente no curable de la composición curable es suficientemente bajo, el secado se puede lograr suficientemente en la etapa de curado, haciendo innecesaria una etapa de secado aparte. Sin embargo, dependiendo de la formulación precisa de la composición curable, se puede llevar a cabo una etapa de secado aparte para producir una membrana compuesta que tiene propiedades de manipulación óptimas.
- Los métodos adecuados para impregnar el soporte poroso con la composición curable incluyen revestimiento por inmersión o de foulard, revestimiento por pulverización, revestimiento con rodillo de revestimiento inferior, revestimiento de cortina, revestimiento de ranura de matriz, revestimiento con cuchillo, revestimiento con barra, revestimiento con varilla meyer, revestimiento de contacto, revestimiento de pantalla, tal como revestimiento por rotograbado y de pantalla giratoria, revestimiento de espacio, revestimiento de barra de coma, o una combinación de dos o más de estos métodos, por ejemplo en un método de revestimiento de doble cara. El método más preferido depende de las características de la composición curable, y de la naturaleza del soporte poroso.
- Para un revestimiento con rodillo de revestimiento inferior, el tiempo de contacto del soporte con el rodillo de revestimiento (la línea de contacto dinámico) se puede ajustar alterando el ángulo de contacto del soporte con el rodillo de revestimiento, por ejemplo, implementando rodillos de paso adicionales antes y después del rodillo de revestimiento.
- Opcionalmente se utilizan rodillos de ayuda a la humectación, y tales rodillos potencian de forma útil la impregnación al potenciar la humectación por la parte posterior. De este modo, el procedimiento comprende opcionalmente la etapa de impregnar el soporte poroso con la composición curable usando uno o más rodillos de ayuda a la humectación. Preferiblemente, las superficies de los rodillos de ayuda a la humectación tienen una alta energía de superficie, preferiblemente mayor que 100 mN/m, más preferiblemente mayor que 200 mN/m, especialmente mayor que 1000 mN/m. Para una buena humectación, la energía de superficie de los rodillos de ayuda a la humectación es preferiblemente al menos 10 mN/m mayor (más preferiblemente, al menos 100 mN/m mayor) que la tensión superficial de la composición curable.
- El rodillo de ayuda a la humectación está hecho preferiblemente de metal, por ejemplo, acero inoxidable o titanio, o de cualquier material, y está revestido con una capa adecuada. El número de rodillos de ayuda a la humectación puede ser uno, dos, tres o más, según se necesite para obtener la humectación deseada.
- Preferiblemente, en la etapa de impregnación, todo el aire se expelle del soporte poroso, es decir, no quedan espacios de aire en el soporte impregnado.
- En la etapa (ii), al menos parte, preferiblemente la mayoría, o sustancialmente toda la composición curable se elimina de la superficie del soporte. Esta etapa también se puede usar para mejorar la homogeneidad de la distribución de la composición curable sobre la superficie del soporte. Además, también puede ayudar a la impregnación al empujar más composición curable dentro del soporte poroso.
- El procedimiento de la presente invención reduce la probabilidad de que las membranas compuestas se agrieten o tengan un grosor no uniforme debido a que se rompan partes de la superficie de la membrana. Aunque no se desea estar atado a ninguna teoría particular, este efecto beneficioso se puede explicar como sigue. Las membranas compuestas que comprenden un soporte poroso y una composición curable, es bastante probable que estos dos componentes se hinchen en grados diferentes cuando entran en contacto con el agua. El grado en el que la composición curada presente en los poros de un soporte poroso se puede hinchar está restringido mecánicamente en cierto grado por las paredes del poro y la estructura y resistencia del soporte. Por el contrario, cualquier composición curada presente en la superficie del soporte no tiene tal restricción mecánica, y se puede hinchar libremente en agua según sus propiedades de hinchamiento intrínsecas. Cuando la diferencia en grado de hinchamiento entre la composición curada dentro de los poros del soporte poroso y la composición curada presente en la superficie del soporte poroso es grande, la composición curada presente en la superficie se puede romper parcialmente cuando la membrana compuesta seca entra en contacto con el agua. Esto puede afectar las propiedades de la membrana, conduciendo a debilidades y diferencias en las propiedades de la membrana a lo largo de su área superficial. La etapa (ii) del presente procedimiento reduce la cantidad de composición curable (y curada) presente en la superficie del soporte poroso, y de ese modo reduce la probabilidad de que surjan tales problemas.

La presente invención puede ofrecer efectos beneficiosos análogos en procedimientos para obtener membranas compuestas a partir de componentes no acuosos.

Sorprendentemente, también se encontró que el presente procedimiento también reduce la contracción hacia los lados (lateral) de la membrana compuesta resultante, en comparación a cuando se omite la etapa (ii).

- 5 La etapa (ii) se lleva a cabo de manera que el grosor (es decir, grosor promedio) de la composición curada presente en el soporte poroso es menor que  $0,5 \mu\text{m}$ , preferiblemente menor que  $0,2 \mu\text{m}$ , especialmente menor que  $0,1 \mu\text{m}$ , o incluso menor que  $0,05 \mu\text{m}$ .

10 El procedimiento para eliminar parte o toda la composición curable de la superficie del soporte en la etapa (ii) comprende raspar el soporte con una cuchilla flexible y/o exprimir el soporte entre una cuchilla flexible (o un cuchillo (de aire)) y un elemento opuesto, por ejemplo, un rodillo, otro cuchillo (de aire), una plancha, u otra cuchilla (por ejemplo, una cuchilla flexible).

