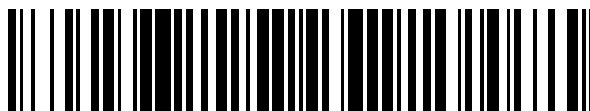


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 458**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/10** (2006.01)

**C08F 220/58** (2006.01)

**B01D 61/44** (2006.01)

**B01D 69/10** (2006.01)

**C09D 4/00** (2006.01)

**C09D 133/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2015 PCT/GB2015/000310**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2016 WO16113518**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2015 E 15804181 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3245234**

54 Título: **Composiciones y membranas curables**

30 Prioridad:

**16.01.2015 GB 201500692**

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

**16.03.2020**

73 Titular/es:

**FUJIFILM MANUFACTURING EUROPE BV  
(100.0%)  
90156 Oudenstaart 1  
5047 TK Tilburg, NL**

72 Inventor/es:

**MARTINEZ, ELISA HUERTA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 748 458 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones y membranas curables

Esta invención se refiere a la preparación de membranas y a los usos de estas membranas.

5 La electrodiálisis inversa ("RED") es una técnica conocida para generar electricidad a partir de la mezcla de dos soluciones iónicas de diferente concentración de sal. Esta técnica usa típicamente una unidad de electrodiálisis inversa que comprende un apilamiento de membranas que tiene membranas de intercambio catiónico y aniónico alternas, electrodos (típicamente en cada extremo del apilamiento), un primer canal a través de la unidad de electrodiálisis inversa para una solución iónica concentrada y un segundo canal a través de la unidad de electrodiálisis inversa para una solución iónica diluida. Cuando la solución iónica concentrada se alimenta a través del primer canal y la solución iónica diluida se alimenta al segundo canal, soluto procedente de la solución concentrada del primer canal migra a través de las membranas a la solución diluida del segundo canal, estando esto acompañado por la generación de una electricidad de salida a través de los electrodos en los extremos del apilamiento. El voltaje generado por la diferencia de concentración a través de cada par de membranas es bajo, pero este voltaje se multiplica al incrementar el número de membranas de intercambio catiónico y aniónico alternas que separan las dos soluciones del apilamiento de membranas. La RED es de interés para la producción de electricidad de un modo ecológico. Las soluciones iónicas que salen de las unidades de RED habitualmente se eliminan como residuo, p. ej. al liberarlas a los ríos o el mar. En una época en la que los precios del gas y la electricidad son alto, se desea maximizar la eficacia de la generación de electricidad.

Uno de los problemas encontrados con membranas usadas actualmente para RED es su resistencia eléctrica muy alta para iones multivalentes, especialmente iones magnesio. Además, la permeoselectividad de las membranas de intercambio iónico está influida negativamente por la presencia de iones multivalentes. La presencia de iones magnesio en corrientes salinas puede reducir significativamente la capacidad de las unidades de RED (según se explica por Tufa y cols., RSC Adv., 2014, 4, 42617 y por Post y cols, J. Membrane Sc. 330, 2009, 65-72).

La presente invención se dirige a los problemas creados por los iones multivalentes en soluciones iónicas al proporcionar membranas que tienen una baja resistencia eléctrica a iones multivalentes, especialmente a iones magnesio. Al usar las composiciones curables y las membranas de la presente invención, se puede incrementar la capacidad de los dispositivos de RED.

El documento WO 2013/136336 describe un método para la modificación temporal de membranas de filtración que comprende el postratamiento de la membrana ya formada con ciertos metales polivalentes.

El documento WO 2014/199125 divulga una composición curable que comprende un compuesto curable que comprende un grupo aniónico, un agente de reticulación, una amina terciaria y un disolvente inerte.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una membrana que comprende las siguientes etapas:

(i) aplicar una composición curable a un soporte; y

(ii) curar la composición para formar una membrana;

en donde durante el procedimiento de curado, la composición curable forma una capa sobre el soporte, o la composición curable penetra totalmente o parcialmente en los poros del soporte formando de ese modo una membrana compuesta impregnada; y en donde la composición curable comprende los componentes:

(i) de 0 a 60% en peso de reticulador o reticuladores iniónicos;

(ii) al menos 20% en peso de compuesto o compuestos iónicos curables que comprenden un grupo aniónico y al menos un grupo etilénicamente insaturado;

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

50 (iv) de 0 a 10% en peso de fotoiniciador o fotoiniciadores; y

(v) de 2 a 45% en peso de modificador o modificadores estructurales capaces de formar enlaces iónicos con el grupo o los grupos aniónicos presentes en el componente (ii) seleccionados del grupo que consiste en sales metálicas polivalentes y compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos seleccionados de grupos amino y amonio cuaternario;

en donde la relación molar de componente (v):(ii) es de 0,25 a 0,65.

En general, la relación molar de componente (v):(ii) es preferiblemente de 0,25 a 0,50 y especialmente de 0,25 a 0,499.

5 The relación molar de componente (v):(ii) es preferiblemente tal que el número de moles de componente (v) sea de 50% a 100% (preferiblemente de 60% a 99%, especialmente de 80% a 99%) del número de moles de grupos iónicos presentes en la composición del componente (ii). Así, cuando el componente (v) es divalente, la relación molar de componente (v):(ii) es preferiblemente de 0,25 a 0,5, más preferiblemente de 0,3 a 0,499, especialmente de 0,4 a 0,499. Cuando el componente (v) es trivalente, la relación molar de componente (v):(ii) es preferiblemente de 0,167 a 0,333, más preferiblemente de 0,20 a 0,333, especialmente de 0,267 a 0,333.

15 Preferiblemente, la composición curable tiene un pH por debajo de 6, más preferiblemente por debajo de 5, a fin de reducir la probabilidad de gelificación de los compuestos en la composición. La composición curable tiene preferiblemente un pH por encima de 0,1.

20 El pH preferido de la composición depende en algún grado de si el compuesto iónico curable está en forma de ácido libre o de sal. Cuando el compuesto iónico curable está en la forma de ácido libre, la composición tiene preferiblemente un pH de 0,1 a 5, más preferiblemente de 0,4 a 2,5 y especialmente aproximadamente 0,8. Cuando el compuesto iónico curable está al menos 95% en forma de sal, la composición tiene preferiblemente un pH de 0,5 a 6, más preferiblemente de 0,5 a 5 y especialmente de 1 a 4.

25 El reticulador iniónico puede ser cualquier reticulador que esté libre de grupos aniónicos, p. ej. libre de grupos carboxi, sulfo y fosfato ionizados.

La principal función del reticulador iniónico es reticular el componente (ii) de la composición. Así, se buscará generalmente un reticulador iniónico que sea capaz de formar enlaces covalentes con el componente (ii) de la composición, p. ej. un reticulador iniónico que comprenda al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

30 Cuando la composición curable comprenda 0% en peso de componente (i), se prefiere que el componente (ii) comprenda uno o más compuestos iónicos curables que comprenden un grupo aniónico y al menos dos grupos etilénicamente insaturados. En este caso, el componente (ii) proporciona entonces reticulación. Opcionalmente, la cantidad de componente (i) no es 0% en peso y el componente (ii) comprende uno o más compuestos iónicos curables que comprenden un grupo aniónico y al menos dos grupos etilénicamente insaturados, en cuyo caso la composición curable comprende al menos dos reticuladores (es decir procedente del componente (i) y procedente del componente (ii)).

35 El componente (i) está presente preferiblemente en la composición en una cantidad de al menos 2% en peso, más preferiblemente al menos 4% en peso, especialmente al menos 8% en peso.

40 Un contenido de reticulador relativamente alto da como resultado generalmente una alta permeoselectividad con una alta resistencia eléctrica mientras que para un contenido de reticulador relativamente bajo, la estructura de la membrana formada es más abierta, dando como resultado una permeoselectividad algo inferior. Un contenido de reticulador relativamente bajo permite un contenido superior de compuestos iónicos curables y un grado superior de hinchamiento, ambos de los cuales pueden ser útiles para obtener una membrana que tenga baja resistencia eléctrica.

45 Cuando se desee una membrana que tenga baja resistencia eléctrica, la cantidad de componente (ii) presente en la composición preferiblemente es alta, mientras que la cantidad de componente (i) se reducirá a fin de ajustarse a la cantidad superior de componente (ii). Así, para preparar membranas que tengan baja resistencia eléctrica, el contenido preferido de componente (i) es de 1 a 20% en peso (p. ej. de 4 a 20% en peso), más preferiblemente de 2 a 15% en peso (p. ej. de 6 a 15% en peso o de 6 a 12% en peso), especialmente de aproximadamente 4 a aproximadamente 10% en peso. Con esta cantidad de componente (i), todavía se puede obtener una membrana razonablemente fuerte con buena permeoselectividad y sin hinchamiento excesivo.

50 Cuando se desee una membrana que tenga alta permeoselectividad, la cantidad total de compuestos capaces de reticulación (p. ej. la cantidad de componente (ii) que comprende un grupo aniónico y dos o más grupos etilénicamente insaturados más la cantidad de componente (i)) generalmente se elegirá superior, preferiblemente en una cantidad de 10 a 48% en peso (p. ej. de 14 a 48% en peso, de 22 a 43% en peso o de 28 a 38% en peso), más preferiblemente de 12 a 35% en peso, especialmente de 14 a 30% en peso.

55 En una primera realización, los % en peso mencionados en esta memoria descriptiva se calculan con relación al peso total de componentes (i) a (v). En una segunda realización, los % en peso mencionados en esta memoria descriptiva se calculan con relación al peso total de la composición curable.

