

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 934**

51 Int. Cl.:

C08J 5/22 (2006.01)

B01J 41/14 (2006.01)

B01J 47/12 (2007.01)

B01D 71/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2015 PCT/JP2015/055271**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15129703**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2015 E 15755429 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3112401**

54 Título: **Membrana de intercambio iónico y método para fabricarla**

30 Prioridad:

28.02.2014 JP 2014039931

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

26.05.2020

73 Titular/es:

**FUJIFILM CORPORATION (100.0%)
26-30, Nishiazabu 2-chome Minato-ku
Tokyo 106-8620, JP**

72 Inventor/es:

**KAMINAGA, KUNIYUKI;
TAKAMOTO, TETSUFUMI;
KODAMA, KEISUKE y
INOUE, KAZUOMI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 762 934 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

Membrana de intercambio iónico y método para fabricarla

5 Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una membrana de intercambio iónico y un método para fabricarla.

10

2. Descripción de la técnica relacionada

Las membranas de intercambio iónico se usan en electrodesionización (EDI), electrodesionización continua (CEDI), electrodiálisis (ED), y electrodiálisis inversa (EDR). Las membranas de intercambio iónico se usan no solo en utilización general sino también en uso médico, y recientemente, las membranas de intercambio iónico se han usado también en una célula de combustible de tipo electrolito polimérico sólido.

15

La electrodesionización (EDI) es un proceso de tratamiento del agua para retirar iones de los líquidos acuosos usando una membrana de intercambio iónico y un potencial eléctrico a fin de conseguir un transporte iónico. EDI difiere de otras tecnologías de purificación del agua, tal como el intercambio iónico convencional, en que no requiere el uso de sustancias químicas tales como ácidos o sosa cáustica, y se puede usar para producir agua ultra pura. La electrodiálisis (ED) y la electrodiálisis inversa (EDR) son procesos de separación electroquímica para retirar iones y similares del agua y otros fluidos.

20

Una membrana de intercambio aniónico que tiene un grupo catiónico tal como amonio cuaternario y una membrana de intercambio catiónico que tiene un grupo aniónico tal como una sal de ácido sulfónico principalmente en un polímero se puede proporcionar en una membrana de intercambio iónico, y se está llevando a cabo activamente una investigación sobre la mejora en ambos (por ejemplo, véanse los documentos WO2013/011272A, WO2013/011273A, WO2009/145188A, y JP2005-158724A).

25

30

El documento EP 3 040 365 A1 desvela una película de intercambio iónico que incluye una resina que se dispone en poros de un soporte poroso y se realiza de un copolímero de estireno-acrílico que incluye un grupo de amonio cuaternario, así como una composición para formar la película y por lo tanto un método de producción. El documento EP 2 957 588 A1 describe una película polimérica funcional que se obtiene por polimerización de fotorradaicales de una composición acuosa y que comprende un resto de amonio acrilamida y un resto de amonio diacrilamida. El documento WO 2013/011273 A1 se refiere a una membrana de intercambio iónico que se obtiene mediante radiación o polimerización térmica de una composición que comprende un monómero iónico con al menos dos grupos acrílicos y un grupo amonio cuaternario.

35

40 Sumario de la invención

Una membrana de intercambio iónico (a partir de ahora en el presente documento, denominada simplemente "membrana") tiene una baja resistencia eléctrica en una membrana y esto es importante para dar lugar a que la permeabilidad al agua sea baja. Sin embargo, si se aumenta la capacidad de intercambio iónico aumentando la densidad de carga en el polímero de intercambio iónico a fin de dar lugar a que la resistencia eléctrica de la membrana sea baja, el contenido de humedad de la membrana aumenta, y por consiguiente, la permeabilidad al agua aumenta. Mientras tanto, si se aumenta la densidad de reticulación aumentando la proporción de mezcla de un agente de reticulación a fin de disminuir la permeabilidad al agua, la resistencia eléctrica de la membrana aumenta.

45

Es posible controlar la resistencia eléctrica y la permeabilidad al agua cambiando el espesor de la membrana sin cambiar un polímero de intercambio iónico. Sin embargo, si se da lugar a que el espesor de la membrana sea delgado, la resistencia eléctrica disminuye, y la permeabilidad al agua aumenta. Por otro lado, si se aumenta el espesor de la membrana, la permeabilidad al agua disminuye, y la resistencia eléctrica aumenta.

50

De esta manera, debido a que la resistencia eléctrica de la membrana y la permeabilidad al agua tienen una relación de equilibrio, es difícil obtener ambas de una resistencia eléctrica baja y una permeabilidad al agua baja.

55

Los presentes inventores han considerado la permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana como un completo, y han llevado a cabo una investigación para disminuir los valores con este equilibrio global, es decir, disminuyendo el producto de la permeabilidad y la resistencia eléctrica de la membrana. Por consiguiente, por ejemplo, se puede esperar una disminución en la energía requerida para la electrodiálisis.

60

si las composiciones para formar un polímero de intercambio iónico son las mismas, la resistencia eléctrica de la membrana y la permeabilidad al agua se puede controlar controlando el espesor de la membrana o similar, mientras que el valor del producto de la permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana se mantiene. Por tanto, los presentes inventores consideran que el valor del producto de la permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de

65

la membrana, como se ha descrito anteriormente, es particularmente importante como un índice que indica la compatibilidad entre la resistencia eléctrica baja y la permeabilidad al agua baja.

5 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar una membrana de intercambio iónico que tenga un producto bajo de resistencia eléctrica y una permeabilidad al agua baja con respecto a resina de intercambio iónico que tiene una alta densidad de carga, una alta capacidad de intercambio iónico, y una alta densidad de reticulación y un método para fabricar la misma.

10 En una resina de intercambio iónico para formar una membrana de intercambio iónico, los presentes inventores revisaron diversos agentes de reticulación, es decir, diversas combinaciones de un monómero que tiene dos o más grupos funcionales polimerizables y un monómero que tiene un grupo funcional polimerizable, y como resultado, encontraron que fueron capaces de resolver estos problemas usando un agente de reticulación que tenía un grupo funcional iónico en un agente de reticulación con el fin de aumentar la hidrofobicidad de la resina de intercambio iónico para alcanzar un estándar específico o superior, de tal manera que se ha realizado la invención.

15 Por consiguiente, los problemas se resolvieron mediante los siguientes medios.

20 <1> Una membrana de intercambio iónico obtenida usando un monómero iónico que tiene al menos dos o más grupos funcionales polimerizables, en el que un índice de hidrofobicidad H obtenido mediante la expresión siguiente a partir de un monómero para formar una resina de intercambio iónico en la membrana de intercambio iónico y el material fijo a la resina es 1,6 o superior, en el que el monómero iónico incluye un grupo de ácido sulfónico o una sal del mismo.

25 Índice de hidrofobicidad $H = \sum \{(\log P \text{ de cada componente}) \times (\text{relación molar de cada material en la resina})\}$

en el que el log P representa el coeficiente de distribución octanol-agua que se calcula basándose en la fragmentación de Crippen como se define en la descripción y en el caso de una sal, se calcula el log P mediante la conversión a una estructura no iónica que no es la sal como se define en la descripción.

30 <2> la membrana de intercambio iónico de acuerdo con uno cualquiera de <1> a <3>, en la que el monómero iónico incluye un grupo acrilamida como el grupo funcional polimerizable.

<3> la membrana de intercambio iónico de acuerdo con <1>, en la que el monómero iónico incluye una estructura de estireno como el grupo funcional polimerizable.

<4> La membrana de intercambio iónico de acuerdo con uno cualquiera de <1> a <3> obtenida polimerizando ópticamente y curando el monómero iónico.

35 <5> La membrana de intercambio iónico de acuerdo con uno cualquiera de <1> a <3> obtenida polimerizando térmicamente y curando el monómero iónico.

<6> la membrana de intercambio iónico de acuerdo con uno cualquiera de <1> a <5>, obtenida polimerizando y curando una composición, en el que el contenido de humedad de la composición que incluye el monómero iónico tiene un 35 % de masa o menos.

40 <7> Un método para fabricar una membrana de intercambio iónico, usando un monómero iónico que tiene al menos dos o más grupos funcionales polimerizables, que comprende: polimerizar y curar un monómero para formar una resina de intercambio iónico en la membrana de intercambio iónico y un material fijado a la resina de tal manera que el índice de hidrofobicidad H obtenido mediante la expresión siguiente es 1,6 o superior, en el que el monómero iónico incluye un grupo de ácido sulfónico o una sal del mismo.

45 Índice de hidrofobicidad $H = \sum \{(\log P \text{ de cada componente}) \times (\text{relación molar de cada material en la resina})\}$

en el que el log P representa el coeficiente de distribución octanol-agua que se calcula basándose en la fragmentación de Crippen como se define en la descripción y en el caso de una sal, se calcula el log P mediante la conversión a una estructura no iónica que no es la sal como se define en la descripción.

50 <8> El método para fabricar una membrana de intercambio iónico de acuerdo con <7>, que comprende: polimerizar y curar ópticamente el monómero iónico.

<9> El método para fabricar una membrana de intercambio iónico de acuerdo con <7>, que comprende: polimerizar y curar térmicamente el monómero iónico.

55 <10> El método para fabricar una membrana de intercambio iónico de acuerdo con uno cualquiera de <7> a <9>, que comprende: polimerizar y curar una composición, en el que el contenido de humedad de la composición que incluye el monómero iónico tiene un 35 % de masa o menos.

60 En la presente memoria descriptiva, la expresión "hasta" se usa para tener un significado de incluir valores numéricos indicados antes y después de la expresión "hasta" como un límite inferior y un límite superior.

65 Salvo que se describa de otra forma, en las fórmulas generales respectivas, en el caso en que haya grupos diversos representados por los mismos números de referencia, los grupos pueden ser idénticos o diferentes entre sí. En el caso que existan repeticiones diversas de estructuras parciales, las repeticiones pueden ser repeticiones idénticas o una mezcla de diferentes repeticiones en el intervalo definido.

Salvo que se describa de otra forma, los grupos respectivos pueden tener sustituyentes, y los ejemplos de sustituyentes incluyen el grupo α sustituyente descrito a continuación. Esto es también lo mismo para los compuestos para los cuales la sustitución o la no sustitución no está especificada.

- 5 Salvo que se describa de otra manera, un isómero geométrico que es una forma de sustitución de un doble enlace en las fórmulas generales respectivas puede ser un isómero E p un isómero Z, o una mezcla de los mismos, incluso si se describe un lado del isómero, para la conveniencia de la indicación.

10 De acuerdo con la invención, la expresión "acrilo" incluye un grupo en que no solo está sustituido un grupo metilo, sino que también está sustituido un grupo en una posición α en un grupo acilo tal como acilo o metacilo, y se usa como una expresión que se refiere en su conjunto a los ácidos de los mismos, sales de los mismos, ésteres de los mismos o amidas de los mismos. Es decir, la expresión "acrilo" incluye ésteres de ácido acrílico, amidas, o ácidos acrílicos o las sales de los mismos, ésteres de ácido acrílicos sustituidos con α -alquilo, amidas, ácidos acrílicos sustituidos con α -alquilo, o las sales de los mismos, o ambos.

15 De acuerdo con la invención, es posible proporcionar una membrana de intercambio iónico que tenga un valor de un producto de resistencia eléctrica y permeabilidad al agua baja con respecto a una membrana de intercambio iónico que tiene una densidad de carga alta, una alta capacidad de intercambio iónico, y una alta densidad de reticulación y un método para fabricar la misma.

20 **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es un diagrama que ilustra esquemáticamente un canal de flujo de un dispositivo para medir la permeabilidad al agua de una membrana.

25 **Descripción de las realizaciones preferidas**

"Membrana de intercambio iónico"

30 La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la invención es una membrana de intercambio iónico que se puede obtener usando un monómero iónico que incluye un grupo de ácido sulfónico o una sal del mismo y que tiene al menos dos o más grupos funcionales polimerizables, es decir, un agente de reticulación que tiene grupos iónicos, y una resina de intercambio iónico en una membrana de intercambio iónico tiene un índice de hidrofobicidad específico.