En una realización preferida, parte o toda la composición curable se elimina de la superficie del soporte usando una cuchilla limpiadora deformable resilientemente.

15 Las técnicas de cuchillas flexibles mencionadas anteriormente son preferidas debido a que trabajan bien, proporcionan una uniformidad razonable al soporte poroso impregnado, incluso cuando el soporte es de alguna manera irregular en grosor, especialmente en el caso de soportes porosos no tejidos, en los que la falta de uniformidad es bastante común.

20 Las técnicas de cuchillas flexibles anteriores pueden ser particularmente útiles para obtener una membrana compuesta muy simétrica, incluso cuando el soporte tiene un grosor irregular. De este modo, la etapa (ii) se lleva a cabo preferiblemente de manera que la membrana compuesta resultante es simétrica a lo largo de su profundidad.

Se puede usar una o más de una cuchilla flexible.

25 Cuando parte o toda la composición curable se elimina de la superficie del soporte exprimiendo el soporte entre una cuchilla flexible o una cuchilla (de aire) y un rodillo, se prefiere que se haga girar el rodillo en una dirección opuesta a la dirección en la que se mueve el soporte. Esto puede reducir el riesgo de que la composición curable se aplique de manera no uniforme al soporte poroso, y reduce la probabilidad de que la composición curable sea succionada de los poros del soporte, lo que crearía puntos débiles o defectos en la membrana compuesta resultante.

También se prefiere que se haga girar el rodillo a una velocidad de superficie menor que 30% de la velocidad a la que el soporte se mueve sobre el mencionado rodillo.

30 En diversas realizaciones, el rodillo (algunas veces denominado un rodillo exprimidor) se mueve a una velocidad menor en la misma dirección o en la dirección opuesta al soporte, o incluso puede estar estático. Una configuración estática se puede lograr, por ejemplo, cuando se usan dos cuchillas flexibles, dos cuchillas (de aire), una cuchilla (de aire) sobre una cuchilla o una plancha, una cuchilla o una cuchilla (de aire) sobre un rodillo estático, o dos rodillos estáticos.

35 Para la eliminación eficiente de la composición curable en exceso, la cuchilla ejerce una cierta presión sobre el soporte impregnado. La presión óptima (carga de la cuchilla) depende de factores tales como el material y grosor de la cuchilla, la viscosidad de la composición curable, y la velocidad de revestimiento.

40 El procedimiento se lleva a cabo de manera que en la etapa (ii) la cuchilla flexible aplica una carga al soporte impregnado de entre 10 y 10.000 N/m, preferiblemente entre 50 y 5.000 N/m. Cuando la composición curable tiene una viscosidad por debajo de 150 mPa.s, la carga está preferiblemente entre 40 y 400 N/m, por ejemplo 80, 100, 120 o 150 N/m.

Preferiblemente, la etapa (ii) se lleva a cabo de manera que todo o sustancialmente todo el aire presente en los poros del soporte poroso se elimina por presión. De esta manera, se puede obtener una membrana compuesta particularmente homogénea.

45 La cuchilla flexible tiene preferiblemente una rigidez suficiente y/o rigidez para hacer que la composición curable llene completamente los poros del soporte poroso, expeliendo de forma ideal la mayoría o todas las burbujas de aire de él.

50 Por ejemplo, la cuchilla flexible no está hecha preferiblemente de caucho o de material plástico blando, y se prefieren cuchillas flexibles más duras y/o más rígidas. Preferiblemente, el módulo de Young de la parte de la cuchilla flexible que entra en contacto con el soporte poroso (por ejemplo, su punta) es mayor que 500 MPa. Para materiales rígidos, tal como metal, el grado de flexibilidad está determinado en gran medida por el grosor de la parte que entra en contacto con el soporte, por ejemplo, la punta.

La cuchilla flexible está hecha preferiblemente de metal o aleación, por ejemplo, acero inoxidable o bronce. Tal metal o aleación puede portar opcionalmente un revestimiento superficial, a fin de modificar sus propiedades. La cuchilla o