65

El reticulador iniónico tiene preferiblemente dos o tres grupos etilénicamente insaturados, más preferiblemente dos grupos etilénicamente insaturados.

5 Grupos etilénicamente insaturados preferidos son grupos metacrílicos y especialmente grupos acrílicos. Grupos acrílicos preferidos son de la fórmula  $H_2C=CH-C(=O)-$ . Grupos acrílicos particularmente preferidos son grupos acrilato ( $H_2C=CH-C(=O)-O-$ ) y acrilamida ( $H_2C=CH-C(=O)-N<$ ).

10 Ejemplos de reticuladores iniónicos adecuados que comprenden dos grupos etilénicamente insaturados que se pueden usar como componente (i) incluyen diacrilato de poli(etilenglicol), epoxiacrilato de bisfenol-A, diacrilato de etoxilato de bisfenol A, diacrilato de triciclodecadimetanol, diacrilato de etoxilato de neopentilglicol, diacrilato de etoxilato de propanodiol, diacrilato de etoxilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de etoxilato de hexanodiol, diacrilato de poli(etilenglicol-co-propilenglicol), diacrilato de poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol), un diacrilato de un copolímero de polietilenglicol y otros bloques estructurales, p. ej. poliamida, policarbonato, poliéster, poliimida, polisulfona, y combinaciones que comprenden dos o más de los mismos. Otros agentes de reticulación adecuados que comprenden dos grupos acrílicos son isoforonadiacrilamida, N,N'-(1,2-dihidroxietileno)bis-acrilamida, N,N'-metileno-bis-acrilamida, N,N'-etilenbis(acrilamida), bis(aminopropil)metilaminodiadacrilamida. Agentes de reticulación particularmente preferidos son diacrilato de triciclodecadimetanol, 1,4-diacriloilpiperacina y 1,4-bis(acriloil)homopiperacina.

20 Ejemplos de reticuladores iniónicos adecuados que comprenden más de dos grupos etilénicamente insaturados que se pueden usar como componente (i) incluyen triacrilato de etoxilato de glicerol, triacrilato de etoxilato de trimetilolpropano, triacrilato de etoxilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de etoxilato de pentaeritritol, tetraacrilato de etoxilato de ditrimetilolpropano, hexaacrilato de etoxilato de dipentaeritritol, 1,3,5-triacriloilhexahidro-1,3,5-triacina, 2,4,6-trialiloxi-1,3,5-triacina, y combinaciones que comprenden dos o más de los mismos.

25 Preferiblemente, la cantidad total de reticuladores presentes en la composición (p. ej. procedentes de los componentes (i) y (ii)) es de 5 a 70% en peso, más preferiblemente de 8 a 60% en peso, especialmente de 10 a 50% en peso.

30 La relación de componente (i):(ii) se selecciona dependiendo de las propiedades deseadas para la membrana resultante y depende también de si el componente (ii) comprende cualesquiera compuestos iónicos curables que comprenden un grupo iónico y dos o más grupos etilénicamente insaturados.

35 El componente (i) comprende opcionalmente uno o más de un reticulador iniónico. El reticulador iniónico comprende opcionalmente una mezcla que comprende compuestos que tienen dos grupos etilénicamente insaturados y compuestos que tienen más de dos (p. ej. tres) grupos etilénicamente insaturados.

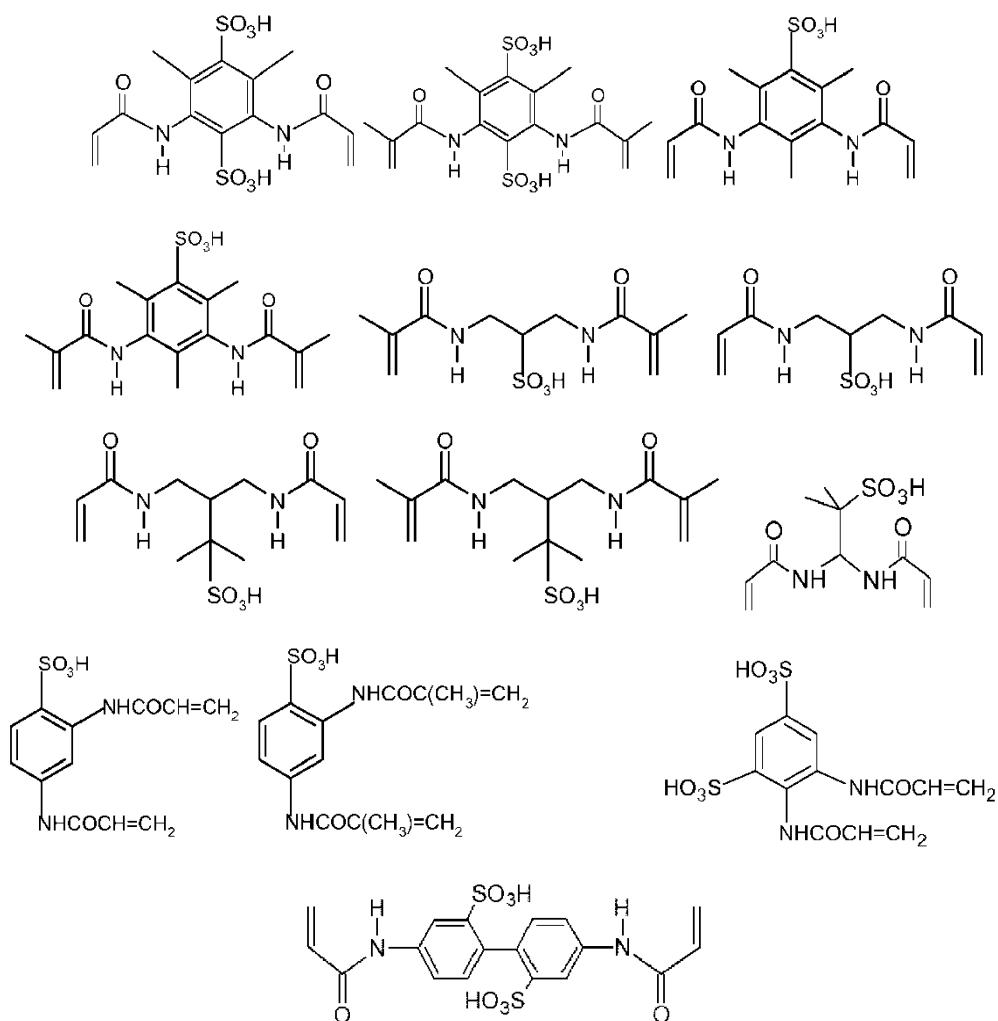
40 El componente (ii) está presente preferiblemente en la composición en una cantidad de al menos 25% en peso, más preferiblemente al menos 35% en peso. En general, si se desea maximizar la densidad de carga eléctrica en la membrana, se elegirá una cantidad de componente (ii) que está en o hacia el extremo superior de los susodichos intervalos.

Preferiblemente, la relación molar de componente (i) a (ii) es de 0 a 1,0, más preferiblemente de 0,1 a 0,7.

45 Compuestos iónicos curables preferidos que se pueden usar como componente (ii) comprenden un grupo ácido como grupo aniónico (por ejemplo un grupo sulfo, carboxi y/o fosfato) y al menos un grupo etilénicamente insaturado (p. ej. según se describe anteriormente con relación al componente (i)). Los grupos etilénicamente insaturados que pueden estar presentes en el componente (i) pueden ser iguales que o diferentes de algunos o todos los grupos etilénicamente insaturados que están presentes en el componente (ii). Los grupos ácidos pueden estar parcialmente o totalmente en forma salina. Las sales preferidas son sales de litio, amonio, sodio y potasio y mezclas que comprenden dos o más de las mismas.

50 Ejemplos de compuestos iónicos curables que comprenden un grupo aniónico y un grupo etilénicamente insaturado que se pueden usar como componente (ii) incluyen ácido acrílico, acrilato de betacarboxietilo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido vinilsulfónico, acrilamida fosfonometilada, (2-carboxietil)acrilamida y ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

60 Ejemplos de compuestos iónicos curables que comprenden un grupo aniónico y al menos dos grupos etilénicamente insaturados que se pueden usar como componente (ii) incluyen los siguientes compuestos y sales de los mismos:



5

Cuando los compuestos iónicos curables están en forma de sal, preferiblemente están en la forma de una sal de sodio, potasio, amonio o litio o una mezcla que comprende dos o más de las mismas.

- 10 El % en peso total combinado de componente (i) y (ii) es preferiblemente de 30 a 90% en peso, más preferiblemente de 30 a 85% en peso, especialmente de 40 a 80% en peso. La composición curable puede comprender uno o más de un reticulador iniónico como componente (i).

- 15 En una realización particularmente preferida, el componente (i) consiste en un reticulador o reticuladores iniónicos que tienen dos grupos acrilamida y el componente (ii) consiste en un compuesto o compuestos iónicos curables que tienen uno o dos grupos etilénicamente insaturados y uno o más grupos aniónicos.

- 20 Preferiblemente, el grupo etilénicamente insaturado en el componente (ii) es un grupo (met)acrilamida debido a que esto puede dar como resultado membranas que tienen una resistencia particularmente buena a la hidrólisis.

- Generalmente, el componente (i) proporciona resistencia a la membrana, mientras que potencialmente reduce la flexibilidad.