35 <Índice de hidrofobicidad>

El índice de hidrofobicidad de acuerdo con la invención es un índice de hidrofobicidad H que se obtiene mediante la expresión siguiente a partir de un monómero para formar una resina de intercambio de iones y un material fijo a la resina y el valor del mismo es 1,6 o superior.

40
$$\text{Índice de hidrofobicidad } H = \sum \{ (K \log P \text{ de cada componente}) \times (\text{relación molar de cada material en la resina}) \}$$

45 Aquí, el monómero formador de la resina de intercambio iónico se refiere a una unidad formadora de un polímero de la resina de intercambio iónico o un monómero de materia bruta de la unidad de repetición, y el material fijo a la resina se refiere a un material que está unido a cualquier porción en el polímero de la resina mediante un enlace covalente o que no se descarga incluso si la resina obtenida se lava con agua neutra, ácida o alcalina.

50 El material que no se fija la resina es una composición que incluye un monómero iónico, un disolvente que se incluye o que se puede incluir en el líquido de revestimiento (por ejemplo, agua y un disolvente orgánico), la sal inorgánicas o especies iónicas inorgánicas. los ejemplos de las mismas también incluyen especies iónicas orgánicas o sales orgánicas solubles en agua que no están unidas al polímero mediante el enlace covalente en la reacción de polimerización y curación.

55 Mientras tanto, los ejemplos del material fijo a la resina incluyen no solo un monómero que tiene un grupo polimerizable sino también un iniciador de la polimerización y un inhibidor de la polimerización. En el iniciador de la polimerización, se generan especies radicales en el momento de la reacción de polimerización y curación y se pueden unir parcialmente al polímero, y el inhibidor de la polimerización tiene la misma posibilidad. Por tanto, la invención incluye el iniciador de la polimerización y el inhibidor de la polimerización.

60 como indica la expresión anteriormente, el índice de hidrofobicidad H se obtiene multiplicando el log P y la relación molar de cada componente en la resina y cada material y calculando la suma de los mismos.

65 Aquí, el log P es un coeficiente de distribución del octanol-agua, y se usó en la evaluación de la hidrofobicidad y la hidrofiliidad. Como método de medición específico, el log P puede ser medido usando un método en matraz de agitación divulgado en la norma Z 7260-107 (2000) del Japanese Industrial Standard (JIS). El coeficiente de distribución del octanol-agua (log P) puede estimarse calculando el método químico o un método empírico, en lugar

del método de medición anterior. Como método de cálculo, se usan preferentemente un método de fragmentación de Crippen [J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987)], un método de fragmentación de Viswanadhan [J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163 (1989)], un método de fragmentación de Broto [Eur. J. Med. Chem. -Chim. Theor., 19, 71 (1984)], y similares, pero es más preferible un método de fragmentación de Crippen [J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987)].

5 En el caso donde el log P del compuesto diana varía de acuerdo con el método de medición o el método de cálculo, es preferible determinar si el compuesto está el intervalo de la invención mediante el método de fragmentación de Crippen, que es el método de cálculo.

10 El valor del log P aplicado a la invención emplea el valor obtenido llevando a cabo el cálculo basado en la fragmentación de Crippen: J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987) vinculado a Chem Draw Pro ver. 12.0 fabricado por PerkinElmer Inc., que puede llevar a cabo el cálculo mediante una entrada de una fórmula estructural del compuesto.

15 Sin embargo, el log P basado en la fragmentación de Crippen no se puede calcular a partir de la estructura de la sal. Por tanto, el cálculo se realiza con un compuesto en que la porción de sal se convierte en una estructura no iónica que no es sal. De acuerdo con la invención, tal como se describe más adelante, la hidrofobicidad es importante en la estructura diferente de la porción iónica. Se considera que el agua existente, próxima a la estructura, diferente de la porción iónica tal como una sal proporciona gran influencia sobre la compatibilidad entre la permeabilidad del agua y la resistencia eléctrica de la membrana en la membrana de intercambio iónico. Por tanto, de acuerdo con el cálculo

20 siguiente, se considera que es posible obtener un valor más favorable como un valor que indica hidrofobicidad e hidrofobicidad que proporciona influencia sobre la compatibilidad entre la permeabilidad al agua y la resistencia eléctrica de la membrana en la membrana de intercambio iónico.

(Conversión de la estructura del compuesto que tiene un grupo iónico proveniente de una sal)

25 El método para convertir la porción de la sal en una estructura no iónica que no es una sal se realiza en dos métodos a continuación.

(a) El contraión está sustituido con un átomo de hidrógeno

30 En el caso de una sal inorgánica tal como $-\text{SO}_3\text{Na}$ y $-\text{CO}_2\text{K}$, la sal inorgánica está sustituida con $-\text{SO}_3\text{H}$ o $-\text{CO}_2\text{H}$. De la misma manera, en el caso de la sal orgánica, por ejemplo, en $-\text{SO}_3^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$, solo se calcula $-\text{SO}_3\text{H}$.

(b) En el caso de tener un grupo amonio cuaternario en el monómero que tiene un grupo funcional polimerizable, se retira un sustituyente que tiene el menor peso molecular que está unido a un átomo de nitrógeno.

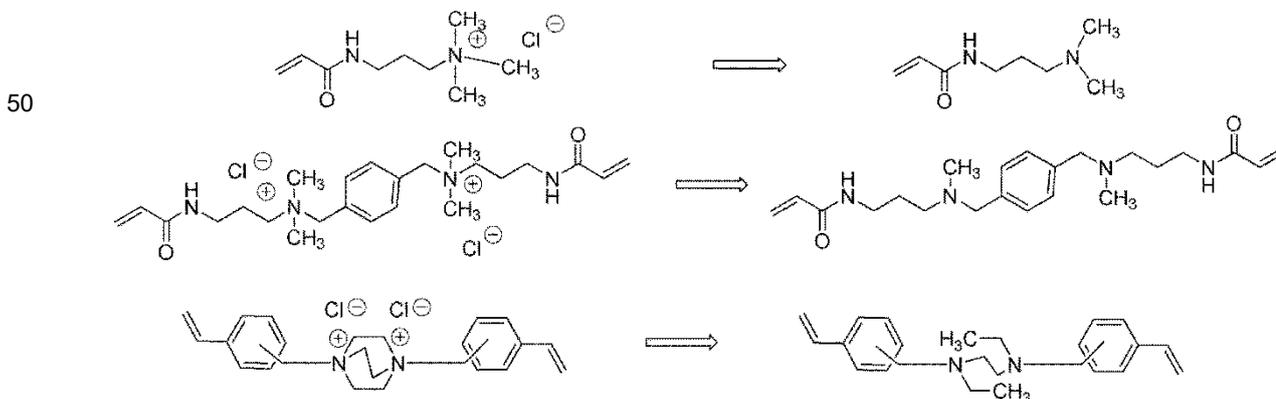
35 En este caso, la condición es que, en el caso donde permanezca una porción formadora de una cadena principal del polímero y se elimine un sustituyente de un átomo de nitrógeno en el estado en que se forma el polímero, la cadena principal del polímero no se corta.

40 Es decir, por consiguiente, se obtiene un compuesto de amina terciaria eliminando el sustituyente que está unido al nitrógeno, de tal manera que la disminución del peso molecular del monómero se vuelve mínima.

Sin embargo, en el caso donde se forma una estructura de tipo anillo tal como piridinio, el propio sustituyente no se elimina, se corta un enlace y se aplica un átomo de hidrógeno en una porción requerida mediante el corte.

45 Aquí, en el caso donde se considera la conversión de la estructura para llevarla a cabo en momentos diversos, se emplea un valor en que el valor del cálculo continuado del log P se vuelve el mínimo.

se presentan a continuación los ejemplos específicos de conversión de la estructura.





En el cálculo del índice de hidrofobicidad H anterior, la relación molar de cada material en la resina se calcula como una estructura monomérica usada para formar el polímero y la estructura de un compuesto añadido a la propia composición (composición formadora de la membrana de intercambio iónico) incluyendo el monómero iónico, si el compuesto no es una unidad de repetición de un polímero tal como un iniciador de la polimerización o un inhibidor de la polimerización.

en el caso donde la membrana de intercambio iónico está hidrofobizada, la permeabilidad del agua disminuye de acuerdo con la disminución de la cantidad de humedad de la membrana, y también la resistencia eléctrica de la membrana aumenta. La relación de equilibrios entre la permeabilidad del agua y la resistencia eléctrica de la membrana no se puede romper. Se considera que el aumento de la resistencia eléctrica de la membrana está producida por la reducción del número de rutas a través de las cuales los iones pueden permear, debido a la disminución de la cantidad de humedad de la membrana, ya que los iones permeantes permean la membrana en un estado de hidratación. Aquí, si se considera un área en la que existe agua en la membrana de intercambio iónico, el área puede dividirse en una porción del borde del grupo funcional iónico y una porción neutra para formar una cadena principal o una cadena secundaria de los otros polímeros. Si se consideran que el agua existente en estas áreas y la influencia en la permeabilidad del agua y la resistencia eléctrica son comportamientos de la membrana de intercambio iónico, ya que el agua existente en ambas áreas proporciona influencia sobre la permeabilidad del agua. Sin embargo, debido a que los iones permean el área anterior, el agua existente en el área anterior proporciona influencia sobre la resistencia eléctrica, pero el agua existente en el área anterior proporciona menos influencia. La hidrofobización de acuerdo con la invención es un método para disminuir la cantidad de agua existente en la última área diseñando la membrana mediante cálculo de la estructura excluyendo el grupo funcional iónico. De acuerdo con este método, el equilibrio entre la permeabilidad del agua y la resistencia eléctrica puede romperse.

El índice de hidrofobicidad H es 1,6 o superior, pero preferentemente 1,6 a 6,0, más preferentemente 1,6 a 5,6, incluso de forma más preferente 1,65 a 5,6, y de forma particularmente preferente 1,7 a 5,6.

El índice de hidrofobicidad H puede estar en el intervalo descrito anteriormente, de acuerdo con el tipo de la estructura monomérica usada, una relación de combinación de un monómero que tiene un grupo funcional polimerizable y un monómero que tiene dos o más grupos funcionales polimerizables, que es un agente de reticulación, y los tipos de iniciadores de la polimerización y un inhibidor de la polimerización.

<Agente de reticulación>

El agente de reticulación es un monómero que tiene al menos dos o más grupos funcionales polimerizables. Aquí, el grupo funcional polimerizable es un grupo funcional en una porción en la que se lleva a cabo la reacción de polimerización. La reacción de polimerización puede ser mediante cualquier método tal como la polimerización por luz o calor, la polimerización puede ser radicalaria o una reacción de iones, polimerización mediante adición, policondensación, y condensación mediante adición. De acuerdo con la invención, son preferibles la polimerización radicalaria mediante luz o calor y la polimerización iónica, y es más preferible la polimerización radicalaria mediante luz o calor.

Los ejemplos de la polimerización de reacción a los cuales se lleva a cabo la reacción de polimerización incluyen un grupo éter cíclico activo tal como un grupo etilénicamente insaturado, un grupo epoxi, o un grupo oxetano. De acuerdo con la invención, es preferible un grupo etilénicamente insaturado.

En el grupo etilénicamente insaturado, es preferible un grupo acrilóilo tal como un éster de acrílo, éster de metacrilo, alquilamida, metacrilamida $[-C(=O)CH=CH_2, -C(=O)C(CH_3)=CH_2]$ o un grupo vinilo tal como estireno.

Incluso de forma más preferible, son preferibles un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida (en esta memoria descriptiva, estos se denominan en su conjunto como un grupo acrilamida), y un grupo vinilo que tiene una estructura de estireno.

De acuerdo con la invención, como agente de reticulación, se usa un monómero iónico que tenga al menos dos o más grupos funcionales polimerizables y grupos funcionales iónicos.

Aquí, la ionicidad significa la función de disociarse en iones para formar una estructura salina, y los iones pueden ser cationes o aniones. De acuerdo con la presente invención, los iones son aniones. El grupo funcional aniónico de acuerdo con la invención es un grupo de ácido sulfónico (a partir de ahora en el presente documento, denominado también grupo sulfo) o una sal del mismo.