- 5 cuchillas también pueden estar hechas de plástico, fibra de vidrio, material cerámico, fibra de carbono, o una combinación de los anteriores. Por ejemplo, la cuchilla o cuchillas flexibles pueden tener una punta cerámica, o pueden estar hechas a partir de un material compuesto de metal-cerámica. Para cuchillas flexibles metálicas, habitualmente se prefiere un grosor entre 0,20 y 0,60 mm, que tiene opcionalmente una sección delgada de 0,1 a 0,15 mm; para otros materiales, se pueden preferir otros grosores de la cuchilla.
- 10 El ángulo de la cuchilla y la posición de la cuchilla o cuchillas flexibles con respecto al soporte impregnado y al elemento de soporte se pueden ajustar dependiendo del tipo y la forma de la cuchilla, del tipo de soporte, del elemento opuesto, y de las características de la composición. En la mayoría de los casos, es adecuado un ángulo de la cuchilla de entre 20 y 45 grados con respecto al soporte impregnado, pero, si se desea, también se pueden usar valores menores o mayores.
- Preferiblemente, la superficie del elemento opuesto, por ejemplo, un rodillo, tiene una energía de superficie elevada, preferiblemente mayor que 50 mN/m, más preferiblemente mayor que 60 mN/m. Para una buena humectación, la energía de superficie del elemento opuesto es preferiblemente al menos 10 mN/m mayor que la tensión superficial de la composición curable.
- 15 La orientación del soporte impregnado durante la etapa (ii) y la etapa (iii) se puede seleccionar libremente, y puede ser horizontal, vertical, o en ángulo entre la horizontal y la vertical. Cuando se usa una combinación de una cuchilla flexible y un rodillo, su posición relativa con respecto al soporte impregnado se puede escoger libremente, es decir, la cuchilla flexible puede estar encima del soporte impregnado, o por debajo, y el rodillo estará en el lado opuesto del soporte impregnado. La configuración óptima se puede determinar en base a los materiales y procedimiento usados.
- 20 La composición en exceso eliminada en la etapa (ii) se puede reciclar y usar para impregnar una sección aguas abajo del soporte poroso. Si se desea, los componentes de la composición curable, por ejemplo, los disolventes, se pueden reponer al tanque que contiene la composición curable, para mantener constante la calidad de la composición curable.
- 25 La irradiación en la etapa (iii) hace preferiblemente que la composición se cure mediante polimerización radicalica. Se puede usar cualquier fuente de irradiación que proporcione la longitud de onda y la intensidad de radiación necesarias para curar la composición.
- 30 Preferiblemente, se selecciona una intensidad de irradiación que cura la composición en menos de 30 segundos, más preferiblemente menos de 10 segundos, especialmente menos de 2 segundos. Si se desea, el soporte se puede irradiar en más de una ocasión, a fin de asegurar que la composición esté completamente curada, aunque generalmente esto no es necesario.
- El curado se logra preferiblemente de forma térmica (por ejemplo, irradiando el soporte con luz infrarroja) o, más preferiblemente, irradiando el soporte con luz ultravioleta o un haz de electrones.
- La irradiación mediante UV (o luz visible) se prefiere por encima del curado térmico, debido a que se logran mayores tasas de polimerización con irradiación UV.
- 35 Una fuente de luz (UV) preferida para el curado es una bombilla D con una salida de 600 vatios/pulgada (240 W/cm), como se suministra por Fusion UV Systems o por GEW Ltd. Las alternativas son la bombilla V o la bombilla H, de los mismos proveedores.
- 40 Cuando la composición curable está libre de fotoiniciadores, se puede curar en la etapa (iii) usando un haz de electrones, por ejemplo, usando una exposición de 50 a 300 keV. El curado también se puede lograr mediante exposición a plasma o a corona.
- Preferiblemente, la etapa (iii) comienza en 3 minutos, más preferiblemente en 60 segundos, a partir de que se termina la etapa (ii).
- 45 Preferiblemente, el soporte se irradia durante menos de 30 segundos, más preferiblemente menos de 10 segundos, especialmente menos de 3 segundos, más especialmente menos de 2 segundos, por ejemplo, entre 0,1 y 1,5 segundos.
- En el procedimiento continuo preferido, la irradiación se lleva a cabo de forma continua a medida que el soporte impregnado se mueve con respecto a la fuente de irradiación, y la velocidad a la que se mueve el soporte impregnado, y el tamaño del haz de irradiación, determinan el periodo de tiempo de la irradiación.
- 50 Preferiblemente, la irradiación es con luz ultravioleta. Las longitudes de onda adecuadas son, por ejemplo, UV-A (390 a 320 nm), UV-B (320 a 280nm), UV-C (280 a 200 nm) y UV-V (445 a 395 nm), con la condición de que la longitud de onda coincida con la longitud de onda de absorción de cualquier fotoiniciador incluido en la composición curable.
- Las fuentes adecuadas de luz ultravioleta incluyen una lámpara de arco de mercurio, una lámpara de arco de carbono, una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de mercurio de presión media, una lámpara de