- 25 Cuando el componente (ii) tiene solamente un grupo etilénicamente insaturado, es incapaz de actuar como un reticulador. Sin embargo, es capaz de reaccionar con el componente (i). El componente (ii) que tiene solamente un grupo etilénicamente insaturado puede proveer a la membrana resultante de un grado deseable de flexibilidad, que es particularmente útil en aplicaciones que requieran membranas envueltas apretadamente. El componente (ii) también ayuda a la membrana a distinguir entre iones de diferentes cargas por la presencia de grupos aniónicos.

- 30 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 libre de compuestos etilénicamente insaturados distintos de los componentes (i) y (ii).

El componente (ii) comprende opcionalmente uno o más de un compuesto iónico curable que comprende un grupo aniónico y al menos un grupo etilénicamente insaturado. Los grupos etilénicamente insaturados presentes en el o cada componente (ii) pueden ser iguales o diferentes.

5 La cantidad de componente (iii) presente en la composición es preferiblemente la mínima, o menos de 5% mayor que la mínima, necesaria para asegurar que la composición esté en la forma de una solución homogénea, mientras que al mismo tiempo esté en el intervalo de 15 a 45% en peso. El propósito del disolvente es ayudar a disolver los otros componentes de la composición y no es copolimerizable con el componente (i) o (ii), p. ej. el disolvente está libre de grupos etilénicamente insaturados. Se prefieren los disolventes polares, especialmente disolventes acuosos, debido a que son particularmente buenos para disolver el componente (ii).

10 Preferiblemente, al menos 40% en peso del componente (iii) (con relación a la cantidad total de componente (iii)) es agua, más preferiblemente al menos 60% en peso es agua. Preferiblemente, la cantidad de componente (iii) presente en la composición es al menos 16% en peso, especialmente al menos 20% en peso y preferiblemente menos de 40% en peso, más preferiblemente menos de 35% en peso.

15 Preferiblemente, el disolvente es agua o una mezcla que comprende agua y un disolvente orgánico miscible con agua. Debido a la presencia de un disolvente orgánico miscible con agua, también se pueden tolerar disolventes inmiscibles con agua en pequeñas cantidades de modo que la composición forme una solución homogénea.

20 Cuando el disolvente comprenda agua y un disolvente orgánico, la relación en peso de agua:disolvente orgánico es preferiblemente mayor de 2:3, más preferiblemente entre 10:1 y 1:1, más preferiblemente entre 10:1 y 1:2, especialmente entre 4:1 y 1:1, y más especialmente entre 3:1 y 2:1.

25 Disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes C<sub>1-4</sub> (p. ej. metanol, etanol y propan-2-ol), dioles (p. ej. etilenglicol y propilenglicol), trioles (p. ej. glicerol), carbonatos (p. ej. 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. Disolventes orgánicos particularmente preferidos son propan-2-ol, metanol y mezclas de los mismos.

30 El disolvente orgánico puede ser útil para proporcionar una solución homogénea de todos los componentes de la composición. La inclusión de un disolvente orgánico también puede tener ventajas en el procedimiento para preparar la membrana debido a que muchos disolventes orgánicos reducirán útilmente la viscosidad y/o la tensión superficial de la composición, haciendo al procedimiento de fabricación más fácil en algunos aspectos.

35 En una realización, el componente (iii) tiene un bajo punto de ebullición, p. ej. un punto de ebullición por debajo de 100°C. Los disolventes que tienen un bajo punto de ebullición se pueden retirar fácilmente mediante evaporación, evitando la necesidad de una etapa de lavado para la retirada del disolvente.

40 La cantidad óptima del componente (iii) para la composición curable depende en algún grado de la interacción entre el disolvente o los disolventes, el compuesto o los compuestos iónicos curables y el reticulador o los reticuladores iniónicos, y se puede determinar para cada combinación mediante experimentación simple.

45 El componente (iii) comprende opcionalmente uno o más de un disolvente.

Preferiblemente, la composición comprende el componente (iv) en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,05 a 5% en peso, especialmente de 0,1 a 2% en peso. La composición curable puede comprender uno o más de un fotoiniciador como componente (iv).

50 Para las acrilamidas, diacrilamidas y acrilamidas superiores, se prefieren fotoiniciadores de tipo I. Ejemplos de fotoiniciadores de tipo I son como los descritos en el documento WO 2007/018425, página 14, línea 23 a página 15, línea 26. Fotoiniciadores especialmente preferidos incluyen alfa-hidroxi-alkilfenonas, p. ej. 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y 2-hidroxi-2-metil-1-(4-terc-butyl)-fenilpropan-1-ona, y óxidos de acilfosfina, p. ej. óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.

55 Cuando esté presente un fotoiniciador en la composición, preferiblemente también se incluye un inhibidor de la polimerización (p. ej. en una cantidad de menos de 2% en peso). El inhibidor de la polimerización es útil para prevenir el curado prematuro de la composición durante, por ejemplo, el almacenamiento. Inhibidores adecuados incluyen hidroquinona, éter monometílico de hidroquinona, 2,6-di-t-butyl-4-metilfenol, 4-t-butyl-catecol, fenotiacina, radical libre 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoloxi, radical libre 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoloxi, 2,6-dinitro-sec-butylfenol, sal de aluminio de tris(N-nitroso-N-fenilhidroxilamina), Omnistab™ IN 515, 516, 518, 520, 522 y 526 de IGM Resins, inhibidores de la polimerización Genorad™ 16, 18, 20, 21 y 22 de Rahn, y mezclas que comprenden dos o más de los precedentes.

65 El modificador estructural (v) es capaz de formar enlaces iónicos con un grupo o grupos aniónicos presentes en el componente (ii). De este modo, el modificador estructural puede 'bloquear' moléculas adyacentes de componente (ii)

a una distancia específica separada y de ese modo influir en la estructura de una membrana obtenida al curar la composición. Se puede elegir un modificador estructural que tenga un radio iónico particular, o que tenga una distancia particular entre grupos catiónicos/amina, para proporcionar un tamaño de poro deseado y por lo tanto rechazar iones que tengan un radio que sea demasiado grande para pasar a través de los poros cuyo tamaño ha sido influido por el modificador estructural. La estructura modificada por el modificador estructural es la de la membrana formada cuando la composición curable se cura. Se cree que el modificador estructural aglomera dos (o más) grupos iónicos del componente (ii) que posteriormente se fijan en su posición mediante curado. De este modo, se obtiene una distribución más estructurada de grupos iónicos en la membrana en comparación con la distribución aleatoria de grupos iónicos en membranas obtenidas a partir de composiciones que carecen del componente (v).

Preferiblemente, el componente (v) tiene una solubilidad en agua de pH 1 a 25°C de al menos 20 g por kg de agua, más preferiblemente al menos 100 g por kg de agua.

El modificador estructural se selecciona del grupo que consiste en sales de metales polivalentes y compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos seleccionados de grupos amino y amonio cuaternario. Las sales de metales polivalentes son útiles para 'bloquear' moléculas adyacentes de componente (ii) cercanas entre sí, mientras que los compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos seleccionados de grupos amino y amonio cuaternario son útiles para 'bloquear' moléculas adyacentes de componente (ii) más separadas.

Sales de metales polivalentes preferidas son sales de metales divalentes y sales de metales trivalentes y de valencia superior.

Como ejemplos de sales de metales divalentes que pueden ser útiles como modificador estructural se pueden mencionar sales divalentes de magnesio, berilio, calcio, cromo, estroncio, bario, vanadio, cobalto, níquel, plomo, cobre, plata, manganeso, hierro, estaño, cadmio y cinc y mezclas que comprenden dos o más de estas sales. Se prefieren especialmente sales de magnesio, calcio y estroncio. Las sales comprenden preferiblemente uno o más aniones seleccionados de flúor, cloro, bromo, yodo, hidruro, hidróxido, nitrato, carbonato, bicarbonato, fosfato, hidrogenofosfato, es decir mono- y dihidrogenofosfato, sulfato, tiosulfato, formiato, acetato, citrato, oxalato, cianato y/o tiocianato.

Un grupo o grupos aniónicos especialmente preferidos presentes en el componente (ii) tienen un pKa de entre 4 y 13, más preferiblemente entre 5 y 12. Esta preferencia surge debido a que a veces se puede producir una gelificación a pH superior y esto no es deseable cuando se trata de formar una membrana. Un grupo o grupos aniónicos especialmente preferidos presentes en el componente (ii) son grupos hidróxido, acetato, citrato, oxalato, carbonato, bicarbonato, fosfato, monohidrogenofosfato y dihidrogenofosfato y combinaciones de dos o más de los mismos. Con estos grupos aniónicos, habitualmente, el control del pH es fácil, haciendo la receta más robusta. Combinaciones de un grupo o grupos aniónicos que pueden estar presentes en el componente (ii) comprenden preferiblemente al menos un grupo aniónico que tiene un pKa de entre 5 y 12, p. ej. se puede usar una combinación de un grupo hidrogenofosfato cálcico y un grupo hidróxido cálcico. Típicamente, el grupo o los grupos aniónicos presentes en el componente (ii) comprenden un ion conjugado (catión). En una realización, el ion conjugado (catión) comprende un metal polivalente y un metal monovalente, p. ej. una mezcla de iones conjugados calcio y litio. Por ejemplo, se puede incluir en la composición una mezcla de hidrogenofosfato cálcico como componente (v) e hidróxido de litio (que no es el componente (v)), en donde preferiblemente la relación molar de sales multivalentes (p. ej. calcio) y monovalentes (p. ej. litio) es mayor de 1. El % en peso de sal mencionado en esta memoria descriptiva se refiere a la sal como un todo, es decir tanto el catión como el anión.