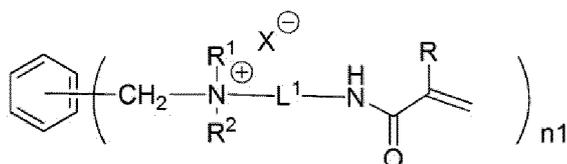
Los ejemplos del grupo funcional catiónico en el grupo funcional iónico que no está de acuerdo con la presente invención incluyen un grupo onio tal como amonio cuaternario, piridinio, y sulfonio, y es preferible un grupo que incluya amonio cuaternario. El amonio cuaternario puede tener una forma de cadena o una forma cíclica.

5 El número de grupos funcionales iónicos incluidos en el agente de reticulación usado en la invención es preferentemente 1 a 4, más preferentemente 2 a 4, incluso más preferentemente 2 o 3, y de forma particularmente preferente 2.

10 El número de grupos funcionales polimerizables incluidos en el agente de reticulación es preferentemente 2 a 4, más preferentemente 2 o 3, y de forma particularmente preferente 2.

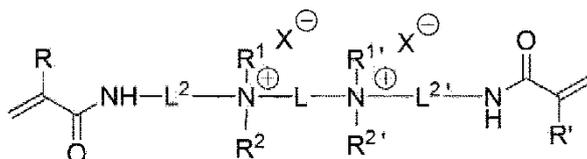
Donde el monómero iónico que tiene al menos dos o más grupos funcionales polimerizables es un monómero catiónico que no está de acuerdo con la presente invención, el monómero iónico es preferentemente un monómero expresado mediante una cualquiera de las Fórmulas generales (CCL-A) a (CCL-C) siguientes.

15



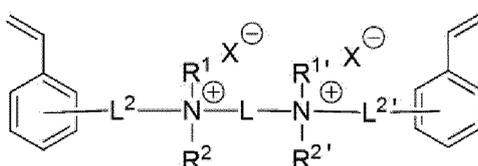
Fórmula General (CCL-A)

20



Fórmula General (CCL-B)

25



Fórmula General (CCL-C)

30 En las Fórmulas generales (CCL-A) a (CCL-C), cada uno de R y R' representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y cada uno de R¹, R^{1'}, R², y R^{2'} representan independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo. Cada uno de L, L¹, L², y L^{2'} representa independientemente un grupo alquileo, un grupo arileno, o un grupo de unión bivalente obtenido combinando estos. Aquí, al menos dos de R¹, R^{1'}, R², y R^{2'} pueden unirse entre sí para formar un anillo, junto con L. X representa contraión. n1 representa un número entero de 2 a 6.

35 Estos grupos pueden sustituirse adicionalmente con un sustituyente, y los ejemplos del sustituyente incluyen el grupo sustituyente α descrito a continuación.

40 El número del grupo alquilo en R y R' is preferentemente 1 a 3, más preferentemente 1 o 2, e incluso más preferentemente 1. Los ejemplos del grupo alquilo incluyen metilo, etilo, propilo, e isopropilo, y es preferible un grupo metilo.

R y R' son preferentemente átomos de hidrógeno.

45 el número de átomos de carbono del grupo alquilo en R¹, R^{1'}, R², y R^{2'} es preferentemente 1 a 3, más preferentemente 1 o 2, e incluso más preferentemente 1. Los ejemplos del grupo alquilo incluyen metilo, etilo, propilo, e isopropilo, y es preferible un grupo metilo.

El número de átomos de carbono del grupo arilo en R¹, R^{1'}, R², y R^{2'} is preferentemente 6 a 10, más preferentemente 6 u 8, e incluso más preferentemente 6. Los ejemplos del grupo arilo incluyen grupos fenilo y naftilo, y es preferible un grupo fenilo.

Un anillo formado por la unión de al menos dos de R¹, R^{1'}, R², y R^{2'} junto con L es preferentemente un anillo de 5 miembros o 6 miembros, y puede ser un anillo policíclico reticulado.

5 Los ejemplos de este anillo incluyen un anillo de piperazina, y un anillo de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano.

El número de átomos de carbono del grupo alquileo en L, L¹, L², y L^{2'} es preferentemente 1 a 10 y más preferentemente 1 a 6. El número de átomos de carbono del grupo alquileo en L¹, L², y L^{2'} es preferentemente además 1 a 4 y de forma particularmente preferente 1 a 3.

10 El número de átomos de carbono del grupo arileno en L, L¹, L², y L^{2'} es preferentemente 6 a 10 y más preferentemente 6 a 8. El grupo arileno incluye fenileno y naftileno y es preferible fenileno.

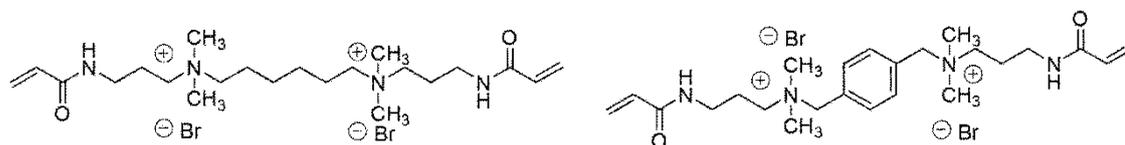
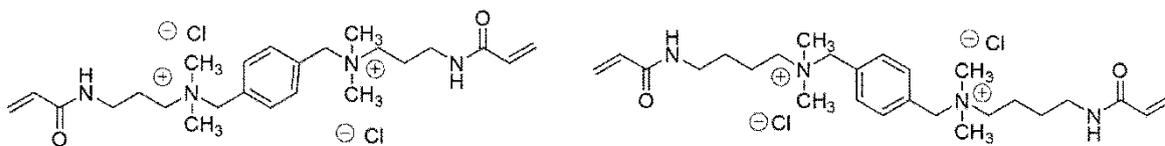
15 Los ejemplos del grupo obtenido combinando un grupo alquileo y un grupo arileno incluyen un grupo alquileo-arileno y un grupo alquileo-arileno-alquileo.

L, L¹, L², y L^{2'} son preferentemente grupos alquileo.

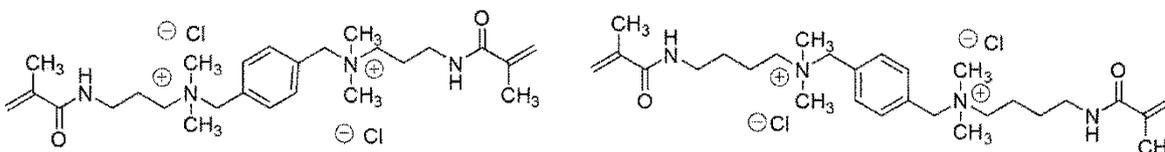
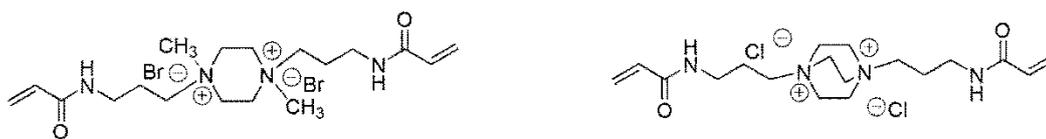
20 Los ejemplos del contraanión en X incluyen un ion halógeno, y un ion de ácido sulfónico orgánico o inorgánico. Entre estos, es preferible un ion halógeno, y son preferibles un ion cloro y un ion bromo.

n1 representa un número entero de 2 a 6, preferentemente 2 o 3, y más preferentemente 2.

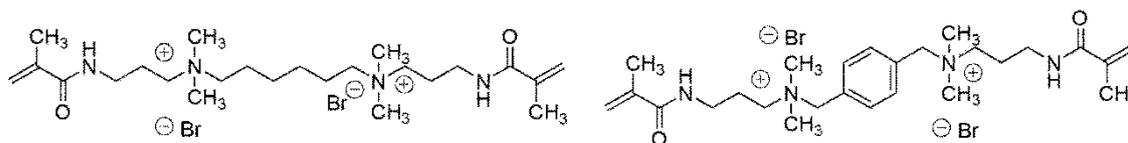
25 se proporcionan a continuación los ejemplos específicos del monómero expresado por una cualquiera de las Fórmulas generales (CCL-A) a (CCL-C).

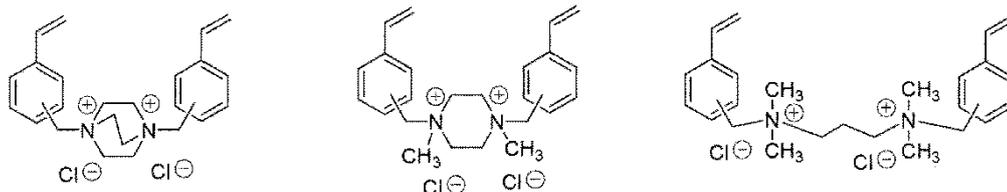


30

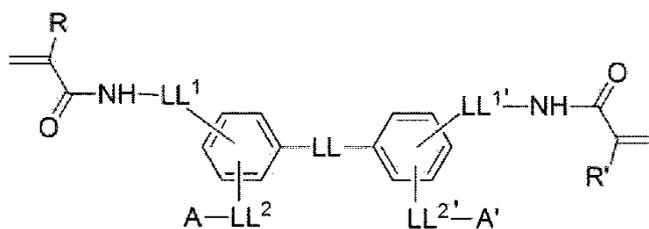


35



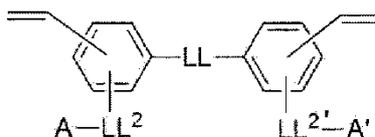


5 El monómero iónico que tiene al menos dos grupos funcionales polimerizables de acuerdo con la invención que es un monómero aniónico, preferentemente un monómero expresados por una cualquiera de las Fórmulas generales (ACL-A) a (ACL-C) siguientes.

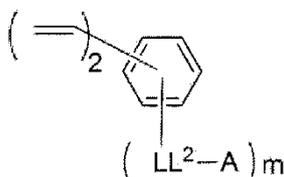


Fórmula General (ACL-A)

10



Fórmula General (ACL-B)



Fórmula General (ACL-C)

15

20 En las Fórmulas generales (ACL-A) a (ACL-C), cada uno de R y R' representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, LL representa un enlace simple o un grupo de unión bivalente. Cada uno de LL¹, LL^{1'}, LL², y LL^{2'} representa independientemente un enlace simple o un grupo de unión bivalente, y cada uno de A y A' representa independientemente un grupo sulfo o las sales del mismo. m representa 1 o 2.

25 Estos grupos pueden sustituirse adicionalmente con sustituyentes, y los ejemplos del sustituyente incluyen el grupo sustituyente α descrito a continuación.

R y R' tienen el mismo significado que R y R' en las Fórmulas generales (CCL-A) a (CCL-C), y, de forma preferible, los intervalos de los mismos son también iguales.

30 La sal del grupo sulfo en A y A' es preferentemente una sal de metal alcalino, más preferentemente una sal de sodio o sal de potasio, e incluso más preferentemente, una sal de sodio.

m es preferentemente 1.

35 El grupo de unión bivalente en LL es preferentemente un grupo alquilenos, un grupo alquenileno, un grupo alquinileno, o un grupo arileno, y más preferentemente un grupo alquilenos o un grupo alquinileno.

LL es preferentemente un enlace simple, un grupo alquilenos, o un grupo alquinileno y más preferentemente un enlace simple, metileno, etileno, etinileno, -CH(CH₃)- y -C(CH₃)₂-.