- mercurio de alta presión, una lámpara de arco de plasma de flujo en espiral, una lámpara de haluro metálico, una lámpara de xenón, una lámpara de wolframio, una lámpara de halógeno, un láser, y/o un diodo que emite luz ultravioleta. Se prefieren particularmente las lámparas que emiten luz ultravioleta, del tipo de vapor de mercurio de presión media o alta. En la mayoría de los casos, las lámparas con máximos de emisión entre 200 y 450 nm son particularmente adecuadas.
- El rendimiento de energía de la fuente de irradiación es preferiblemente de 20 a 1000 W/cm, preferiblemente de 40 a 500 W/cm, pero puede ser mayor o menor en tanto que se pueda llevar a cabo la dosis de exposición deseada.
- La intensidad de la exposición es uno de los parámetros que se puede usar para controlar el grado de curado, y esto también puede influir en la estructura final de la membrana compuesta. Preferiblemente, el soporte impregnado se irradia con una dosis de exposición total de al menos 1 J/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 2 y 150 J/m<sup>2</sup>, especialmente entre 3 y 80 J/m<sup>2</sup>, más especialmente entre 4 y 15 J/m<sup>2</sup>, según se mide mediante un Radiómetro de UV de Alta Energía (UV PowerMap™ de EIT, Inc) en el intervalo de UV-A y UV-B indicado por el aparato.
- El soporte impregnado se irradia desde ambos lados, simultáneamente si se desea. La irradiación de ambos lados puede ser una forma útil de proporcionar una membrana compuesta simétrica.
- Para alcanzar la dosis de exposición deseada de irradiación a velocidades elevadas de revestimiento, se puede usar más de una lámpara de UV por lado. Cuando se usan dos o más lámparas por lado, todas las lámparas pueden dar una dosis igual, o cada lámpara puede tener un ajuste individual. Por ejemplo, la primera lámpara puede dar una dosis 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 polimérica y en la densidad de reticulación final. En una realización preferida, la composición se cura mediante irradiación simultánea desde lados opuestos usando dos o más fuentes de irradiación, por ejemplo, dos lámparas (una en cada lado), o cuatro lámparas (dos en cada lado). Las dos o más fuentes de irradiación irradian preferiblemente el soporte con la misma intensidad desde cada lado. Usando esta configuración simétrica, se puede lograr una mayor eficiencia de reticulación, y se puede reducir o prevenir el rizado de la membrana compuesta.
- En la composición curable se pueden incluir fotoiniciadores, como se menciona anteriormente, y habitualmente son necesarios cuando se irradia el soporte con luz UV o visible. Los fotoiniciadores adecuados son conocidos en la técnica.
- Cuando la composición curable comprende un fotoiniciador, se prefiere que la composición no se exponga a luz UV o azul antes de la etapa (iii); por ejemplo, las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo preferiblemente en condiciones de luz amarilla.
- El curado mediante irradiación con UV o con haz de electrones se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura entre 20 y 95°C.
- El presente procedimiento se puede llevar a cabo sin intercalar el soporte poroso impregnado con la composición curable entre películas inertes, por ejemplo, láminas poliméricas, hojas metálicas de aluminio, placas de vidrio, o cualquier otra protección temporal. Esto simplifica el procedimiento y lo hace más barato. En el presente procedimiento, tal intercalación no es necesaria habitualmente debido a que el efecto de la inhibición del oxígeno es pequeño. Una consecuencia de no usar la intercalación es que la estructura superficial del soporte poroso impregnado está determinada principalmente por la etapa (ii), y la superficie de la membrana compuesta resultante puede ser, como resultado, en cierto modo más rugosa. Sorprendentemente, para membranas de intercambio iónico, esto puede conducir a una mayor densidad de corriente limitante cuando se aplica como membrana de separación en equipo de electrodesionización o de electrodiálisis. Una ventaja adicional de raspar la composición curable en exceso del soporte impregnado, en lugar de intercalar el soporte impregnado entre láminas, es que la composición curable en exceso se elimina del soporte de forma mucho más eficiente. Cuando se aplica en láminas de intercalación, queda más composición curable, y esto aumenta la posibilidad del rizado indeseable de la membrana, especialmente en condiciones húmedas, y cuando se usan soportes no tejidos.
- De este modo, en una realización preferida, el procedimiento se lleva a cabo sin intercalar el soporte poroso impregnado entre láminas (o placas) de material (preferiblemente transparente a la irradiación), durante las etapas (ii) y (iii). Además, el procedimiento se puede llevar a cabo de manera que el soporte poroso impregnado está en contacto con el oxígeno durante las etapas (ii) y (iii).
- El procedimiento reivindicado se puede usar para fabricar membranas compuestas para una amplia variedad de fines, por ejemplo, membranas permeables a gases y al vapor (por ejemplo, para uso como tejidos transpirables) y membranas permeables a iones.
- El procedimiento se puede usar, por ejemplo, para preparar una membrana permeable a gases adecuada para separar un primer gas de un segundo gas, o una membrana permeable a iones, que comprende grupos aniónicos o catiónicos, adecuada para uso en un procedimiento de intercambio iónico.
- Para membranas compuestas que comprenden un soporte poroso que tiene una superficie plana uniforme, el grosor

de la capa es obvio que es aquella parte (si la hay) de la capa que descansa sobre la superficie del soporte poroso. El grosor de tal capa se puede determinar examinando la sección transversal de la membrana compuesta usando un microscopio electrónico de barrido. Esto se ilustra esquemáticamente en la Fig. 1, en la que un soporte poroso (1) tiene superficies primera y segunda en lados opuestos. La composición curada (mostrada en gris) está presente dentro de y llena los poros del soporte. La composición curada se extiende desde los poros para formar una capa de grosor medio de menos de 0,5  $\mu\text{m}$  en ambas de dichas superficies.

Para soportes no tejidos, las fibras o filamentos que constituyen el soporte pueden estar presentes en una estructura bastante suelta, estando algunas fibras o filamentos situados más próximos a la superficie que otros. En este caso, el grosor de la capa (si la hay) se mide hacia fuera de la superficie de las fibras o filamentos más exteriores.

La Fig. 2 muestra una fotografía de microscopio electrónico de una membrana compuesta según la invención que comprende tal soporte no tejido. El raspado ha eliminado sustancialmente toda la composición curable de la superficie del soporte. La composición curable curada no se extiende más allá de las fibras/filamentos más exteriores, y por lo tanto no hay ninguna capa (o sustancialmente ninguna capa) en una o en ambas de dichas superficies.

En una realización preferida del tercer aspecto de la presente invención, la composición curada no se extiende desde los poros para formar una capa en una o ambas de dichas superficies.