Como ejemplos de sales de metales trivalentes y de valencia superior, se pueden mencionar sales de hierro (III), cromo (III) y (VI), sales de aluminio (II) y (III), sales de galio, sales de titanio (III) y (IV), sales de circonio (III) y (IV), sales de vanadio (III), (IV) y (V), sales de estaño (IV), sales de escandio, sales de indio, sales de itrio.

En una composición preferida según el primer aspecto de la presente invención, el modificador estructural se selecciona del grupo que consiste en sales que comprenden cationes calcio, magnesio o estroncio y aniones hidróxido, acetato, citrato, oxalato, carbonato, bicarbonato, fosfato, monohidrogenofosfato o dihidrogenofosfato, y/o aminas orgánicas seleccionadas del grupo que consiste en etilendiamina y trietilendiamina.

Ejemplos de compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos seleccionados de amino y amonio cuaternario que se pueden usar como modificador estructural incluyen etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (trietilendiamina, DABCO), piperacina, benceno-1,2-diamina, benceno-1,3-diamina, ciclohexano-1,2-diamina, ciclohexano-1,3-diamina, propano-1,1,1-triamina y mezclas que comprenden dos o más de los compuestos. Se prefieren especialmente etilendiamina y trietilendiamina.

En una realización, el radio iónico del modificador estructural es mayor que el radio iónico del ion que usará la membrana resultante para retirar, es decir el ion que penetrará a través de la membrana, p. ej. para la retirada de iones magnesio. Preferiblemente, el radio iónico del modificador estructural es al menos 10 pm mayor que el ion que se va a retirar. De este modo, la estructura de la membrana se puede adaptar al uso deseado al elegir un

modificador estructural apropiado. El radio iónico del modificador estructural para retirar iones magnesio es preferiblemente al menos 80 pm, más preferiblemente al menos 95 pm.

5 En otra realización, el radio iónico del modificador estructural es idéntico al radio iónico del ion que usará la membrana resultante para la retirada, p. ej., para la retirada de iones calcio, el uso de una sal de calcio como modificador estructural da sorprendentemente buenos resultados. Cuando se elaboran membranas destinadas a retirar iones magnesio o calcio, se prefiere que el componente (v) comprenda una o más sales de calcio.

10 El componente (v) comprende opcionalmente uno o más de un modificador estructural. El componente (v) comprende opcionalmente una o más sales de metales polivalentes y uno o más compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos seleccionados de grupos amino y amonio cuaternario.

15 La composición curable contiene opcionalmente (vi) de 0 a 20% en peso, preferiblemente de 0 a 10% en peso, de un compuesto o compuestos curables que tienen un grupo etilénicamente insaturado y no tienen grupos aniónicos.

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, iniónicos y/o anfóteros, tampones y similares.

20 Por supuesto, la composición curable puede contener componentes adicionales no mencionados o excluidos específicamente anteriormente.

Preferiblemente, la composición es curable por radiación, p. ej. curable por UV (ultravioleta).

25 Las velocidades de curado se pueden incrementar al incluir un sinérgico amínico en la composición curable. Sinérgicos amínicos adecuados son, por ejemplo, alquilaminas libres, p. ej. trietilamina o trietanolamina; aminas aromáticas, p. ej. 4-dimetilaminobenzoato de 2-etilhexilo, 4-dimetilaminobenzoato de etilo y también aminas poliméricas como polialilamina y sus derivados.

30 Son preferibles sinérgicos amínicos curables tales como aminas etilénicamente insaturadas (p. ej. aminas acrilatadas), ya que su uso dará menos olor debido a su capacidad para ser incorporados en la membrana mediante curado y también debido a que pueden contener un grupo básico que puede ser útil en la membrana final (permeable a aniones).

35 La cantidad de sinérgicos amínicos, cuando se usan, es preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,3 a 3% en peso.

En vista de lo precedente, una composición curable particularmente preferida de la invención comprende los componentes:

40 (i) de 2 a 40% en peso de reticulador o reticuladores iniónicos;

(ii) (a) de 20 a 60% en peso de compuesto o compuestos iónicos curables que comprenden un grupo aniónico y un (es decir solo un) grupo etilénicamente insaturado; y (b) de 0 a menos de 60% en peso de compuesto o compuestos iónicos curables que comprenden un grupo aniónico y al menos dos grupos etilénicamente insaturados;

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

45 (iv) de 0 a 5% en peso de fotoiniciador o fotoiniciadores; y

(v) de 4 a 35% en peso de modificador o modificadores estructurales capaces de formar enlaces iónicos con el componente (ii) (especialmente una sal o sales de metales polivalentes y/o un compuesto o compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos seleccionados de grupos amino y amonio cuaternario);

en donde la relación molar de componente (v):(ii) es de 0,25 a 0,65.

50 Cuando se desee, se puede incluir un tensioactivo o una combinación de tensioactivos en la composición como un agente humectante o para ajustar la tensión superficial. Se pueden utilizar tensioactivos disponibles comercialmente, incluyendo tensioactivos curables por radiación. Tensioactivos adecuados para el uso en la composición incluyen tensioactivos iniónicos, tensioactivos iónicos, tensioactivos anfóteros y combinaciones de los mismos.

55 Tensioactivos preferidos incluyen fluorotensioactivos, tensioactivos basados en silicio y mezclas de los mismos. Tensioactivos basados en silicio incluyen polisiloxanos, especialmente los solubles en agua y/o alcohol. Tensioactivos adecuados incluyen Tego® Glide 100, 110, 130, 410, 432, 435, 440, 450, ZG-400 y Tego® Twin 4100



## ES 2 748 458 T3

de Evonik, Dynol® 810 y 960 de Air Products and Chemicals, tensioactivos Capstone® de DuPont, p. ej. FS-10, FS-30, FS-31, FS-32, FS-34, FS-35, FS-3100, FS-50, FS-51, FS-61, FS-63, FS-64 y FS-65, and FC-5120 de 3M.

5 Preferiblemente, los componentes de la composición curable se seleccionan de modo que no se produzca separación de fases durante la preparación y/o el almacenamiento de la composición o durante la etapa de curado. De este modo, se reduce la probabilidad de una estructura porosa en la membrana resultante.

Preferiblemente, el grupo etilénicamente insaturado es un grupo (met)acrilamida.

10 Preferiblemente, la composición curable está libre de, o sustancialmente libre de, compuestos metacrílicos (p. ej. compuestos de metacrilato y metacrilamida), es decir la composición comprende como mucho 10% en peso, más preferiblemente como mucho 4% en peso, de compuestos que están libres de grupos acrílicos y comprenden uno o más grupos metacrílicos.

15 Preferiblemente, la composición curable está libre de, o sustancialmente libre de, divinilbenceno.

Preferiblemente, la composición curable está libre de, o sustancialmente libre de, estireno.

20 Preferiblemente, la composición curable está libre de, o sustancialmente libre de, colorantes y pigmentos. Esto se debe a que no se necesitan incluir colorantes o pigmentos en la composición.

Así, la composición curable preferida está libre de, o sustancialmente libre de, divinilbenceno, colorantes, pigmentos, estireno, compuestos metacrílicos y compuestos que tienen grupos amonio cuaternario sustituidos con tetraalquilo.

25 Opcionalmente, el procedimiento comprende además la etapa de retirar de la membrana al menos algo del modificador estructural. Cuando el modificador estructural es o comprende una sal de metal polivalente, algo o la totalidad del modificador estructural se puede retirar de la membrana mediante, por ejemplo, intercambio iónico y/o lavado.

30 Hasta ahora, estas membranas se han elaborado a menudo en procedimientos lentos y de alto gasto energético, que a menudo tienen muchas fases. La presente invención permite la fabricación de membranas en un procedimiento simple que se puede efectuar continuamente durante períodos prolongados para producir en masa membranas de modo relativamente económico.

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

La membrana es preferiblemente una membrana de intercambio catiónico.

40 El grosor de la membrana, incluyendo el soporte, cuando esté presente, es preferiblemente menor de 250  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente entre 10 y 200  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente entre 20 y 150  $\mu\text{m}$ .

45 Preferiblemente, la membrana tiene una capacidad de intercambio iónico 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, basado en el peso seco total de la membrana y cualquier soporte y cualquier material poroso de refuerzo que permanezca en contacto con la membrana resultante. La capacidad de intercambio iónico se puede medir mediante valoración según se describe por Dlugolecki y cols, J. of Membrane Science, 319 (2008) en la página 217.

50 Preferiblemente, la membrana tiene una permeoselectividad para cationes pequeños (p. ej.  $\text{Na}^+$ ) de más de 80%, más preferiblemente más de 85% y especialmente más de 90%. Se encontró que para RED, una permeoselectividad de más de 80% es suficiente para obtener resultados satisfactorios. Para otras aplicaciones, p. ej. ED, se prefiere una permeoselectividad superior.

55 Sorprendente, la presencia del componente (v) proporciona membranas que tienen baja resistencia eléctrica no solo para iones multivalentes sino también para iones monovalentes.

60 Preferiblemente, la membrana tiene una resistencia eléctrica menor de 15  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ , más preferiblemente menor de 5  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ , lo más preferiblemente menor de 3  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ , cuando se mide a una concentración iónica de solución de cloruro sódico 0,5 M.