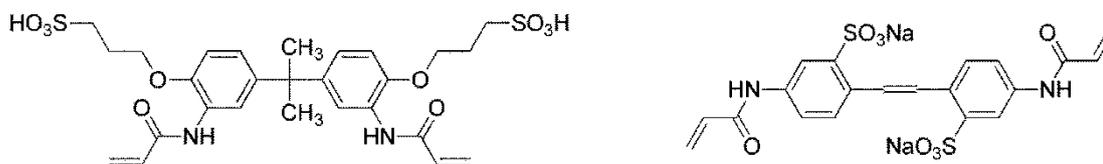
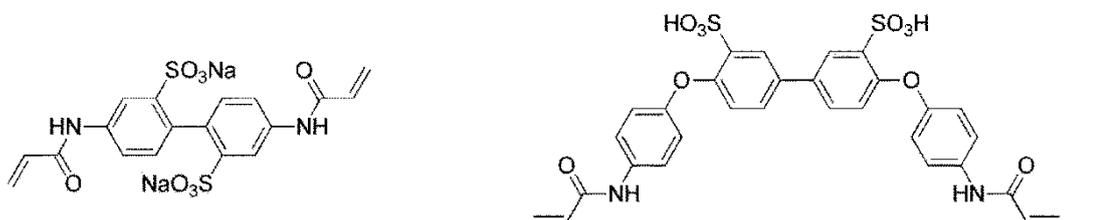
40

Los grupos de enlace bivalentes en LL¹, LL^{1'}, LL², y LL^{2'} son preferentemente un grupo alquileo, un grupo arileno, o un grupo -O-alquileo o un grupo -O-arileno en el que un átomo de un enlace en al menos un anillo de benceno lateral es un átomo de oxígeno.

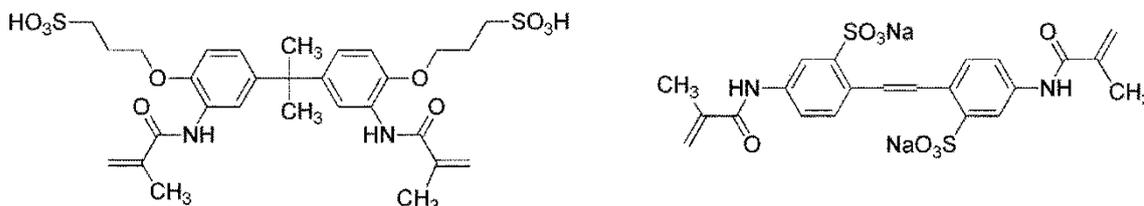
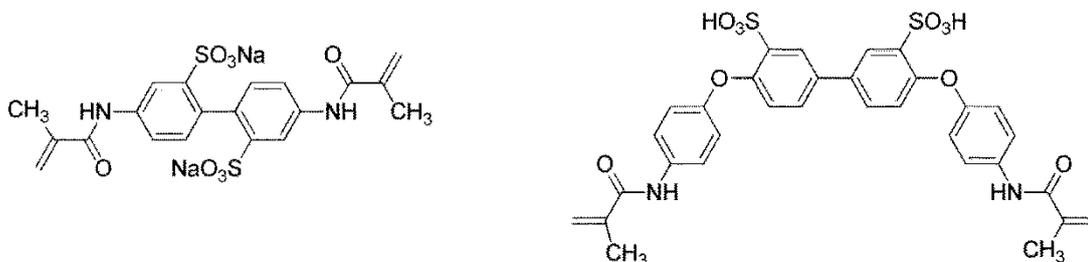
5 LL¹, LL^{1'}, LL², y LL^{2'} son preferentemente un enlace simple, un grupo alquileo, un grupo arileno, o un grupo -O-alquileo o un grupo -O-arileno en el que un átomo de un enlace en al menos un anillo de benceno lateral es un átomo de oxígeno.

10 Aquí, el número de átomos de carbono del grupo alquileo es preferentemente 2 a 4, y el número de átomos de carbono del grupo arileno es preferentemente 6 a 12. Los números de átomos de carbono del grupo alquileo y del grupo arileno en el grupo -O-alquileo o el grupo -O-arileno son preferentemente los mismos números de átomos de carbono de las sustancias individuales del grupo alquileo y el grupo arileno.

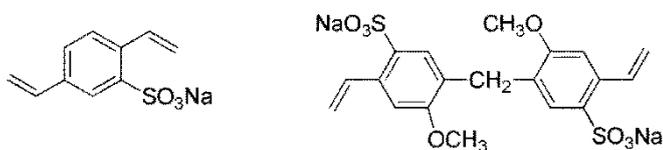
15 Se proporcionan a continuación los ejemplos específicos expresados mediante una cualquiera de las Fórmulas generales expresadas por una cualquiera de las Fórmulas generales (ACL-A) a (ACL-C), pero la invención no se limita a los mismos.



20



25



Aquí, se describe a continuación el grupo sustituyente α .

El grupo sustituyente α es un grupo de sustituyentes que consiste en los siguientes sustituyentes.

(Grupo sustituyente α)

5 Los ejemplos del grupo sustituyente α pueden incluir un grupo alquilo (un grupo alquilo que tenga preferentemente 1 a 30 átomos de carbono, que tenga más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y que tenga de forma particularmente preferente 1 a 10 átomos de carbono, y los ejemplos de los mismo incluyen metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-decilo y n-hexadecilo), un grupo cicloalquilo (un grupo cicloalquilo que tenga preferentemente de 3 a 30 átomos de carbono, que tenga más preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono, y que
10 tenga de forma particularmente preferente de 3 a 10 átomos de carbono, y los ejemplos de los mismos incluyen ciclopropilo, ciclopentilo y ciclohexilo, un grupo alqueno (un grupo alqueno que tiene preferentemente de 2 a 30 átomos de carbono, que tenga más preferentemente que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente de 2 a 10 átomos de carbono, y los ejemplos de los mismos incluyen vinilo, alilo, 2-butenilo y 3-pentenilo), un grupo alquino (un grupo alquino que tiene preferentemente de 2 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono, y que tenga de forma particularmente preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, y los ejemplos de los mismos incluyen propargilo y 3-pentinilo), un grupo arilo (un grupo arilo que tiene preferentemente de 6 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 6 a 20 átomos de carbono, que tiene de forma particularmente preferente 6 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos de los mismos incluyen fenilo, p-metilfenilo, naftilo y antrano), un grupo amino (un grupo amino incluye un grupo amino, un grupo alquilamino, y un
20 grupo arilamino, el grupo amino es un grupo amino que tiene preferentemente 0 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 0 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente 0 a 10 átomos de carbono, y los ejemplos de los mismos incluyen amino, metilamino, dimetilamino, dietilamino, dibencilamino, difenilamino y ditolilamino), un grupo alcoxi (un grupo alcoxi que tiene preferentemente de 1 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, que tiene de forma particularmente preferente 1 a 10 átomos de carbono, y los ejemplos de los mismos incluyen metoxi, etoxi, butoxi y 2-etilhexiloxi), un grupo ariloxi (un
25 grupo ariloxi que tiene preferentemente de 6 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 6 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente 6 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos de los mismos incluyen feniloxi, 1-naftiloxi, y 2-naftiloxi), y un grupo oxo en el heteroanillo (un grupo oxo en el heteroanillo que tiene preferentemente de 2 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 2 a 20 átomos de carbono, que tiene
30 de forma particularmente preferente de 2 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos de los mismos incluyen piridiloxi, piradiloxi, y pirimidiloxi, y quinoliloxi).

Los ejemplos del grupo sustituyente α pueden incluir un grupo acilo (un grupo acilo que tiene preferentemente 1 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente
35 preferente 1 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos de los mismos incluyen acetilo, benzoilo, formilo y pivaloilo), un grupo alcoxycarbonilo (un grupo alcoxycarbonilo que tiene preferentemente de 2 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 2 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente de 2 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos de los mismos incluyen metoxycarbonilo y etoxycarbonilo), un grupo ariloxycarbonilo (un grupo ariloxycarbonilo que tiene preferentemente de 7 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 7 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente 7 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos de los
40 mismos incluyen feniloxycarbonilo), un grupo aciloxi (un grupo aciloxi que tiene preferentemente de 2 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente de 2 a 10 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen acetoxi y benzoiloxi), y un grupo acilamino (un grupo acilamino que tiene preferentemente de 2 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente de 2 a 10 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo
45 incluyen acetilamino y benzoilamino).

Los ejemplos del grupo sustituyente α pueden incluir un grupo alcoxycarbonilamino (un grupo alcoxycarbonilamino que tiene preferentemente de 2 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente de 2 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen metoxycarbonilamino), un grupo ariloxycarbonilamino (un grupo ariloxycarbonilamino que tiene preferentemente de 7 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 7 a 20 átomos de carbono, que tiene de forma particularmente preferente 7 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen feniloxycarbonilamino), un grupo alquil o aril sulfonilamino (que tiene preferentemente de 1 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente 1 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen metanosulfonilamino y bencenosulfonilamino), y un grupo sulfamoilo (el grupo sulfamoilo incluye un grupo sulfamoilo, y un grupo alquil o aril sulfamoilo, el grupo sulfamoilo es un grupo sulfamoilo que tiene preferentemente 0 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente que tiene de 0 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente de 0 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen sulfamoilo, metilsulfamoilo, dimetilsulfamoilo, y fenilsulfamoilo).
60

Los ejemplos del grupo sustituyente α pueden incluir un grupo carbamoilo (el grupo carbamoilo incluye un grupo carbamoilo, un grupo alquil o aril carbamoilo, el grupo carbamoilo es un grupo carbamoilo que tiene preferentemente 1 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente 1 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen carbamoilo, metilcarbamoilo, dietilcarbamoilo y fenilcarbamoilo), un grupo alquilio (un grupo alquilio que tiene preferentemente de 1 a 30 átomos
65

de carbono, que tiene más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente 1 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen metiltio, y etiltio), un grupo ariltio (un grupo ariltio que tiene preferentemente de 6 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 6 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente 6 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen feniltio), y un grupo tio en el heteroanillo (un grupo tio en el heteroanillo que tiene preferentemente de 2 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 2 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente de 2 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen piridiltio, 2-benzoimidazoliltio, 2-benzoxazoliltio, y 2-benzotiazoliltio).

Los ejemplos del grupo sustituyente α pueden incluir un grupo alquil o aril sulfonilo (un grupo alquil o aril sulfonilo que tiene preferentemente 1 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y que tiene de forma particularmente preferente 1 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen mesilo y tosilo), un grupo alquil o aril sulfinilo (un grupo alquil o aril sulfinilo que tiene preferentemente de 1 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen metanosulfonilo, y bencenosulfonilo), un grupo ureido (un grupo ureido que tiene preferentemente de 1 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, que tiene de forma particularmente preferente 1 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen ureido, metilureido y fenilureido), un grupo amida de ácido fosfórico (un grupo amida de ácido fosfórico que tiene preferentemente de 1 a 30 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, que tiene de forma particularmente preferente de 1 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen la amida del ácido dietil fosfórico y la amida del ácido fenil fosfórico), un grupo hidroxilo, un grupo mercapto, y un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, y un átomo de yodo, y es más preferible un átomo de flúor).

Los ejemplos del grupo sustituyente α pueden incluir un grupo ciano, un grupo sulfo, un grupo carboxilo, un grupo oxo, un grupo nitro, un grupo de ácido hidroxámico, un grupo sulfino, un grupo hidrazino, un grupo imino, y un grupo del heteroanillo (un grupo del heteroanillo que tiene preferentemente 1 a 30 átomos de carbono y que tiene más preferentemente 1 a 12 átomos de carbono, como un heteroátomo constituyente del anillo, por ejemplo, son preferibles un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno, y un átomo de azufre, y los ejemplos específicos del mismo incluyen imidazolilo, piridilo, quinolilo, furilo, tienilo, piperidilo, morfolino, benzoxazolilo, benzoimidazolilo, benzotiazolilo, un grupo carbazolilo, y un grupo azepinilo), un grupo sililo (un grupo sililo que tiene preferentemente de 3 a 40 átomos de carbono, que tiene más preferentemente de 3 a 30 átomos de carbono, y de forma particularmente preferente que tiene de 3 a 24 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen trimetilsililo y trifenilsililo), y un grupo sililoxi (un grupo sililoxi que tiene preferentemente de 3 a 40 átomos de carbono, que tiene más preferentemente 3 a 30 átomos de carbono, que tiene de forma particularmente preferente de 3 a 24 átomos de carbono, y los ejemplos del mismo incluyen trimetilsililoxi y trifenilsililoxi).

Estos sustituyentes pueden sustituirse adicionalmente con uno cualquiera o más sustituyentes seleccionados entre el grupo sustituyente α anterior.