Cuando la composición curada se extiende desde los poros para formar una capa en una o ambas de dichas superficies, dicha capa tiene preferiblemente un grosor medio de menos de 0,2  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menos de 0,1  $\mu\text{m}$ , especialmente menos de 0,05  $\mu\text{m}$ .

Las membranas compuestas según el tercer aspecto de la presente invención se benefician de un bajo rizado.

La composición curada se puede obtener curando la composición curable mencionada anteriormente, por ejemplo, mediante cualquiera de las técnicas de curado descritas anteriormente.

Las membranas permeables a iones son útiles en un número de aplicaciones, incluyendo electrodesionización (EDI), electrodesionización continua (CEDI), electrodiálisis (ED), electrodiálisis inversa (EDR), y desionización capacitiva, usada, por ejemplo, en capacitores de paso de flujo (FTC) para la purificación de agua, diálisis Donnan o de difusión (DD), por ejemplo para eliminación de fluoruro o para la recuperación de ácidos, pervaporación para deshidratación de disolventes orgánicos, celdas de combustible, electrolisis (EL) de agua, o para la producción de clor-álcali, y electrodiálisis inversa (RED), en la que la electricidad se genera a partir de dos corrientes de diferente concentración salina separadas mediante una membrana permeable a iones.

La permeación de agua a través de la membrana reduce su eficiencia; se prefiere una baja permeabilidad del agua. Preferiblemente, la membrana compuesta resultante tiene una permeabilidad del agua menor que  $1 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ , más preferiblemente menor que  $1 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ .

La invención se ilustra ahora mediante los siguientes Ejemplos no limitantes.

#### Métodos de ensayo generales

La permselectividad se midió usando una medida del potencial de membrana estático. Se separan dos celdas mediante la membrana bajo investigación. Antes de la medida, la membrana se equilibró en una disolución de NaCl 0,1 M durante al menos 12 horas. Se hacen pasar dos corrientes, que tienen concentraciones diferentes de NaCl, a través de las celdas en lados opuestos de las membranas bajo investigación. Una corriente tuvo una concentración de 0,1 M de NaCl (de Sigma Aldrich, pureza min. 99,5%), y la otra corriente fue 0,5 M de NaCl. El caudal de ambas corrientes fue 0,90  $\text{dm}^3/\text{min}$ . Se conectaron dos electrodos de referencia de calomelanos (de Metrohm AG, Suiza) a tubos capilares Haber-Luggin, que se insertaron en cada celda y se usaron para medir la diferencia de potencial a lo largo de la membrana. El área eficaz de la membrana fue 3,14  $\text{cm}^2$ , y la temperatura fue 21°C.

Cuando se alcanzó el estado estacionario, se midió el potencial de membrana ( $\Delta V_{\text{meas}}$ ).

La permselectividad ( $\alpha$  (%)) de la membrana se calculó según la fórmula:

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

El potencial de membrana teórico ( $\Delta V_{\text{theor}}$ ) es el potencial para una membrana 100% permselectiva, según se calcula usando la ecuación de Nernst.

Para compensar las fluctuaciones de medida día a día, en todas las medidas de  $\alpha$  (%) se incluyó un patrón interno, que se usó para normalizar los resultados. Para evaluar membranas de intercambio catiónico, el patrón interno usado fue una membrana Neosepta CMX de Tokuyama Soda; su valor  $\alpha$  (%) se determinó que era 98%. Para evaluar membranas de intercambio aniónico, el patrón interno usado fue membrana Neosepta AMX de Tokuyama Soda, que tiene un valor  $\alpha$  (%) de 92%.

La resistencia eléctrica (ER) (ohm.cm<sup>2</sup>) se midió mediante el método descrito por Djugolecki et al, J. of Membrane Science, 319 (2008) en la página 217-218, con las siguientes modificaciones:

- las membranas auxiliares fueron CMX y AMX de Tokuyama Soda, Japón;
- 5 • para todos los compartimentos se usó un Cole Parmer masterflex console drive (77521-47) con bombas de engranaje easy load II modelo 77200-62;
- el caudal de cada corriente fue 475 ml/min., controlado por caudalímetros Porter Instrument (tipo 150AV-B250-4RVS) y caudalímetros Cole Parmer (tipo G-30217-90);
- el área eficaz de la membrana fue 3,14 cm<sup>2</sup>.

10 El rizado en húmedo se determinó colocando muestras de la membrana compuesta de 15 x 15 cm en una disolución de NaCl 0,1 M durante 30 minutos. Subsiguientemente, las muestras se colocaron en una superficie lisa a temperatura ambiente (21°C y 50% RH), se midió la altura por encima de la superficie en cada una de las cuatro esquinas, y se calculó la altura promedio.

La viscosidad se midió usando un Physica Rheolab MC1 de Paar, equipado con un cilindro Z2, aplicando una velocidad de 200 rpm y a una temperatura de 50°C.

15 La permeabilidad del agua se determina como sigue.

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

La membrana se sujetó entre un soporte de nailon perforado y un anillo de nailon, formando una superficie de membrana eficaz de 333 cm<sup>2</sup>.

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

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

#### Ingredientes

MAB – es N,N'-metilenbisacrilamida, de Sigma Aldrich.

30 AMPS - es ácido 2-acriloilamido-2-metilpropanosulfónico, de Hang-Zhou (China).

BAMPS - es ácido 1,1-bis(acriloilamido)-2-metilpropano-2-sulfónico, sintetizado como se describe en el documento US 4.034.001.