65 Preferiblemente, la membrana obtenida a partir del procedimiento según el segundo aspecto de la presente invención tiene una resistencia eléctrica menor de 10  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ , más preferiblemente menor de 7  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ , más preferiblemente menor de 5  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  para  $\text{MgCl}_2$  0,5 M. Preferiblemente, la relación de la resistencia eléctrica de la membrana obtenida a partir del procedimiento según el segundo aspecto de la presente invención para iones magnesio a la de iones sodio es menor de 3, más preferiblemente menor de 2,5, medida a una concentración de 0,5

- 5 M. Así, la membrana obtenida a partir del procedimiento según el segundo aspecto de la presente invención tiene preferiblemente una baja resistencia eléctrica para iones multivalentes, preferiblemente menor de  $7 \text{ ohm.cm}^2$ , especialmente menor de  $5 \text{ ohm.cm}^2$ , según se mide usando cloruro magnésico 0,5 M, una baja resistencia eléctrica para iones monovalentes, preferiblemente menor de  $5 \text{ ohm.cm}^2$ , especialmente menor de  $3 \text{ ohm.cm}^2$ , según se mide usando cloruro sódico 0,5 M, y una relación de la resistencia eléctrica de la membrana para iones magnesio a la de iones sodio de menos de 3, más preferiblemente menos de 2,5. La resistencia eléctrica se puede determinar mediante el método descrito posteriormente en la sección de ejemplos.
- 10 Preferiblemente, la membrana exhibe un hinchamiento en agua de menos de 100%, más preferiblemente menos de 75%, lo más preferiblemente menos de 60%. El grado de hinchamiento se puede controlar mediante la cantidad de reticulador, la cantidad de compuestos no curables y al seleccionar parámetros apropiados en la etapa de curado y además mediante las propiedades del soporte poroso.
- 15 La permeoselectividad y el % de hinchamiento en agua se pueden medir mediante los métodos descritos por Dlugolecki y cols, J. of Membrane Science, 319 (2008) en las páginas 217-218.
- 20 Típicamente, la membrana de intercambio iónico es sustancialmente no porosa, p. ej. los poros son menores que el límite de detección de un microscopio electrónico de barrido (SEM) estándar. Así, usando un SEM de emisión de campo Jeol JSM-6335F (aplicando un voltaje de aceleración de 2kV, una distancia de trabajo 4 mm, abertura 4, muestra revestida con Pt con un grosor de 1,5 nm, amplificación 100.000 aumentos, vista inclinada  $3^\circ$ ), el tamaño de poro medio es generalmente menor de 5 nm, preferiblemente menor de 2 nm.
- 25 La membrana resultante tiene preferiblemente una baja hidropermeabilidad de modo que los iones puedan pasar a través de la membrana y las moléculas de agua no pasen a través de la membrana. Preferiblemente, la membrana tiene una hidropermeabilidad menor de  $1,10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{s.kPa}$ , más preferiblemente menor de  $1,10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{s.kPa}$ , lo más preferiblemente menor de  $5,10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{s.kPa}$ , especialmente menor de  $1,10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{s.kPa}$ . La hidropermeabilidad preferida depende del uso pretendido de la membrana.
- 30 La estructura reticular de la membrana está determinada en un alto grado por la identidad y la cantidad del reticulador o los reticuladores, el modificador o los modificadores estructurales y el compuesto o los compuestos curables y su funcionalidad, p. ej. el número de grupos reticulables que contienen por molécula.
- 35 Durante el procedimiento de curado, la composición curable forma una capa sobre el soporte, o penetra totalmente o parcialmente en los poros del soporte, formando de ese modo una membrana compuesta impregnada. La composición curable también se puede aplicar a ambas caras del soporte para alcanzar una membrana compuesta simétrica. En una realización preferida, el soporte se satura con la composición y el soporte saturado se cura mediante EB o irradiación UV.
- 40 El procedimiento de la presente invención puede contener etapas adicionales si se desea, por ejemplo lavar y/o secar la membrana resultante.
- 45 Antes de aplicar la composición curable a la superficie del soporte, el soporte se puede someter a un tratamiento de descarga en corona, tratamiento de descarga luminiscente plasmático, tratamiento a la llama, tratamiento por irradiación de luz ultravioleta, tratamiento químico o similares, p. ej. con el propósito de mejorar su humectabilidad y adherencia.
- 50 El soporte también se puede tratar para modificar su energía superficial, p. ej. hasta valores por encima de 70 mN/m.
- 55 Aunque es posible preparar la membrana de modo discontinuo usando un soporte estacionario, para obtener todo el beneficio de la invención, se prefiere mucho preparar la membrana de modo continuo usando un soporte móvil. El soporte puede estar en la forma de un rollo que se desarrolla continuamente o el soporte puede descansar sobre una correa continuamente accionada (o una combinación de estos métodos). Usando estas técnicas, la composición curable se puede aplicar al soporte de un modo continuo o se puede aplicar a partidas grandes.
- 60 La composición curable se puede aplicar al soporte mediante cualquier método adecuado, por ejemplo mediante revestimiento en cortina, revestimiento con paleta, revestimiento con cuchilla de aire, revestimiento con cuchilla sobre rodillo, revestimiento por deslizamiento, revestimiento con rodillo de presión, revestimiento con rodillo directo, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento con microrrodillo, revestimiento por inmersión, revestimiento por foulardado, revestimiento con rodillo rozante, revestimiento con varilla o revestimiento por pulverización. El revestimiento de múltiples capas se puede realizar simultáneamente o consecutivamente. Cuando se revisten múltiples capas, las composiciones curables pueden ser iguales o diferentes. Para el revestimiento simultáneo de múltiples capas, se prefieren revestimiento en cortina, revestimiento por deslizamiento y revestimiento con boquilla de ranura. La composición o las composiciones curables se pueden aplicar a una cara del soporte o a ambas caras del soporte.
- 65

- 5 En una realización, al menos dos de las composiciones curables, que pueden ser iguales o diferentes, se aplican al soporte, p. ej. simultáneamente o consecutivamente. Las composiciones curables se pueden aplicar a la misma cara del soporte o a caras diferentes. Así, la etapa de aplicación se puede realizar más de una vez, bien con o bien sin que se realice curado entre cada aplicación. Cuando se aplica a diferentes caras, la membrana compuesta  
10 resultante puede ser simétrica o asimétrica y las capas de composición curable pueden tener el mismo o diferente grosor. Cuando se aplica a la misma cara, se puede formar una membrana compuesta que comprende al menos una capa superior y al menos una capa inferior que está más cerca del soporte que la capa superior. En esta realización, la capa superior y la capa inferior, junto con cualesquiera capas intermedias, constituyen la membrana y el soporte poroso proporciona resistencia a la membrana compuesta resultante.
- 15 Así, en un procedimiento preferido, la composición curable 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 curable, una o más fuentes de irradiación para curar la composición, una estación de recogida de la membrana y un medio para mover el soporte desde la estación o las estaciones de aplicación de la composición curable hasta la fuente o las fuentes de irradiación y la estación de recogida de la membrana.
- 20 La estación o las estaciones de aplicación de la composición curable pueden estar situadas en una posición aguas arriba con relación a la fuente o las fuentes de irradiación y la fuente o las fuentes de irradiación están situadas en una posición aguas arriba con relación a la estación de recogida de la membrana.
- 25 A fin de producir una composición curable suficientemente fluida para la aplicación mediante una máquina de revestimiento de alta velocidad, se prefiere que la composición curable tenga una viscosidad por debajo de 5000 mPa.s cuando se mide a 35°C, más preferiblemente de 1 a 1500 mPa.s cuando se mide a 35°C. Lo más preferiblemente, la viscosidad de la composición curable es de 2 a 500 mPa.s cuando se mide a 35°C. Para métodos de revestimiento tales como revestimiento con cuentas deslizantes, la viscosidad preferida es de 2 a 150 mPa.s cuando se mide a 35°C. Se puede medir la viscosidad usando un viscosímetro de Brookfield, modelo LVDV-II+, equipado con un husillo SCA-18 que gira a 30 rpm.
- 30 Con técnicas de revestimiento adecuadas, la composición curable se puede aplicar a un soporte que se mueve a una velocidad por encima de 5 m/min, preferiblemente por encima de 10 m/min, más preferiblemente por encima de 15 m/min, p. ej. más de 20 m/min, o incluso se pueden alcanzar velocidades superiores, tales como 30 m/min, o hasta 100 m/min.
- 35 El curado se realiza preferiblemente mediante polimerización radicalica, preferiblemente usando radiación electromagnética. La fuente de radiación puede ser cualquier fuente que proporcione la longitud de onda y la intensidad de radiación necesarias para curar la composición. Un ejemplo típico de una fuente de luz UV para el curado es una bombilla D con un rendimiento de 240 vatios/cm (600 W/pulgada) como la suministrada por Fusion UV Systems. Alternativas son la bombilla V y la bombilla H del mismo proveedor.
- 40 Cuando no se incluye fotoiniciador en la composición curable, la composición se puede curar mediante la exposición a un haz electrónico, p. ej. usando una exposición de 50 a 300 keV. El curado también se puede alcanzar mediante exposición plasmática o en corona.
- 45 Durante el curado, los componentes (i) y (ii) se polimerizan para formar una membrana polimérica. Preferiblemente, el curado se produce de modo suficientemente rápido para formar una membrana en menos de 30 segundos. Si se desea, se puede aplicar posteriormente un curado adicional para el acabado, aunque generalmente esto no es necesario.
- 50 El curado se consigue preferiblemente al irradiar la composición con luz ultravioleta o un haz electrónico.
- 55 Preferiblemente, el curado de la composición curable comienza en menos de 3 minutos, más preferiblemente en menos de 60 segundos, después de que la composición se haya aplicado al soporte.
- 60 Preferiblemente, el curado se consigue al irradiar la composición curable durante menos de 30 segundos, más preferiblemente menos de 10 segundos, especialmente menos de 3 segundos, más especialmente menos de 2 segundos. En un procedimiento continuo, la irradiación se produce continuamente y la velocidad a la que se mueve la composición curable a través del haz de irradiación es lo que determina principalmente el período de curado.
- 65 Preferiblemente, el curado usa luz ultravioleta. Longitudes de onda adecuadas son, por ejemplo, UV-A (de 390 a 320 nm), UV-B (de 320 a 280 nm), UV-C (de 280 a 200 nm) y UV-V (de 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.
- 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 plasmático 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 lámparas emisoras de luz ultravioleta del tipo de vapor de mercurio de media o alta presión y diodos emisores de luz ultravioleta. En la mayoría de los casos, son particularmente adecuadas lámparas con una emisión máxima entre 200 y 450 nm.