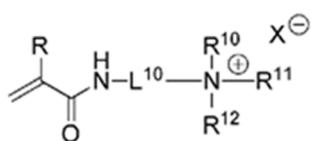
De acuerdo con la invención, cuando existen sustituyentes en una porción estructural, los sustituyentes pueden unirse entre sí para formar un anillo o se pueden condensar con una porción o toda la porción estructural para formar un anillo aromático o un anillo heterocíclico insaturado.

<Monómero monofuncional>

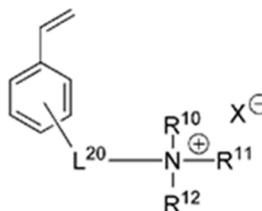
De acuerdo con la invención, además del agente de reticulación, el grupo funcional polimerizable usa preferentemente un monómero monofuncional, conjuntamente.

Como este monómero monofuncional, se puede usar cualquier monómero.

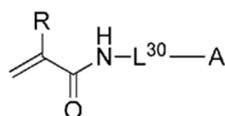
cuando el monómero monofuncional es un monómero catiónico que no está de acuerdo con la presente invención, es preferible el monómero expresado por la Fórmula general (CM-A) o (CM-B) siguiente. De acuerdo con la invención, el monómero funcional es un monómero aniónico que es preferentemente un monómero expresado por la Fórmula general (AM-A) o (AM-B) siguiente.



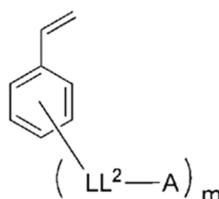
Fórmula general (CM-A)



Fórmula general (CM-B)



Fórmula general (AM-A)



Fórmula general (AM-B)

En la Fórmula general (CM-A), (CM-B), (AM-A), y (AM-B), R y X tienen los mismos significados que R y X en la Fórmula general (CCL-A) a (CCL-C), y los alcances preferibles del mismo son también iguales. LL², A, y m tienen los mismos significados que LL², A, y m en la Fórmula general (ACL-C), y los alcances preferibles del mismo son iguales.

Cada uno de R¹⁰ a R¹² representa independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo. Al menos dos de R¹⁰ a R¹² pueden unirse entre sí para formar un anillo. Cada uno de L¹⁰, L²⁰, y L³⁰ representa independientemente un grupo alquileo, un grupo arileno, o un grupo de unión bivalente obtenido combinando estos.

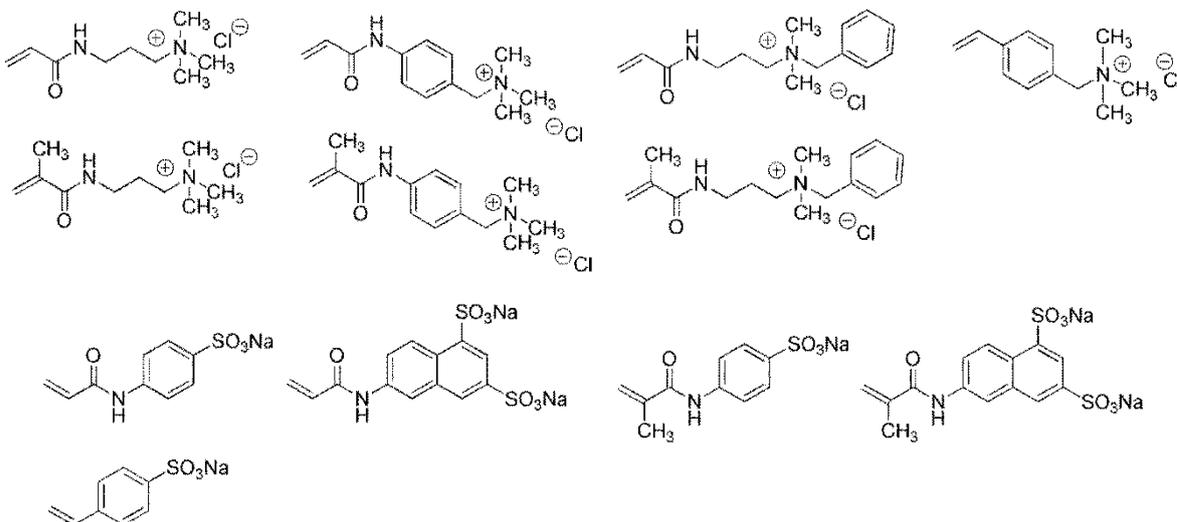
Los grupos alquilo y los grupos arilo en R¹⁰ a R¹² tienen los mismos significados que los grupos alquilo y los grupos arilo en R¹ y R² de Fórmula general (CCL-A), y los alcances de los mismos son preferentemente iguales.

Un anillo formado mediante unión de estos es preferentemente un anillo de 5 miembros o 6 miembros, y los ejemplos del mismo incluyen un anillo de piperidina, un anillo de piperazina, un anillo de morfolina, y un anillo de tiomorfolina.

El grupo alquileo, el grupo arileno, y el grupo de unión bivalente obtenido combinando estos en L¹⁰, L²⁰, y L³⁰ tienen los mismos significados que el grupo alquileo, el grupo arileno, o el grupo de unión bivalente obtenido combinando estos en L, L¹, L², y L² de Fórmula general (CCL-A) a (CCL-C), y los alcances preferibles de los mismos son iguales.

Sin embargo, L³⁰ es preferentemente naftileno, además de fenileno. En el caso donde L³⁰ tiene un sustituyente, A preferentemente tiene un sustituyente.

Los ejemplos específicos del monómero expresado por las Fórmulas generales (CM-A), (CM-B), (AM-A) o (AM-B) se proporcionan a continuación.



De acuerdo con la invención, con respecto a la cantidad de agente de reticulación y monómero monofuncional combinados, el contenido del monómero monofuncional es preferentemente 0 partes en masa a 120 partes en masa, más preferentemente 0 partes en masa a 100 partes en masa, e incluso más preferentemente 0 partes en masa a 80 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del agente de reticulación.

<Iniciador de la polimerización>

La reacción de polimerización y curación de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente en la coexistencia del iniciador de la polimerización.

Entre los iniciadores de la polimerización, de acuerdo con la invención, es preferible un iniciador de la fotopolimerización que se puede polimerizar con irradiación de radiación activa.

5 Los ejemplos del iniciador de la fotopolimerización incluyen cetonas aromáticas, un compuesto de acilfosfina, un compuesto de sal de onio aromática, óxido orgánico, un tiocompuesto, un compuesto de hexaarilbiimidazol, un compuesto de éster de cetoxima, un compuesto de borato, un compuesto de azinio, un compuesto de metaloceno, un compuesto de éster activo, los compuestos que tienen un enlace de carbono halógeno, y un compuesto de alquil amina.

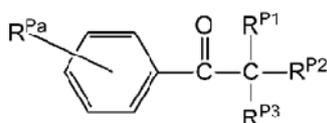
10 Preferentemente, los ejemplos del compuesto de cetona aromática, el compuesto de acilfosfina, y el tiocompuesto incluye compuestos que tienen un esqueleto de benzofenona o un esqueleto de tioantona divulgado en "RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY", páginas 77 a 117 (1993). Los ejemplos más preferibles incluyen un compuesto de α -tiobenzofenona divulgado en el documento JP1972-6416B (JP-S47-6416B), un compuesto de éter de benzoína divulgado en el documento JP1972-3981B (JP-S47-3981B), un compuesto de benzoína α -sustituida divulgado en el documento JP1972-22326B (JP-S47-22326B), un derivados de benzoína divulgado en el documento JP1972-23664B (JP-S47-23664B), el éster del ácido aroil fosfónico divulgado en el documento JP1982-30704A (JP-S57-30704A), dialcoxibenzofenona divulgada en el documento JP1985-26483B (JP-S60-26483B), éter de benzoína divulgado en los documentos JP1985-26403B (JP-S60-26403B) y JP1987-81345A (JP-S62-81345A), α -aminobenzofenona divulgada en los documentos JP1989-34242B (JP-H1-34242B), US4,318,791A, y EP0284561A1, p-di(dimetilaminobenzoi)l)enceno divulgado en el documento JP1990-211452A (JP-H2-211452A), cetona aromática tiosustituida divulgada en el documento JP1986-194062A (JP-S61-194062A), sulfuro de acilfosfina divulgado en el documento JP1990-9597B (JP-H2-9597B), acilfosfina divulgada en el documento JP1990-9596B (JP-H2-9596B), un compuesto de tioantona divulgado en el documento JP1988-61950B (JP-S63-61950B), y cumarina divulgada en el documento JP1984-42864B (JP-S59-42864B). Son también preferibles los iniciadores de la polimerización divulgados en los documentos JP2008-105379A y JP2009-114290A. Los ejemplos de los iniciadores de la polimerización divulgados en las páginas 65 a 148 de "ULTRAVIOLET LIGHT CURING SYSTEM" (emitido por General Technology Center, 1989) escrito por KATO Kiyomi.

El iniciador de la polimerización de acuerdo con la invención es preferentemente un iniciador de la polimerización soluble en agua.

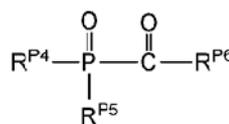
Aquí, el hecho de que el iniciador de la polimerización es soluble en agua significa que 0,1 % de masa o más del iniciador de la polimerización se disuelve en agua destilada a 25 °C.

El iniciador de la polimerización soluble en agua se disuelve más preferentemente en 1 % en masa o más o se disuelve en 3 % en masa o más en agua destilada a 25 °C.

De acuerdo con la invención, en el caso de la reacción de fotopolimerización y fotocuración, es preferible un iniciador de la polimerización fotorradicalaria, y entre estos, son preferibles los compuestos expresados por la Fórmula general (PPI-1) o (PPI-2) siguientes.



Fórmula general (PPI-1)



Fórmula general (PPI-2)

En las fórmulas generales (PPI-1) y (PPI-2), R^{P1} representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo arilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo alquiltio, un grupo ariltio, un grupo dialquilamino, o un grupo amino del heteroanillo, y cada uno de R^{P2} y R^{P3} representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo alquiltio, un grupo ariltio, un grupo dialquilamino, o un grupo amino del heteroanillo. R^{Pa} representa un átomo de hidrógeno o un sustituyente. Cada de R^{P4} y R^{P5} representa independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquiltio, un grupo ariltio, o un grupo acilo, y R^{P6} representa un grupo alquilo o un grupo arilo. Aquí, R^{P2} y R^{P3} o R^{P4} y R^{P5} pueden unirse entre sí para formar un anillo.

El número de átomos de carbono del grupo alquilo en R^{P1} a R^{P6} es preferentemente 1 a 12, más preferentemente 1 a 8, e incluso más preferentemente 1 a 4, y los ejemplos del mismo incluyen metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, 2-etilhexilo, y dodecilo.

El número de átomos de carbono del grupo alquenilo en R^{P1} a R^{P3} es preferentemente 2 a 12, más preferentemente 2 a 8, e incluso más preferentemente 2 a 4, y los ejemplos del mismo incluyen vinilo, alilo, 1-propenilo, 2-butenilo, y 2-pentenilo.

El número de átomos de carbono del grupo arilo en R^{P1} a R^{P6} es preferentemente 6 a 12 y más preferentemente 6 a 10, y los ejemplos de los mismos incluyen fenilo y naftilo.

5 El grupo arilo es preferentemente un grupo fenilo que puede tener un sustituyente.

El número de átomos de carbono del grupo alcoxi en R^{P1} a R^{P3} es preferentemente 1 a 12, más preferentemente 1 a 8, e incluso más preferentemente 1 a 4, y los ejemplos del mismo incluyen metoxi, etoxi, isopropoxi, n-butoxi, 2-etilhexiloxi, y dodeciloxi.

10 El número de átomos de carbono el grupo ariloxi en R^{P1} a R^{P3} es preferentemente de 6 a 12 y más preferentemente 6 a 10, y los ejemplos del mismo incluyen fenoxi y naftoxi.

15 El número de átomos de carbono del grupo alquiltio en R^{P1} a R^{P5} es preferentemente 1 a 12, más preferentemente 1 a 8, e incluso más preferentemente 1 a 4, y los ejemplos del mismo incluyen metiltio, etiltio, isopropiltio, n-butiltio, 2-etilhexiltio, y dodeciltio.