ATMAC - es cloruro de 3-acrilamidopropil-trimetilamonio, de Kohjin, Japón.

HDMAP - es 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, un fotoiniciador de Cytec.

35 LiOH - es hidróxido de litio monohidratado, de Chemetall.

MeHQ - es éter monometílico de hidroquinona, un inhibidor de la polimerización de Merck.

IPA - es 2-propanol de Shell (un disolvente).

40 CL1 - es bromuro de N<sup>1</sup>,N<sup>6</sup>-bis(3-acrilamidopropil)-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>6</sup>,N<sup>6</sup>-tetrametilhexano-1,6-diaminio (un compuesto curable que comprende al menos dos grupos (met)acrílicos y un grupo de amonio cuaternario), sintetizado como se describe más abajo.

Viledon® Novatexx™ 2597 - es un soporte poroso (material de poliamida no tejido, de Freudenberg Filtration Technologies).

Viledon® Novatexx™ 2473 - es un soporte poroso (material de polipropileno/polietileno no tejido, de Freudenberg Filtration Technologies).

45 Viledon® Novatexx™ 2226-14E - es un soporte poroso (material de poliolefina no tejido, de Freudenberg Filtration Technologies).

## Síntesis de CL1

Una disolución de *N*-[3-dimetilamino)propil]acrilamida (200 ml, 190 g, 1,22 moles) y 1,6-dibromohexano (93,4 ml, 147 g, 0,605 moles, 0,50 eq.) en acetonitrilo (1,0 l) se agitó a la temperatura de reflujo durante 1 hora. El sólido formado se separó por filtración, se lavó con acetonitrilo (2 x 0,3 l), y se transfirió a un matraz con 4-metoxifenol (75 mg, 0,605 mmoles, 1000 ppm) y acetonitrilo (300 ml). El disolvente se eliminó a vacío para dar CL1 (353 g) como un sólido blanco higroscópico.

## Preparación de composiciones curables

Las composiciones curables CC1 a CC6 usadas se preparan mezclando los siguientes ingredientes (expresados en % en peso) a 65°C.

10

Tabla 1

Ingrediente	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6
ATMAC	42,4	31,0	0	0	18,2	0
CL1	0	0	0	0	49,2	0
AMPS	0	0	50,2	49,3	0	37,4
BAMPS	0	0	0	0	0	28,2
MBA	6,8	5,0	7,5	11,7	0	0
HDMAP	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5
Agua + 2000 ppm de MeHQ	29,4	27,0	22,5	20,6	32,1	33,9
IPA	0	0	9,0	8,1	0	0
LiOH.H <sub>2</sub> O	0	0	10,0	9,8	0	0
LiNO <sub>3</sub>	20,4	0	0	0	0	0
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	36,0	0	0	0	0
Viscosidad (mPa.s a 50°C)	60	65	42	46	51	55

Las membranas compuestas se prepararon usando los siguientes métodos generales. En cada caso, la composición curable, el soporte poroso, el método de impregnación, la etapa (ii), y las propiedades resultantes fueron como se describe en la Tabla 2 más abajo.

15 Las membranas compuestas resultantes se almacenaron en una disolución de NaCl 0,1 M durante al menos 12 horas antes de un ensayo posterior.

**Ejemplos 1 a 11 – Procedimiento 1 para obtener membranas compuestas – cuchilla flexible**

El soporte poroso se colocó en una estación de desenrollado de rodillo, y se impregnó con una composición curable en una estación de aplicación de composición (ya sea una estación de revestimiento por inmersión o una estación de revestimiento con rodillo de revestimiento inferior (revestimiento con rodillo)). La temperatura de la composición curable fue 52°C. El soporte poroso resultante impregnado con la composición curable se hizo mover sobre tres rodillos de ayuda a la humectación (acero inoxidable, diámetro 8 cm), y después a una estación exprimidora que comprende una cuchilla flexible (una cuchilla limpiadora de acero inoxidable, longitud 65 mm, grosor 250 µm) y un rodillo de soporte posterior de acero inoxidable, diámetro 10 cm). La cuchilla limpiadora se aplicó al soporte poroso impregnado a una carga de 100 N/m, con un ángulo de la cuchilla de 29 grados. Después de que se eliminó la composición curable en exceso del soporte impregnado mediante la estación exprimidora, el soporte impregnado se irradió usando un sistema de curado Isocure IW de GEW (EC) Ltd, Crawley, UK, equipado con dos bombillas D, una en cada lado del soporte. La irradiación se llevó a cabo a una intensidad de 50% (120 W/cm) aplicando una dosis total de 10 J/m<sup>2</sup> (5 J/m<sup>2</sup> por lado), con las dos bombillas D enfocadas sobre el soporte impregnado. La membrana compuesta resultante se enrolló en una bobina en la estación de recogida de la membrana compuesta. Durante el procedimiento, el soporte poroso se enrolló de forma continua a partir de una bobina en una estación de desenrollado de rodillo a una bobina en la estación de recogida de la membrana compuesta vía la estación de aplicación de la composición, la estación exprimidora o de rascado, a través de la luz emitida por la fuente de irradiación, a una velocidad de alrededor de 5 m/min. El curado comenzó alrededor de 35 segundos después de que



la composición curable se aplicó al soporte. No hubo sustancialmente ninguna capa de composición curada sobre la superficie del soporte poroso (grosor medio menor que 0,05  $\mu\text{m}$ ). La contracción lateral fue menor que 0,4%.