5 El rendimiento energético de la fuente de irradiación es preferiblemente de 20 a 1000 W/cm, preferiblemente de 40 a 500 W/cm, pero puede ser superior o inferior con la condición de que se pueda conseguir la exposición deseada. La intensidad de exposición es uno de los parámetros que se pueden usar 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/cm<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 80 y 2000 mJ/cm<sup>2</sup>, especialmente entre 100 y 900 mJ/cm<sup>2</sup>, más especialmente entre 150 y 10  
10 500 mJ/cm<sup>2</sup>. La exposición se puede medir mediante un radiómetro MicroCure® tipo MC-2 de EIT, Inc. Los tiempos de exposición se pueden elegir libremente pero preferiblemente son cortos y típicamente son menores de 10 segundos, más preferiblemente menores de 5 segundos, especialmente menores de 3 segundos, más especialmente menores de 2 segundos, p. ej. entre 0,1 y 1 segundo.

15 Para conseguir la dosis de exposición deseada a altas velocidades de revestimiento, se puede usar más de una lámpara UV, de modo que la composición curable sea irradiada más de una vez. Cuando se usan dos o más lámparas, todas las lámparas pueden dar una dosis igual o cada lámpara puede tener una graduación individual. Por ejemplo, la primera lámpara puede dar una dosis superior que las lámparas segunda y siguientes o la intensidad de exposición de la primera lámpara puede ser inferior. Variar la dosis de exposición de cada lámpara puede influir en la estructura de matriz polimérica y 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, p. ej. dos  
20 lámparas (una en cada lado). Las dos o más fuentes de irradiación irradian preferiblemente la composición con la misma intensidad una que otra. Al usar esta configuración simétrica, se puede conseguir una eficacia de reticulación superior y el rizado de la membrana se puede reducir o evitar.

25 El curado mediante irradiación con UV o haz electrónico se realiza preferiblemente a entre 20 y 60°C. Aunque se pueden usar temperaturas superiores, estas no se prefieren debido a que pueden conducir a costes de fabricación superiores.

30 Los soportes preferidos son porosos, p. ej. pueden ser un género sintético tejido o no tejido, p. ej. polietileno, polipropileno, poliácronitrilo, poli(cloruro de vinilo), poliéster, poliamida, y copolímeros de los mismos, o membranas porosas basadas, p. ej., en polisulfona, polietersulfona, polifenilensulfona, poli(sulfuro de fenileno), poliimida, polieterimida, poliamida, poliamidoimida, poliácronitrilo, policarbonato, poliacrilato, acetato de celulosa, polipropileno, poli(4-metil-1-penteno), poli(fluoruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, polihexafluoropropileno, policlorotrifluoroetileno y copolímeros de los mismos.

35 Diversos soportes porosos están disponibles comercialmente, p. ej. de Freudenberg Filtration Technologies (Novatexx materials) y Sefar AG.

40 Sorprendentemente, las membranas de intercambio iónico con grupos aniónicos (p. ej. grupos sulfo, carboxilo y fosfato) pueden exhibir buenas propiedades en cuanto a su permeoselectividad y conductividad mientras que al mismo tiempo no son excesivamente caras de fabricar mediante el presente procedimiento.

45 El presente procedimiento también permite la preparación de membranas que tienen un grado deseable de flexibilidad, sin ser excesivamente flexibles o demasiado rígidas. La presencia de disolvente mejora la capacidad de revestimiento para la composición curable y puede proporcionar membranas delgadas con números bajos de defectos, baja tendencia al rizado, mientras que retienen buena durabilidad durante el uso.

50 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una membrana obtenida mediante un procedimiento que comprende curar una composición curable según el primer aspecto, p. ej. por medio de un procedimiento según el segundo aspecto de la presente invención.

Las membranas según el tercer aspecto de la presente invención también se puede emplear para otros usos que requieran membranas que tienen grupos aniónicos.

55 Las membranas según el tercer aspecto de la presente invención tienen preferiblemente las propiedades descritas anteriormente en relación con el segundo aspecto de la presente invención.

60 Las membranas de la invención son particularmente útiles para ED, (C)EDI, EDR, FTC, ZDD y RED, aunque también se pueden usar con otros propósitos. Debido a la baja resistencia eléctrica de las membranas para cationes multivalentes, las membranas son particularmente adecuadas para la retirada de estos iones multivalentes, p. ej. iones magnesio, calcio, hierro, manganeso, bario y radio, haciendo las membranas muy adecuadas para ablandar el agua. La aplicación para ablandar el agua se puede encontrar en sistemas de punto de entrada, p. ej. para proporcionar agua ablandada a domicilios, y en sistemas de punto de uso, p. ej. lavadoras, máquinas de café,  
65 lavavajillas, etc.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una membrana según el tercer aspecto de la presente invención para el tratamiento (p. ej. la purificación) de agua o para la generación de electricidad.

5 Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona una unidad de electrodiálisis o electrodiálisis inversa, un módulo de electrodesionización o un aparato de desionización capacitiva, p. ej. un capacitor de flujo pasante, que comprende una o más membranas según el tercer aspecto de la presente invención. El módulo de electrodesionización es preferiblemente un módulo de electrodesionización continua.

10 La Fig. 1 muestra el efecto de la composición de la alimentación y el tipo de membrana sobre la densidad de potencia bruta en una unidad de electrodiálisis inversa según la presente invención, según se describe con más detalle en los Ejemplos.

15 Preferiblemente, la unidad de electrodiálisis o electrodiálisis inversa o el módulo de electrodesionización o el aparato de desionización capacitiva comprende al menos un ánodo, al menos un cátodo y una o más membranas según el tercer aspecto de la presente invención. Preferiblemente, la una o más membranas de la unidad comprenden una membrana según el 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, p. ej. aproximadamente 36, aproximadamente 128, aproximadamente 600 o hasta aproximadamente 1500, membranas según el tercer aspecto de la presente invención, dependiendo el número de membranas de la aplicación. Por ejemplo, la membrana se puede usar en una configuración de placa y armazón o de discos apilados o en un diseño arrollado en espiral. Alternativamente, una primera membrana continua según la presente invención que tiene grupos aniónicos se puede plegar de un modo en concertina (o zigzag) y una segunda membrana que tiene grupos catiónicos (es decir de carga opuesta a la primera membrana) se puede insertar entre los pliegues para formar una pluralidad de canales a lo largo de los cuales puede pasar fluido y teniendo membranas aniónicas y catiónicas alternas como paredes laterales.

30 Según un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para reducir la concentración de un ion en un líquido acuoso que comprende ese ion, que comprende poner en contacto el líquido con una membrana según el tercer aspecto de la presente invención y permitir que el ion pase a través de la membrana, en donde el ion tiene un radio iónico que es al menos 10 pm menor que el radio iónico del modificador estructural presente en dicha composición curable. Cuando el modificador estructural es un compuesto orgánico que comprende al menos dos grupos seleccionados de grupos amino y amonio cuaternario, el radio iónico del modificador estructural es la distancia entre los al menos dos grupos seleccionados de grupos amino y amonio cuaternario.

35 La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes Ejemplos no limitativos.

### Métodos experimentales

40 **La resistencia eléctrica** ("ER") (ohm.cm<sup>2</sup>) se midió mediante el método descrito por Dlugolecki y cols, J. of Membrane Science, 319 (2008) en las páginas 217-218, con las siguientes modificaciones:

- las membranas auxiliares eran CMX y AMX de Tokuyama Soda, Japón;
- se usó un motor de consola Masterflex de Cole Parmer (77521-47) con bombas de engranajes modelo 77200-62 de carga fácil II para todos los compartimentos;
- 45 • el caudal de cada corriente era 475 ml/min controlada por caudalímetros Porter Instrument (tipo 150AV-B250-4RVS) y caudalímetros de Cole Parmer (tipo G-30217-90);
- la superficie eficaz de la membrana era 3,14 cm<sup>2</sup>.
- como electrolito se usó NaCl 0,5 M, MgCl<sub>2</sub> 0,5 M o CaCl<sub>2</sub> 0,5 M.

50 **La permeoselectividad** ("α (%)") se midió al usar una medida del potencial de una membrana estática. Dos celdillas estaban separadas por la membrana bajo investigación. Antes de la medida, la membrana se equilibró en una solución de NaCl 0,05 M durante al menos 12 horas. Dos corrientes que tenían diferentes concentraciones de NaCl se hicieron pasar a través de las celdillas por caras opuestas de las membranas bajo investigación. Una corriente tenía una concentración de NaCl 0,05 M (de Sigma Aldrich, mín. 99,5% de pureza) y la otra corriente era NaCl 0,5 M. El caudal de ambas corrientes era 0,90 dm<sup>3</sup>/min. Dos electrodos de referencia de calomelanos (de Metrohm AG, Suiza) se conectaron a tubos capilares de Haber-Luggin que se insertaron en cada celdilla y se usaron para medir la

diferencia de potencial sobre la membrana. La superficie eficaz de la membrana era 3,14 cm<sup>2</sup> y la temperatura era 21°C.