20 El número de átomos de carbono del grupo ariltio en R^{P1} a R^{P5} es preferentemente de 6 a 12 y más preferentemente de 6 a 10, y los ejemplos del mismo incluyen feniltio y naftiltio.

El número de átomos de carbono del grupo dialquilamino en R^{P1} a R^{P3} es preferentemente 2 a 12 y más preferentemente 2 a 10, y los ejemplos del mismo incluyen dimetilamino, etilmetilamino, dietilamino, y di-n-butilamino.

25 El número de átomos de carbono del grupo amino del heteroanillo en R^{P1} a R^{P3} es preferentemente 3 a 12, más preferentemente 4 a 8, e incluso más preferentemente 4 o 5. El heteroanillo del grupo amino del heteroanillo tiene preferentemente un anillo de 5 miembros o 6 miembros, y los ejemplos del mismo incluyen pirrolidino, piperidino, morfolino y tiomorfolino.

30 Los ejemplos del grupo acilo en R^{P4} o R^{P5} incluyen los sustituyentes descritos en el grupo sustituyente α anterior.

Cada grupo de R^{P1} a R^{P6} puede estar sustituido con un sustituyente, y los ejemplos del sustituyente incluyen los sustituyentes descritos en el grupo sustituyente α anterior.

35 entre el grupo sustituyente α , un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo arilo, un grupo amino del heteroanillo (entre estos, son preferibles, pirrolidino, piperidino, morfolino, y tiomorfolino), un grupo amino ($-NH_2$), un grupo alquilamino, un grupo dialquilamino, un grupo arilamino, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo alquiltio, un grupo ariltio, un grupo acilo, un grupo sulfuro, o las sales de los mismos, un grupo carboxilo, y/o son preferibles las sales del mismo.

40 Por ejemplo, como el grupo alquilo sustituido, son preferibles un grupo hidroxialquilo, un grupo pirrolidinoalquilo, un grupo piperidinoalquilo, un grupo morfolinoalquilo, un grupo tiomorfolinoalquilo, un grupo aminoalquilo, un grupo alquilaminoalquilo, un grupo dialquilaminoalquilo, y un grupo arilaminoalquilo.

45 Como el grupo arilo sustituido, son preferibles un grupo alquilo sustituido con arilo, un grupo hidroxilo sustituido con arilo, un grupo pirrolidino sustituido con arilo, un grupo piperidino sustituido con arilo, un grupo morfolino sustituido con arilo, un grupo tiomorfolino sustituido con arilo, un grupo amino sustituido con arilo, un grupo alquilamino sustituido con arilo, un grupo dialquilamino sustituido con arilo, y un grupo arilamino sustituido con arilo.

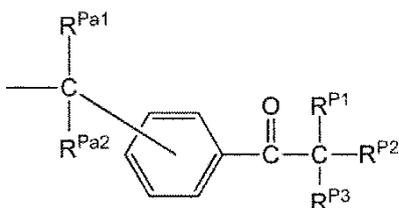
50 Como grupo alquenilo sustituido, un grupo alcoxi sustituido, un grupo ariloxi sustituido, un grupo alquiltio sustituido, un grupo ariltio sustituido, y un grupo amino del heteroanillo, los ejemplos preferibles son los mismos. Como grupo dialquilamino sustituido, es preferible un grupo dialquilamino sustituido con un grupo arilalquilo.

55 Entre estos, son preferibles, un grupo hidroxialquilo, un grupo dialquilaminoalquilo, un grupo morfolinoalquilo, un grupo hidroxialcoxi, y un grupo morfolino sustituido con arilo. R^{P1} es preferentemente un grupo hidroxilo,

un grupo pirrolidino, un grupo piperidino, un grupo morfolino, un grupo tiomorfolino, o un grupo dialquilamino, R^{P2} y R^{P3} son preferentemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, o un grupo alquiltio, y es preferible un grupo obtenido mediante la unión de R^{P2} y R^{P3} , para formar un ciclohexano.

60 R^{Pa} representa un átomo de hidrógeno o un sustituyente. Los ejemplos del sustituyente incluyen el grupo sustituyente α descrito anteriormente y el grupo amino del heteroanillo en R^{P1} a R^{P3} , y son preferibles un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo alquiltio, un grupo ariltio, un grupo dialquilamino o un grupo amino del heteroanillo.

65 Aquí, los ejemplos del sustituyente que puede estar sustituido con el sustituyente incluyen un grupo hidroxilo. Como R^{Pa} , son preferibles a continuación un grupo o grupos hidroxialcoxi.



5 Aquí, R^{P1} a R^{P3} tienen los mismos significados que R^{P1} a R^{P3} en La Fórmula general (PPI-1), y los intervalos preferibles de los mismos son iguales. Cada uno de R^{Pa1} y R^{Pa2} representa independientemente un átomo de hidrógeno o un sustituyente.

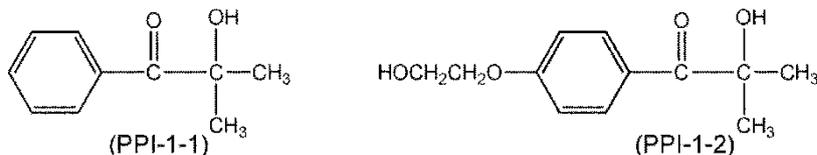
10 Los ejemplos de los sustituyentes en R^{Pa1} y R^{Pa2} incluyen el grupo sustituyente α descrito anteriormente, y es preferible un grupo alquilo, un grupo alquenoilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo alquiltio, un grupo ariltio, o un grupo dialquilamino.

Un grupo alquilo, un grupo alquenoilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo alquiltio, un grupo ariltio, y un grupo dialquilamino son grupos que correspondientes preferentemente ilustrados en R^{P2} o R^{P3} .

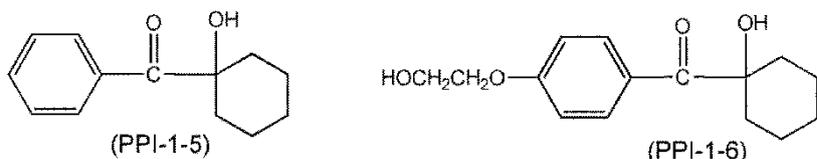
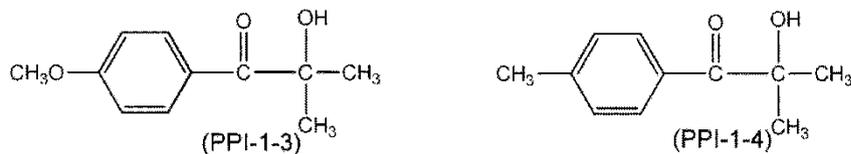
15 Un anillo formado mediante la unión de R^{P2} y R^{P3} entre sí es preferentemente un anillo de 5 miembros o 6 miembros. Entre estos, es preferible un anillo de ciclopentano o un anillo de ciclohexano.

El iniciador de la polimerización expresado por la Fórmula general (PPI-1) es más preferible que el iniciador de la polimerización expresado por la Fórmula general (PPI-2).

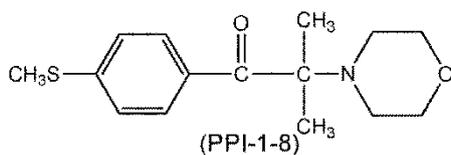
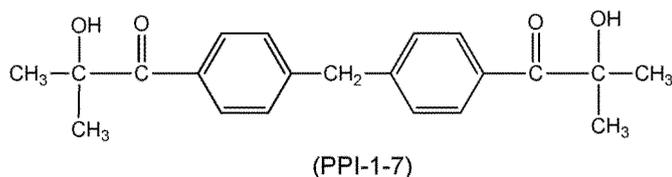
20 Se proporcionan a continuación ejemplos específicos del iniciador de la polimerización expresado por la Fórmula general (PPI-1) o (PPI-2), pero la invención no se limita a los mismos.

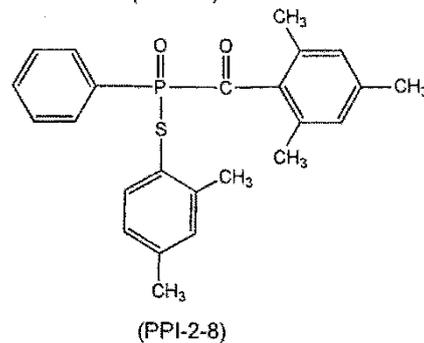
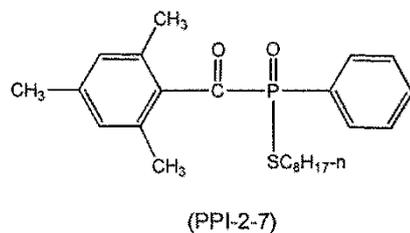
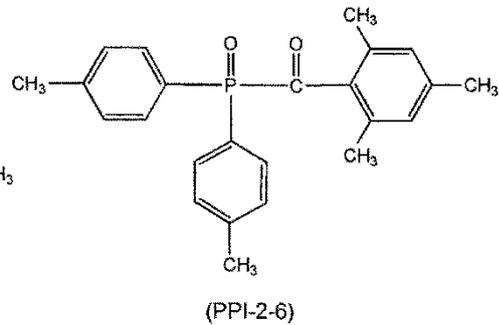
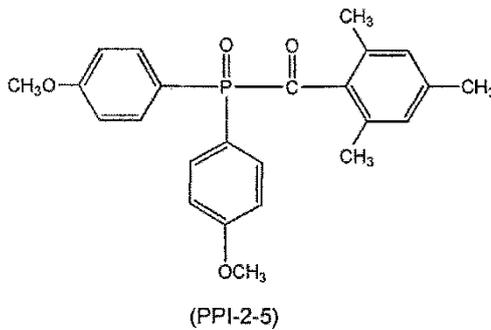
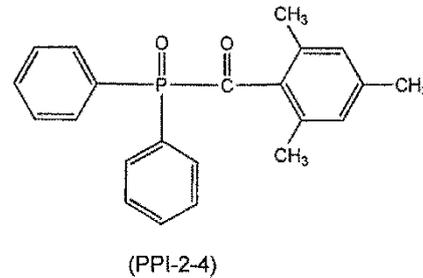
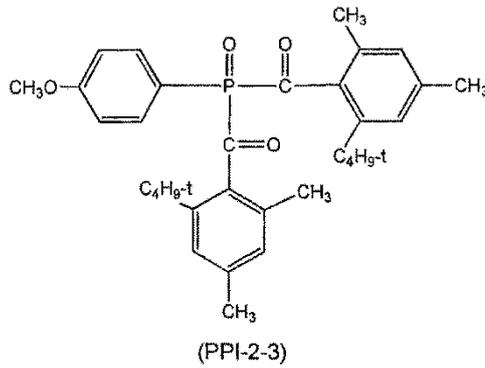
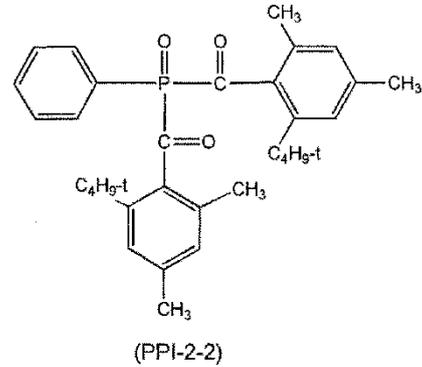
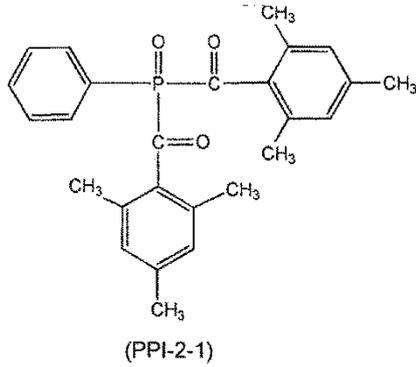
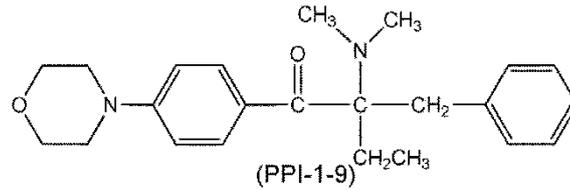


25



30



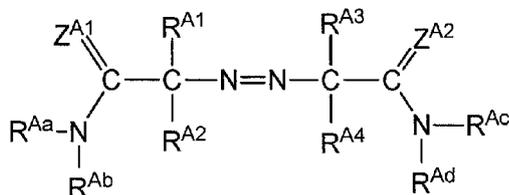


5 El iniciador de la polimerización expresado por la Fórmula general (PPI-1) o (PPI-2) se puede obtener de BASF Japón, Ltd. o similares.