**Ejemplo 1 Comparativo**

5 Procedimiento 2 para obtener membranas compuestas – nivelación usando un revestidor de rodillo enrollado de alambre hasta un grosor de 4 micrómetros

10 Las composiciones curables (a una temperatura de 50°C) se aplicaron manualmente a un soporte subterráneo de aluminio usando una barra de enrollado de alambre de 150  $\mu\text{m}$ , a una velocidad de aproximadamente 5 m/min., seguido de la aplicación de un soporte poroso de tamaño A4 (Novatex™ 2597) a la composición, con lo que la composición impregnó el soporte poroso. Subsiguientemente se aplicaron alrededor de 9 ml de composición curable a un lado corto del soporte poroso en exceso. La composición curable se niveló usando un revestidor de rodillo enrollado de alambre hasta un grosor de 4 micrómetros, con lo que la composición curable en exceso se eliminó de la superficie del soporte impregnado. El curado se llevó a cabo usando un irradiador Light Hammer LH6 de Fusion UV Systems equipado con una bombilla D que trabaja a una intensidad de 100%. El soporte se movió a una velocidad de 30 m/min. (una sola pasada). El tiempo de irradiación fue 0,47 segundos. La composición curada se extendió desde los poros formando capas en ambas superficies del soporte poroso. El grosor de la capa estaba entre 0,5 y 5  $\mu\text{m}$  en una superficie, y entre 7 y 22  $\mu\text{m}$  en la otra superficie del soporte poroso. La variación en el grosor fue causada por la falta de uniformidad del soporte. Se observó una contracción en la dirección transversal a la máquina de alrededor de 2%.

**Ejemplos 2 y 3 Comparativos**

20 Procedimiento 3 para obtener membranas compuestas – espacio de exprimido fijo, en lugar de cuchilla flexible

El Procedimiento 3 fue idéntico al Procedimiento 1 descrito anteriormente, excepto que la estación exprimidora comprendió dos rodillos que tienen un espacio de exprimido fijo de 230  $\mu\text{m}$ , a través del cual se hizo pasar el soporte poroso impregnado (en lugar de una cuchilla flexible y un rodillo de soporte posterior). Ambos rodillos se hicieron rotar en la dirección hacia delante a la misma velocidad que la banda.

25 Resultados de los Ejemplos 1 a 11 y Ejemplos 1 a 3 Comparativos

Las propiedades de las membranas obtenidas de los Ejemplos 1 a 11 y de los Ejemplos 1 a 3 Comparativos se midieron y se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Composición curable	CC3	CC3	CC3	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6
Soporte poroso	2597	2597	2597	2597	2597	2226-14E	2597	2473	2473
Procedimiento de impregnación	Rodillo inferior	Rodillo inferior	Rodillo inferior	Inmersión	Inmersión	Inmersión	Inmersión	Inmersión	Inmersión
Velocidad de movimiento del soporte (m/min)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Etapa (ii) composición curable en exceso eliminada mediante:	Procedimiento 1 – Cuchilla flexible								
Velocidad relativa de rotación del rodillo*	+20 %	-20%	0%	-20%	-20%	-20%	-20%	-20%	-20%
Defectos/m <sup>2</sup>	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Rizado en húmedo (mm)	11	4	16	7	3	12	15	9	11
Permselectividad (%)	93,5	94,6	94,0	89,9	90,4	95,0	94,6	94,0	92,1

ES 2 705 000 T3

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Resistencia eléctrica (ohm.cm <sup>2</sup> )	2,8	2,8	2,7	1,2	1,3	3,0	3,5	0,7	2,0
Permeabilidad (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .s.kPa)	4,5x 10 <sup>-11</sup>	4,4 x10 <sup>-11</sup>	4,3 x10 <sup>-11</sup>	1,6 x10 <sup>-11</sup>	2,1 x10 <sup>-11</sup>	1,7 x10 <sup>-11</sup>	3,8 x10 <sup>-11</sup>	2,5 x10 <sup>-11</sup>	2,9 x10 <sup>-11</sup>

\* El porcentaje es la velocidad de la superficie del rodillo con respecto a la velocidad del soporte impregnado que se mueve (por ejemplo, 100% significa la misma velocidad, y -20% significa una velocidad de 20% y en dirección opuesta), “+” indica rotación en la misma dirección, “-” indica rotación en la dirección opuesta.