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

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

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

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

## 10 Ejemplos

Se usaron los siguientes ingredientes para preparar las membranas compuestas:

MBA	es N,N'-metilbisacrilamida de Sigma Aldrich.
15 AMPS	es ácido 2-acriloilamido-2-metilpropanosulfónico de Hang-Zhou (China).
BAMPS	es la sal de amonio de ácido 1,1-bis(acriloilamido)-2-metilpropano-2-sulfónico, sintetizada según se describe en el documento US 4.034.001.
20 DABCO	es 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (trietilendiamina) de Sigma Aldrich.
Darocur™1173	es 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, un fotoiniciador de BASF Resins, Paint & Coatings.
25 Genorad	es un inhibidor de la polimerización de Rahn.
IPA	es 2-propanol de Shell (un disolvente orgánico inerte).
MeOH	es metanol
30 LiOH.H <sub>2</sub> O	es monohidrato de hidróxido de litio de Chemetall.
Ca(OH) <sub>2</sub>	es hidróxido de calcio de Sigma Aldrich.
Mg(OH) <sub>2</sub>	es hidróxido de magnesio de Sigma Aldrich.
35 CaHPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	es dihidrato de hidrogenofosfato cálcico de Sigma Aldrich.
Sr(OAc) <sub>2</sub>	es acetato de estroncio de Sigma Aldrich.
40 Viledon® Novatexx 2223-10	es un soporte poroso poliolefínico no tejido de Freudenberg Filtration Technologies.
PW	es agua pura (un disolvente inerte).
45 El tensioactivo	es un polietersiloxano de Evonik.

### **Ejemplos 1 a 9**

Las composiciones curables de los Ejemplos Ej. 1 a Ej. 9 se prepararon al mezclar los ingredientes indicados en la Tabla 1, en donde todas las cantidades son el % en peso del componente pertinente.

50

Tabla 1: Composiciones curables

Componente	Identidad	Ejemplos								
		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
(iii)	PW	23,1	20,9	21,4	22,6	17,4	25,4	20,4	23,1	21,5
	IPA	7,7	10,5	10,7	7,5	8,8	19,7	10,2	11,5	7,2
	MeOH	3,8	5,2	0	3,8	0	0	5,1	5,8	3,6
otro	Genorad	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,7	0,4	0,4	0,4
(ii)	AMPS	38,1	34,9	35,6	37,1	43,1	33,9	34,0	38,5	35,9
otro	LiOH.H <sub>2</sub> O	1,9	0	0	0,9	1,1	0	0	0	1,8
(v)	CaHPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	9,5	14,0	14,3	12,6	0	0	0	0	10,8
	Ca(OH) <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	5,9	0	0	0
	Mg(OH) <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	5,2	0
	Sr(OAc) <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	16,2	0	0
	DABCO	0	0	0	0	11,6	0	0	0	0
(i)	MBA	14,2	12,9	7,8	13,8	16,0	12,4	12,5	14,2	6,8
(ii)	BAMPS	0	0	8,6	0	0	0	0	0	10,8
(iv)	Darocur™ 1173	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,7	0,4	0,4	0,4
otro	Tensioactivo	0,9	0,8	0,8	0,9	1,0	1,3	0,8	0,9	0,8
	<i>Total (% en peso)</i>	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH	0,6	0,8	0,7				2,6	0,6	0,8
	Relación molar de componente (v):(ii)	0,300	0,483	0,403	0,409	0,497	0,487	0,480	0,480	0,290

Nota: Las cifras de % en peso de la Tabla 1 se calculan con relación al peso total de la composición.

### **Preparación de las Membranas M1 a M9**

- 5 Cada una de las composiciones curables descritas en la Tabla 1 se aplicó a mano a un portador subterráneo de aluminio usando una barra de alambre arrollado de 100 µm, a una velocidad de aproximadamente 5 m/min, seguido por la aplicación a un soporte no tejido Viledon® Novatexx 2223-10. La composición en exceso se rascó usando una barra de alambre (Barra K estándar nº 0 con alambre de 0,05 mm de diámetro, de RK Print Coat Instruments Ltd) y el soporte impregnado se curó mediante irradiación con luz UV con una dosis de 0,21 J/cm<sup>2</sup> en una cara usando un
- 10 Light Hammer LH6 de Fusion UV Systems equipado con una bombilla D que funciona con 100% de intensidad con una velocidad de 30 m/min (paso simple). Las composiciones curables del Ej. 1 al Ej. 9 daban como resultado las membranas M1 a M9, respectivamente.

### **Resultados de la Prueba sobre las Membranas M1 y M2 y la Membrana Comparativa CM1**

#### **(A) Resultados de la Permeoselectividad y la Resistencia Eléctrica**

- 15 Como membrana comparativa CM1, se usó una membrana de intercambio catiónico de tipo 1 de Fujifilm obtenida a partir de una composición curable que carece de componente (v).

**Resultados**

Tabla 2: Datos de resistencia eléctrica y permeoselectividad

Prueba (ER o $\alpha$ (%))	Membrana									
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	CM1
ER usando NaCl 0,5 M	2,0	2,0	1,4	2,3	3,8	4,0	1,7	1,7	1,6	2,6
ER usando MgCl <sub>2</sub> 0,5 M	4,9	3,8	2,8	4,8	5,4	6,9	3,2	3,5	2,6	9,0
ER usando CaCl <sub>2</sub> 0,5 M	-	3,4	-	-	-	-	2,4	2,8	-	8,0
Relación Mg de ER/Na de ER	2,4	1,9	2,0	2,1	1,4	1,7	1,9	2,1	2,6	3,5
$\alpha$ (%)	95	89	85	90	84	84	87	89	89	89

5 En la Tabla 2, "ER" significa resistencia eléctrica cuando se prueba con la solución 0,5 M indicada de NaCl, MgCl<sub>2</sub> o CaCl<sub>2</sub>. " $\alpha$  (%)" significa permeoselectividad, medida según se describe anteriormente.

10 La relación de Mg de ER/Na de ER era mucho menor para los Ejemplos Ej. 1 a Ej. 9 que para el Ejemplo Comparativo Ej. C. 1 elaborado a partir de una composición que carece de componente (v). Esto indica la permeabilidad relativa de la membrana para iones multivalentes en comparación con iones monovalentes.

**(B) Resultados de Densidad de Potencia****Preparación de Apilamientos de Membranas**

15 En primer lugar, las membranas de intercambio iónico M1, M2 y CM1 se equilibraron a lo largo de un período mínimo de dos horas en una solución de NaCl 0,5 M antes de construir apilamientos de membranas que las contengan. A continuación, los apilamientos de membranas se construyeron al acoplar 10 pares de celdillas en una pila de flujo cruzado de 11x11 cm, adquirida de RedStack B.V. Cada par de celdillas comprendía una membrana de intercambio catiónico (una de las membranas M1, M2 y CM1 descritas anteriormente) y una de intercambio aniónico (membrana de intercambio aniónico de Tipo 1, obtenida de Fujifilm) y las membranas más externas en los tres apilamientos eran la membrana CM1. Por lo tanto, los apilamientos de membranas resultantes comprendían canales para concentrado a través de los cuales se hacían pasar soluciones iónicas concentradas y canales para diluido a través de los cuales se hacían pasar soluciones iónicas diluidas. Los apilamientos de membranas comprendían además separadores no tejidos (220  $\mu$ m de grosor, de Deukum GmbH) en los canales tanto para concentrado como para diluido para mantener las membranas separadas y permitir que las soluciones pasen entre las membranas. Se alimentaron soluciones iónicas a los canales para concentrado y diluido usando una bomba peristáltica Masterflex de Cole-Parmer equipada con amortiguadores de la pulsación. Como la fuente de energía para el apilamiento se usó un Autolab PGSTAT302N con software NOVA de Metrohm.

30 La superficie neta de membrana de cada membrana era 6,4 x 6,4 cm<sup>2</sup>.

El electrolito en los compartimentos para electrodos del apilamiento era K<sub>3</sub>Fe(III)(CN)<sub>6</sub> 0,1 M y K<sub>4</sub>Fe(II)(CN)<sub>6</sub> 0,1 M en NaCl 0,25 M.

**Procedimiento de medida**

35 Los apilamientos preparados anteriormente se usaron en un entorno de electrodiálisis inversa para generar energía eléctrica. La densidad de potencia neta generada (en W/m<sup>2</sup>) de los susodichos apilamientos que comprenden las membranas M1, M2 o CM1 se midió como sigue:

40 Cuatro soluciones de concentrado (CSA a CSD) y cuatro soluciones de diluido (DSA a DSD) indicadas en la Tabla 3 se hicieron pasar a través de los canales para concentrado y diluido, respectivamente, de cada uno de los tres apilamientos, fluyendo cada solución a una velocidad de 53 ml/min (velocidad 0,95 cm/s), temperatura de 21°C y usando una energía de bombeo media de 0,27 W/m<sup>2</sup>. En la Tabla 3 posterior, las cantidades indican la concentración de los iones pertinentes en milimoles por litro ([mM]).