10 De acuerdo con la invención, el contenido del iniciador de la polimerización expresado por la Fórmula general (PPI-1) o (PPI-2) tiene preferentemente 0,1 partes en masa a 20 partes en masa, más preferentemente 0,1 partes en masa a 10 partes en masa, y de forma particularmente preferente 0,5 partes en masa a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa que es el contenido total de sólidos de la composición formadora de la membrana de intercambio iónico.

De acuerdo con la invención, junto con el iniciador de la polimerización, se usa preferentemente un iniciador de polimerización radicalaria expresado por la Fórmula general (AZI) siguiente que genera radicales mediante calor o luz, y se usa de forma particularmente preferente en el caso donde se lleva a cabo la polimerización y la curación térmica.

5



Fórmula general (AZI)

10 En la Fórmula general (AZI), cada uno de Z^{A1} y Z^{A2} representa independientemente =O o =N- R^{Ae} . Cada uno de R^{A1} a R^{A4} representa independientemente un grupo alquilo. Cada uno de R^{Aa} a R^{Ae} representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. Al menos dos de R^{Aa} , R^{Ab} , y R^{Ae} , al menos dos de R^{Ac} , R^{Ad} , y R^{Ae} , y/o al menos dos R^{Aa} , R^{Ae} , y R^{Ad} pueden unirse entre sí para formar un anillo.

15 Los grupos alquilo en R^{A1} a R^{A4} tienen preferentemente 1 a 8 átomos de carbono y más preferentemente tienen 1 a 4 átomos de carbono, y es particularmente preferible metilo.

R^{Aa} a R^{Ad} son preferentemente átomos de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

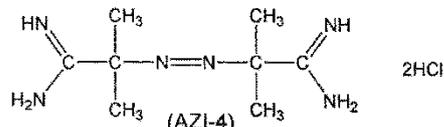
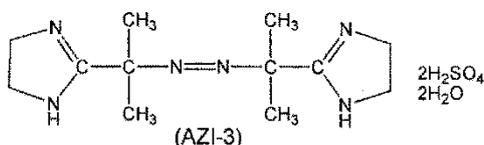
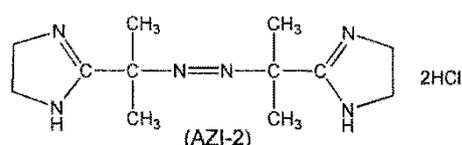
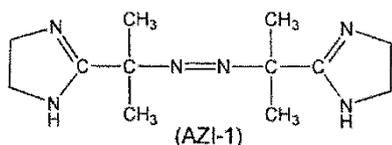
20 El anillo formado por R^{Aa} y R^{Ab} , R^{Ae} y R^{Ad} , R^{Aa} y R^{Ac} , y R^{Ab} y R^{Ad} unidos entre sí es preferentemente un anillo de 5 o 6 miembros.

El anillo formado por R^{Aa} y R^{Ae} , y R^{Ae} y R^{Ae} unidos entre sí es particularmente preferible un anillo de imidazolina, y, como el anillo formado por R^{Aa} y R^{Ab} , y R^{Ae} y R^{Ad} unidos entre sí, y son particularmente preferibles un anillo de pirrolidina, un anillo de piperidina, un anillo de piperazina, un anillo de morfolina, y un anillo de tiomorfolina.

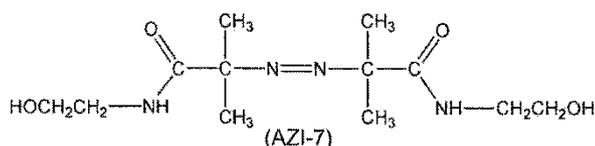
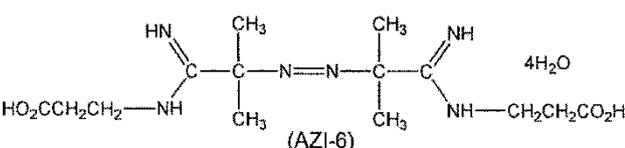
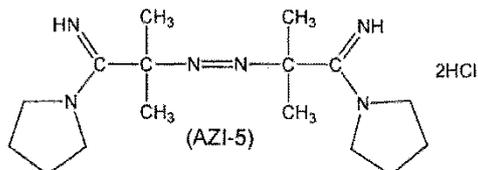
25

Z^{A1} y Z^{A2} son preferentemente =N- R^{Ae} .

30 A partir de ahora en el presente documento, se proporcionan ejemplos específicos del iniciador de la polimerización expresado por la Fórmula general (AZI), pero la invención no se limita a los mismos.



35



El iniciador de la polimerización expresado por la Fórmula general (AZI) puede obtenerse de Wako Pure Chemical Industries, Ltd., y, por ejemplo, un compuesto ilustrativo (AZI-1) está comercialmente disponible como VA-061, un compuesto ilustrativo (AZI-2) está comercialmente disponible como VA-044, un compuesto ilustrativo (AZI-3) está comercialmente disponible como VA-046B, un compuesto ilustrativo (AZI-4) está comercialmente disponible como V-50, un compuesto ilustrativo (AZI-5) está comercialmente disponible como VA-067, un compuesto ilustrativo (AZI-6) está comercialmente disponible como VA-057, y un compuesto ilustrativo (AZI-7) está comercialmente disponible como VA086 (todos son nombres de productos).

De acuerdo con la invención, el contenido del iniciador de la polimerización expresado por la Fórmula general (AZI) es preferentemente 0,1 partes en masa a 20 partes en masa, más preferentemente 0.1 partes en masa a 10 partes en masa, y de forma particularmente preferible 0.5 partes en masa a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa que es el contenido sólido total de la composición para formar una membrana de intercambio iónico.

<Inhibidores de la polimerización>

De acuerdo con la invención, el inhibidor de la polimerización se incluye en la composición curable.

Como inhibidor de la polimerización, se pueden usar inhibidores de la polimerización bien conocidos, y los ejemplos de los mismo incluyen un compuesto fenólico, un compuesto de hidroquinona, un compuesto de amina y un mercaptocompuesto.

Los ejemplos específicos del compuesto fenólico incluyen fenoles impedidos (fenol que tienen un grupo t-butilo en una posición orto y los ejemplos de los mismos normalmente incluyen 2,6-di-t-butil-4-metilfenol), y bisfenol. Los ejemplos específicos del compuesto de hidroquinona incluyen mono metil éter de hidroquinona. Los ejemplos específicos del compuesto de amina incluyen N-nitroso-N-fenilhidroxilamina, y N,N-dietilhidroxilamina.

Estos inhibidores de la polimerización pueden usarse individualmente o se pueden usar dos o más tipos de los mismos en combinación.

El contenido del inhibidor de la polimerización tiene preferentemente 0,01 partes en masa a 5 partes en masa, más preferentemente 0,01 partes en masa a 1 parte en masa, e incluso más preferentemente 0,01 partes en masa a 0,5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa que es contenido total de sólidos de la composición curable.

<Compuesto de metal alcalino>

La composición formadora de la membrana de intercambio iónico para fabricar la membrana de intercambio iónico de acuerdo con la invención puede incluir un compuesto de metal alcalino a fin de mejorar la solubilidad del monómero, particularmente, el compuesto que tiene estructura de (met)acrilamida no tiene un grupo iónico. Como compuestos de metales alcalinos, son preferibles las sales de hidróxido litio, sodio, y potasio, las sales de cloruros, las sales de nitratos y similares. Entre estos, es más preferible un compuesto de litio, y los ejemplos específicos de los mismos 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, litiotetrafluoroborato, litiohexafluorofosfato, y litiohexafluoroarseniato.

Aquí, se usa preferentemente un compuesto de metal alcalino a fin de neutralizar la composición formadora de membrana de intercambio iónico (solución de la composición formadora de membrana de intercambio iónico).

Estos compuestos de metales alcalinos pueden ser hidratos. Estos compuestos de metales alcalinos se pueden usar individualmente o dos o más tipos de los mismos se pueden usar en combinación.

La cantidad añadida en el caso donde se añade el compuesto de metal alcalino es preferentemente de 0,1 partes en masa a 20 partes en masa, más preferentemente 1 parte en masa a 20 partes en masa, e incluso más preferentemente 5 partes en masa a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa que es el contenido total de sólidos de la composición formadora de la membrana de intercambio iónico.

<Otros componentes>

Además de los componentes descritos anteriormente, la composición formadora de la membrana de intercambio iónico puede incluir un ajustador de la tensión superficial, un tensioactivo, un dispersante de alto peso molecular, un mejorador de la viscosidad, un conservante, y un agente anticraterización.

<Disolvente>

La composición formadora de intercambio iónico de acuerdo con la invención puede incluir un disolvente. El contenido del disolvente en la composición formadora de membrana de intercambio iónico tiene preferentemente 5 % en masa a 35 % en masa, más preferentemente 10 % en masa a 35 % en masa, e incluso más preferentemente 20 % en masa a 35 % en masa con respecto a 100 % en masa de la composición formadora de membrana de intercambio iónico.

Si está incluido el disolvente, la reacción de curación (polimerización) se realiza de manera uniforme y suave. En el caso donde la composición formadora de membrana de intercambio iónico se impregna en el soporte poroso, la impregnación se realiza de manera suave.

5 Como el disolvente, se usa preferentemente agua o un disolvente mixto de agua y un disolvente cuya solubilidad con agua es de 5 % en masa o superior, es preferible un disolvente que se mezcle libremente con agua. Por tanto, es preferible un disolvente seleccionado entre agua y un disolvente soluble en agua.

10 Como disolvente soluble en agua, un disolvente basado en alcohol, un disolvente basado en éter, un disolvente basado en amida, un disolvente basado en cetona, un disolvente basado en sulfóxido, un disolvente basado en sulfona, un disolvente basado en nitrilo, y un disolvente basado en fósforo orgánico que son disolventes polares apróticos y particularmente preferibles.

15 Los ejemplos del disolvente basado en alcohol incluyen metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol. Se pueden usar disolventes basados en alcohol individualmente o se pueden usar dos o más tipos de los mismos en combinación.

20 Con respecto al disolvente polar aprótico, los disolventes preferibles incluyen dimetilsulfóxido, dimetilimidazolidinona, sulfolano, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, acetonitrilo, acetona, dioxano, tetrametilurea, hexametilfosforamida, hexametilfosforotriamida, piridina, propionitrilo, butanona, ciclohexanona, tetrahydrofurano, tetrahidropirano, diacetato de etilenglicol y γ -butirolactona. Entre estos, son preferibles dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilimidazolidinona, sulforano, acetona, acetonitrilo, y tetrahydrofurano. Se pueden usar disolventes polares apróticos individualmente o se pueden usar dos o más tipos de los mismos en combinación.

25 <Soporte>

30 A fin de proporcionar la membrana de intercambio iónico que tiene fuerte resistencia mecánica, se pueden usar muchas tecnologías. Por ejemplo, es posible usar un soporte como material reforzante de la membrana, y se puede usar preferentemente un soporte poroso. Se puede formar una porción de la membrana mediante revestimiento y/o impregnando el soporte poroso con la composición formadora de membrana de intercambio iónico y polimerizando y curando esta composición.