Tabla 2 (continuación)

	Ej. 10	Ej. 11	Ej.C. 1	Ej.C. 2	Ej.C. 3
Composición curable	CC3	CC3	CC3	CC3	CC3
Soporte poroso	2597	2597	2597	2597	2597
Procedimiento de impregnación	Rodillo inferior	Inmersión	mediante Procedimiento 2	Rodillo inferior	Inmersión
Velocidad de movimiento del soporte (m/min)	5	5	30	5	5
Etapa (ii) composición curable en exceso eliminada mediante:	Cuchilla flexible	Cuchilla flexible	Procedimiento 2 – revestidor de varilla enrollada de alambre de 4 µm	Procedimiento 3 – espacio exprimidor fijo de dos rodillos	
Velocidad relativa de rotación del primer rodillo*	NA (cuchilla flexible)	NA (cuchilla flexible)	NA (varilla enrollada de alambre)	+100%	+100%
Velocidad relativa de rotación del rodillo opuesto*	+100%	+100%	NA (varilla enrollada de alambre)	+100%	+100%
Defectos/m <sup>2</sup>	2	0	0	30	32
Rizado en húmedo (mm)	41	50	forma un rollo	26	19
Permselectividad (%)	95,0	94,7	94,8	93,2	92,0
Resistencia eléctrica (ohm.cm <sup>2</sup> )	2,8	2,6	3,0	2,1	2,4
Permeabilidad (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .s.kPa)	4,2x10 <sup>-11</sup>	4,6 x10 <sup>-11</sup>	5 x10 <sup>-11</sup>	4,6 x10 <sup>-11</sup>	4,5 x10 <sup>-11</sup>

5

En el Ejemplo 1 Comparativo (CEx. 1), el rizado en húmedo es muy severo, dando como resultado un rollo tras la humectación. Los Ejemplos 2 y 3 Comparativos (CEx. 2 y 3) dieron como resultado un número elevado de defectos. En los Ejemplos 1 a 11, el grosor de la composición curada presente en el soporte poroso fue muy delgado (< 0,5 µm). En CEx. 1, el grosor de la composición curada presente en el soporte poroso fue alrededor de 4 µm.

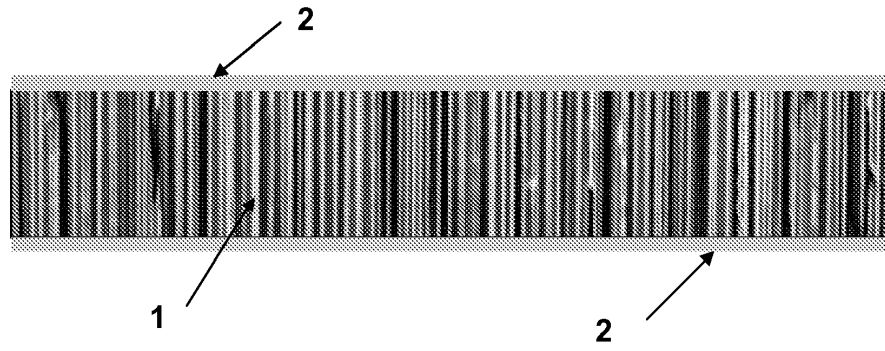
10

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para obtener una membrana compuesta, que comprende las etapas de:
  - (i) proporcionar un soporte poroso en movimiento impregnado con una composición curable que comprende monómeros y/u oligómeros que se pueden curar mediante irradiación para formar una resina polimérica, en el que la composición está presente en los poros del soporte y en la superficie del soporte;
  - (ii) rascar el soporte con una cuchilla flexible y/o exprimir el soporte poroso entre una cuchilla flexible y un elemento opuesto, en el que la cuchilla flexible aplica una carga al soporte impregnado de entre 10 y 10.000 N/m, y de ese modo eliminar al menos parte de la composición curable de la superficie del soporte; y
  - (iii) tras llevar a cabo la etapa (ii), irradiar ambos lados del soporte, curando de ese modo la composición presente en él;

en el que las etapas (ii) y (iii) se llevan a cabo a medida que el soporte se mueve, y en el que la etapa (ii) se lleva a cabo de manera que el grosor de la composición curada presente en el soporte poroso es menor que 0,5  $\mu\text{m}$ .
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de impregnar el soporte poroso con la composición curable usando uno o más rodillos de ayuda a la humectación.
3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se lleva a cabo sin intercalar el soporte poroso impregnado entre láminas durante la etapa de curado (iii).
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el elemento opuesto comprende un rodillo, una cuchilla (de aire), una plancha o una cuchilla flexible.
5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el rodillo se mueve a una menor velocidad en la misma dirección o en dirección opuesta que el soporte, o está estático.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el rodillo se hace girar a una velocidad de superficie de menos de 30% de la velocidad a la que se mueve el soporte sobre dicho rodillo.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el módulo de Young de la parte de la cuchilla flexible que entra en contacto con el soporte poroso es mayor que 500 MPa.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cuchilla flexible es una cuchilla limpiadora deformable resiliestamente.
9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (iii) comprende irradiar el soporte con un haz de electrones o luz ultravioleta.
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición curable comprende un fotoiniciador.
11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición curable comprende un monómero aniónico y/o un monómero catiónico.
12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte tiene una energía de superficie de al menos 10 mN/m mayor que la tensión superficial de la composición curable.
13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la membrana compuesta es una membrana permeable a iones adecuada para uso en un procedimiento de intercambio de iones.
14. Un procedimiento según la reivindicación 13, en el que la membrana compuesta es adecuada para uso en electrodesionización, electrodesionización continua, electrodiálisis, electrodiálisis con inversión de polaridad, desionización capacitiva, diálisis Donnan o de difusión, pervaporación para deshidratación de disolventes orgánicos, electrolisis de agua, producción de clor-álcali, y electrodiálisis inversa, en la que se genera electricidad a partir de dos corrientes que difieren en concentración salina separadas por una membrana permeable a iones.
15. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte es un material tejido o no tejido.

**Fig. 1**



**Fig. 2**