Tabla 3: Soluciones de Concentrado y Diluido usadas para probar las Membranas M1, M2 y CM1

Cati3n	Canal para Concentrado [mM]				Canal para Diluido [mM]			
	CSA	CSB	CSC	CSD	DSA	DSB	DSC	DSD
Na <sup>+</sup>	0,5	0,45	0,45	0,402	0,0171	0,0154	0,0154	0,0035
Mg <sup>2+</sup>	0	0,05	0	0,042	0	0,0017	0	0,0005
Ca <sup>2+</sup>	0	0	0,05	0,039	0	0	0,0017	0,0015
K <sup>+</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0,0007
Conductividad [mS/cm]	47,9	49,7	50,5	50,2	1,9	2,2	2,2	1,0

5 Las cifras de conductividad de la Tabla 3 indican la conductividad de las soluciones pertinentes seg3n entraban en los apilamientos. Las soluciones CSA y DSA contenían solamente agua y NaCl. Para las soluciones CSB/DSB y CSC/DSC, 10% en moles del NaCl se reemplazó bien por MgCl<sub>2</sub> o bien por CaCl<sub>2</sub>, respectivamente. Las soluciones CSD y DSD se diseñaron para asemejarse a la composición del agua marina y el agua de río, respectivamente.

10 Para determinar la densidad de potencia neta de un apilamiento, el apilamiento fue alimentado con las soluciones de NaCl CSA (a través de los canales para concentrado) y DSA (a través de los canales para diluido) y se aplicó una corriente de 10 A/m<sup>2</sup> durante un período de 20 minutos para finalizar el equilibrado. Para cada apilamiento, la resistencia de DC, la corriente media y el potencial del circuito abierto se midieron para 11 etapas de corriente de 0 a 20 A/m<sup>2</sup> y de nuevo hasta 0 A/m<sup>2</sup>. Si los dos puntos de datos correspondientes diferían demasiado, el equilibrado se repetía. Si las medidas eran razonablemente consecuentes, entonces las soluciones de alimentación CSA y DSB se reemplazaban por las soluciones de prueba CSB y DSB, primero CSB en el canal para concentrado y a continuación DSB en el canal para diluido. Después de la medida de la resistencia de DC, la corriente media y el potencial de circuito abierto para las soluciones de alimentación CSB y DSB se cambi3 de nuevo hasta las soluciones CSA y DSA. Posteriormente, la resistencia de DC, la corriente media y el potencial de circuito abierto para las soluciones CSC y DSC se midieron del mismo modo. An3logamente, las soluciones de alimentación se cambiaron de nuevo por las soluciones CSA y DSA y a continuación la resistencia de DC, la corriente media y el potencial de circuito abierto para las soluciones CSD y DSD se midieron del mismo modo. La resistencia del apilamiento se corrigió para los compartimentos de electrodo (blanco).

25 A partir de una gr3fica de la densidad de potencia bruta frente a la densidad de corriente, se determinó la densidad de potencia máx3ma para cada apilamiento y este valor se us3 para calcular la densidad de potencia neta. Para calcular la densidad de potencia neta, la energ3a de bombeo se sustrajo de la densidad de potencia bruta medida. Los resultados se dan en la Tabla 4.

30 Tabla 4: Medida de la densidad de potencia neta (W/m<sup>2</sup>) para apilamientos que comprenden las membranas M1, M2 o CM1

Apilamiento de membranas	Soluciones de Concentrado y Diluido Usadas			
	Densidad de potencia neta cuando se usan CSA/DSA	Densidad de potencia neta cuando se usan CSB/DSB	Densidad de potencia neta cuando se usan CSC/DSC	Densidad de potencia neta cuando se usan CSD/DSD
Apilamiento que contiene membrana M1	0,60	0,42	0,37	0,28
Apilamiento que contiene membrana M2	0,70	0,45	0,39	0,34
Apilamiento que contiene membrana CM1	0,58	0,23	0,28	0,18

35 Los resultados de la Tabla 4 indican que con las membranas M1 y M2 de la invención se obtenía una densidad de potencia neta muy superior que para la Membrana Comparativa CM1, especialmente para flujos de alimentación que contienen iones magnesio y/o calcio.

La Fig. 1 muestra el efecto de la composición de la alimentación y el tipo de membrana sobre la densidad de potencia bruta en una unidad de electrodiálisis inversa seg3n la presente invención.

En la Fig. 1, se puede observar que una unidad de RED que comprende la membrana M2 alimentada con las soluciones CSA y DSA (puntos redondos sólidos) tenía valores de la densidad de corriente superiores que cuando las mismas soluciones se hacían pasar a través de una unidad de RED que era idéntica excepto que las membranas M2 según la invención se reemplazaban por la membrana comparativa CM1 (puntos redondos huecos).

5 La Fig. 1 también muestra que la unidad de RED que comprende la membrana M2 alimentada con las soluciones CSD y DSD imita el agua marina y el agua corriente (triángulos sólidos) tenía valores de la densidad de corriente superiores que cuando las mismas soluciones se hacían pasar a través de una unidad de RED que era idéntica excepto que las membranas M2 según la invención se reemplazaban por la membrana comparativa CM1 (triángulos  
10 huecos).

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para preparar una membrana que comprende las siguientes etapas:

(i) aplicar una composición curable a un soporte; y

(ii) curar la composición para formar una membrana;

5 en donde durante el procedimiento de curado, la composición curable forma una capa sobre el soporte, o la composición curable penetra totalmente o parcialmente en los poros del soporte formando de ese modo una membrana compuesta impregnada; y en donde la composición curable comprende los componentes:

(i) de 0 a 60% en peso de reticulador o reticuladores iniónicos;

10 (ii) al menos 20% en peso de compuesto o compuestos iónicos curables que comprenden un grupo aniónico y al menos un grupo etilénicamente insaturado;

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

(iv) de 0 a 10% en peso de fotoiniciador o fotoiniciadores; y

15 (v) de 2 a 45% en peso de modificador o modificadores estructurales capaces de formar enlaces iónicos con el grupo o los grupos aniónicos presentes en el componente (ii) seleccionados del grupo que consiste en sales metálicas polivalentes y compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos seleccionados de grupos amino y amonio cuaternario;

en donde la relación molar de componente (v):(ii) es de 0,25 a 0,65.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición comprende los componentes:

20 (i) de 2 a 40% en peso de reticulador o reticuladores iniónicos;

(ii) (a) de 20 a 60% en peso de compuesto o compuestos iónicos curables que comprenden un grupo aniónico y un grupo etilénicamente insaturado; y

(b) de 0 a menos de 60% en peso de compuesto o compuestos iónicos curables que comprenden un grupo aniónico y al menos dos grupos etilénicamente insaturados;

25 (iii) de 15 a 45% en peso de disolvente o disolventes;

(iv) de 0 a 5% en peso de fotoiniciador o fotoiniciadores; y

(v) de 4 a 35% en peso de modificador o modificadores estructurales capaces de formar enlaces iónicos con al menos dos de dichos grupo o grupos aniónicos;

en donde la relación molar de componente (v):(ii) es de 0,25 a 0,65.

30 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición curable comprende al menos 25% en peso del compuesto o los compuestos iónicos curables que comprenden un grupo aniónico y al menos un grupo etilénicamente insaturado.

35 4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sal o las sales metálicas polivalentes comprenden uno o más aniones seleccionados de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, hidruro, hidróxido, nitrato, carbonato, bicarbonato, fosfato, mono- y dihidrogenofosfato, sulfato, tiosulfato, formiato, acetato, citrato, oxalato, cianato y/o tiocianato.

40 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar de los componentes (v):(ii) es de 0,25 a 0,499.

6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el curado se realiza usando un haz electrónico o radiación UV.
- 5 7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente (v) tiene una solubilidad en agua de pH 1 a 25°C de al menos 20 g por kg de agua.
- 10 8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el modificador estructural se selecciona del grupo que consiste en sales que comprenden cationes calcio, magnesio o estroncio y aniones hidróxido, acetato, citrato, oxalato, carbonato, bicarbonato, fosfato, monohidrogenofosfato o dihidrogenofosfato, y/o aminas orgánicas seleccionadas del grupo que consiste en etilendiamina y trietilendiamina.
- 15 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el grupo o los grupos etilénicamente insaturados son grupos acrílicos.
- 20 10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición curable se aplica continuamente a un soporte móvil por medio de una unidad de fabricación que comprende una estación de aplicación de la composición curable, una fuente de irradiación para curar la composición, una estación de recogida de la membrana y medios para mover el soporte desde la estación de aplicación de la composición curable hasta la fuente de irradiación y hasta la estación de recogida de la membrana.
- 25 11. Una membrana obtenida u obtenible mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 30 12. Una membrana según la reivindicación 11, que tiene una relación de la resistencia eléctrica de la membrana para iones magnesio a la de los iones sodio de menos de 3, cuando se mide a una concentración iónica de 0,5 M.
- 35 13. Uso de una membrana según la reivindicación 11 o 12 como una membrana de intercambio iónico en procedimientos de separación iónica, para purificación de agua, desalinización, tratamiento de aguas residuales, electrolisis, pervaporación o para la generación de electricidad.
14. Una unidad de electrodiálisis o electrodiálisis inversa, un módulo de electrodesionización, un módulo de electrodesionización continua o un aparato de desionización capacitiva que comprende una o más membranas según la reivindicación 11 o 12.
15. Un procedimiento para reducir la concentración de un ion en un líquido acuoso que comprende ese ion, que comprende poner en contacto el líquido con una membrana según la reivindicación 11 o 12 y permitir que el ion pase a través de la membrana, en donde el ion tiene un radio iónico que es al menos 10 pm menor que el radio iónico del modificador estructural presente en dicha composición curable.

**Fig. 1**

**Efecto de la composición de la alimentación y el tipo de membrana sobre la densidad de potencia bruta en la electrodiálisis inversa**