35 Los ejemplos del soporte poroso como material reforzante incluyen tela tejida sintética, tela no tejida sintética, una película con forma de esponja, o una película que tiene agujeros finos a su través. Los ejemplos del material para formar el soporte poroso pueden incluir membranas porosas basadas en poliolefina (polietileno, polipropileno, y similares), poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilo, poliéster, poliamida, y copolímeros de los mismos; o membranas porosas basadas en polisulfona, polietersulfona, polifenileno-sulfona, polifenileno-sulfuro, poliimida, polieterimida, poliamida, poliamidaimida, poliacrilonitrilo, policarbonato, poliacrilato, acetato de celulosa, polipropileno, poli(4-metil-1-penteno), fluoruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, polihexafluoropropileno, policlorotrifluoroetileno, y los copolímeros de los mismos. Entre estos, de acuerdo con la invención, es preferible poliolefina.

45 Los soportes porosos comercialmente disponibles o los materiales de refuerzo comercialmente disponibles están, por ejemplo, comercialmente disponibles de Japan Vilene Company, Ltd., Freudenberg Filtration Technologies (material Novatexx), y Sefar AG.

50 En el caso donde se lleva a cabo la reacción de fotopolimerización y fotocuración, se requiere que el soporte poroso y el material reforzante no bloqueen el intervalo de longitud de onda de la luz de irradiación, es decir, pasa la irradiación de las longitudes de onda utilizadas en la polimerización y la curación. Sin embargo, en el caso donde se lleva a cabo la reacción de polimerización y curación térmica, no se necesita considerar esto. Es preferible que el material reforzante poroso sea un material que la composición curable que forma la membrana de intercambio iónico permee fácilmente.

55 Es preferible que el soporte poroso del material reforzante tenga hidrofiliidad. A fin de proporcionar hidrofiliidad al soporte, se pueden usar métodos generales tales como un tratamiento corona, un tratamiento con ozono, un tratamiento con sulfato, y un tratamiento con un agente de acoplamiento de silano.

60 En el caso donde se proporcione el soporte, el espesor de membrana de la membrana de intercambio iónico incluyendo el soporte es preferentemente de 30 μm a 150 μm , más preferentemente de 60 μm a 130 μm , y de forma particularmente preferente de 70 μm a 110 μm .

65 Aquí, el espesor de membrana de la membrana de intercambio iónico de acuerdo con la invención es específicamente el espesor de membrana de una membrana de polímero funcional tras dejarse durante al menos 12 horas en una solución de NaCl 0,1 M, como se presenta en los ejemplos.

"Características de la membrana de intercambio iónico"

Es preferible que la membrana de intercambio iónico de acuerdo con la invención tenga las siguientes características.

5 A fin de producir la baja resistencia eléctrica y la baja permeabilidad al agua para ser compatibles entre sí, la resina de intercambio iónico de acuerdo con la invención está preferentemente fabricada para tener baja resistencia eléctrica ER ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) de la membrana y baja permeabilidad del agua WP ($\times 10^{-5} \text{ ml/m}^2/\text{Pa/h}$). En particular, como el valor de ER \times WP que es el producto de las mismas es inferior, el valor es más preferible. El producto de las mismas es preferentemente 13,5 o menos, más preferentemente 12,0 o menos, e incluso más preferentemente 10,0 o menos.

10 Si las resinas de intercambio iónico son las mismas, es posible controlar la resistencia eléctrica de la membrana y la permeabilidad del agua a la vez que se mantiene el valor de ER \times WP controlando el espesor de la membrana o similar. Por tanto, el valor de ER \times WP es importante como un índice que indica la compatibilidad entre la baja resistencia eléctrica de la membrana y la baja permeabilidad del agua.

15 La medición y el cálculo de la resistencia eléctrica ER de la membrana y la baja permeabilidad del agua WP se puede llevar a cabo mediante los métodos de medición y cálculo de los ejemplos.

20 Debido a que se forma una reticulación tridimensional, el peso molecular promedio en masa de la membrana de intercambio iónico formadora del polímero de acuerdo con la invención es de varios cientos de miles o más y no puede medirse sustancialmente. En general, se considera que el peso molecular promedio en masa es infinito.

"Método para fabricar una membrana de intercambio iónico"

25 La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la invención se fabrica en un método para fabricar la membrana de intercambio iónico llevando a cabo la fabricación usando un monómero iónico que tiene al menos dos o más grupos funcionales polimerizables, polimerizando y curando el monómero para formar la resina de intercambio iónico y el material fijo a la resina en la membrana de intercambio iónico que es un material que tiene el índice de hidrofobicidad H calculado mediante la expresión siguiente de 1,6 o más.

30 Índice de hidrofobicidad $H = \sum \{ (K \log P \text{ de cada componente}) \times (\text{relación molar de cada material en la resina}) \}$

La polimerización y la curación pueden ser una fotopolimerización y una fotocuración o polimerizar y curarse térmicamente, o pueden ser una combinación de las mismas.

35 El líquido de revestimiento que está polimerizado y curado de la composición formadora de la membrana de intercambio iónico es preferentemente un líquido de revestimiento que tiene un contenido de humedad de 35 % en masa o menos y más preferentemente un líquido de revestimiento que tiene un contenido de humedad de más de 0 % en masa y 30 % en masa o menos.

40 Un ejemplo del método para fabricar la membrana de intercambio iónico de acuerdo con la invención se describe específicamente a continuación.

45 La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la invención se puede preparar se forma discontinua usando un soporte fijo (método discontinuo), pero la membrana se prepara de forma continua usando un soporte transferido (método continuo). El soporte puede tener una forma de rodillo que se rebobina continuamente. En el caso del método continuo, pueden llevarse a cabo de forma continua las etapas de carga del soporte sobre una cinta que se mueve continuamente, aplicando continuamente el líquido de revestimiento que es la composición formadora de la membrana de intercambio iónico, polimerizando y curando el líquido de revestimiento, y formando la membrana. Sin embargo, se puede llevar a cabo una cualquiera de la etapa de aplicación y de la etapa formadora de membrana.

50 Independientemente del soporte, la composición formadora de la membrana de intercambio iónico está incluida en el soporte poroso, y un soporte temporal (después que se ha completado la etapa de curación, la membrana se despega del soporte temporal) se puede usar hasta que se completa la reacción de polimerización y curación.

55 Este soporte temporal no está particularmente limitado, siempre que no exista necesidad de considerar la penetración del material, y el soporte temporal incluye, por ejemplo, una placa de metal tal como una película de tereftalato de polietileno (PET) o una placa de aluminio y se puede fijar para formar la membrana.

60 La polimerización y la curación se pueden llevar a cabo sin usar un soporte diferente que el soporte poroso, incluyendo la composición formadora de la membrana de intercambio iónico en el soporte poroso.

65 La composición formadora de membrana de intercambio iónico puede aplicarse o incluirse en el soporte poroso mediante diversos métodos, por ejemplo, revestimiento por cortina, revestimiento por extrusión, revestimiento con cuchilla de aire, revestimiento por deslizamiento, revestimiento con rodillo de presión, revestimiento con rodillo directo, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento por inclusión, revestimiento con rodillo de revestimiento inferior, revestimiento con varilla, o revestimiento por pulverización. Se puede llevar a cabo la aplicación de las diversas capas

en el mismo momento o de forma continua. A fin de aplicar las diversas capas en el mismo momento, revestimiento por cortina, revestimiento por deslizamiento, revestimiento con troquel de ranura, y el revestimiento por extrusión.

5 Con respecto a la fabricación de la membrana de intercambio iónico en el método continuo, la composición formadora de membrana de intercambio iónico en el soporte transferido está más preferentemente fabricada de manera continua mediante una unidad de fabricación que incluye una unidad de aplicación de una composición formadora de membrana de intercambio iónico, una fuente de irradiación para polimerizar y curar la composición formadora de membrana de intercambio iónico, una porción de recogida de membrana para recoger la membrana formada, y medios para transferir el soporte desde la unidad para aplicar la composición formadora de membrana de intercambio iónico a la fuente de irradiación y la porción de recogida de membrana.

15 En este ejemplo de fabricación, la membrana de intercambio iónico de acuerdo con la invención se fabrica mediante las etapas de (i) aplicar y/o impregnar la composición formadora de membrana de intercambio iónico para formar la membrana de acuerdo con la invención sobre el soporte (preferentemente el soporte poroso), (ii) llevar a cabo la reacción de polimerización y curación en la composición formadora de intercambio iónico mediante irradiación de radiación activa o calentamiento, y (iii) retirar la membrana del soporte, si se desea.

En la etapa (ii), se puede llevar a cabo el calentamiento junto con la irradiación de radiación activa.

20 En la etapa (i), es preferible que la composición formadora de la membrana de intercambio iónico se impregne en el soporte.

[Irradiación de radiación activa]

25 En la unidad de fabricación, se proporciona una unidad de aplicación de la composición formadora de membrana de intercambio iónico en una posición anterior de la fuente de irradiación, y la fuente de irradiación se proporciona en una posición anterior de la porción de recogida.

30 A fin de proporcionar suficiente fluidez para la aplicación con un aplicador de alta velocidad, la viscosidad de la composición formadora de membrana de intercambio iónico a 35 °C es preferentemente menor de 4.000 mPa·s, más preferentemente 1 mPa·s a 1.000 mPa·s, y lo más preferible 1 mPa·s a 500 mPa·s. en el caso de un revestimiento de perlas deslizantes, la viscosidad a 35 °C es preferentemente 1 mPa·s a 100 mPa·s.

35 En el aplicador de alta velocidad, el líquido de revestimiento que es la composición formadora de membrana de intercambio iónico puede aplicarse al soporte transferido a una velocidad de más de 15 m/min, y también puede aplicarse a una velocidad de más de 400 m/min.

40 En particular, en el caso en el que se usa el soporte para potenciar la resistencia mecánica, antes de que se aplique la composición formadora de membrana de intercambio iónico se aplica a la superficie del soporte, este soporte puede someterse a un tratamiento de descarga corona, un tratamiento de descarga incandescente, un tratamiento de llama, un tratamiento de irradiación ultravioleta, y similares, por ejemplo, a fin de mejorar la humectabilidad y la fuerza de adhesión del soporte.

45 La polimerización y la curación de la composición formadora de membrana de intercambio iónico comienza preferentemente en 60 segundos, más preferentemente en 15 segundos, de forma particularmente preferente en 5 segundos, y lo más preferente en 3 segundos, de la aplicación o impregnación de la composición formadora de membrana de intercambio iónico al soporte.

50 El tiempo de irradiación luminosa de la polimerización y la curación es preferentemente menor de 10 segundos, más preferentemente menor de 5 segundos, de forma particularmente preferente menor de 3 segundos y de forma mucho más preferente menor de 2 segundos. En el método continuo, la irradiación se realiza de forma continua, y el tiempo de reacción de polimerización y curación se determina considerando la velocidad de la composición formadora de la membrana de intercambio iónico que se mueve a través del haz de irradiación.

55 Los rayos de irradiación activa son preferentemente rayos ultravioleta. La longitud de irradiación es preferentemente una longitud de onda que se empareja con la longitud de onda de absorción de un iniciador de fotopolimerización arbitrario incluido en la composición formadora de la membrana de intercambio iónico, y los ejemplos de la misma incluyen UV-A (400 nm a 320 nm), UV-B (320 nm a 280 nm), y UV-C (280 nm a 200 nm).

60 en el caso de que la luz ultravioleta (luz UV) tenga una alta intensidad se usa en la reacción de polimerización y curación, se genera una cantidad considerable de calor, y por tanto es preferible enfriar una lámpara de la fuente luminosa y/o el soporte/membrana con el aire para el enfriamiento, a fin de evitar el sobrecalentamiento. En el caso de irradiación con una cantidad de luz considerable de luz infrarroja (luz IR) junto con los haces UV, la irradiación se realiza con luz UV usando una placa de cuarzo reflectora de IR como un filtro.

65 la fuente de luz ultravioleta es una lámpara de arco de mercurio, una lámpara de arco de carbono, una lámpara de

mercurio de presión baja, una lámpara de mercurio de presión media, una lámpara de mercurio de presión alta, una lámpara de arco de plasma de flujo de remolino, una lámpara de halogenuro metálico, una lámpara de xenón, una lámpara de wolframio, una lámpara de halógeno, un láser y un diodo emisor de luz ultravioleta. Son particularmente preferibles las lámparas emisoras de luz ultravioleta del medio o de tipo vapor de mercurio de alta presión. Además, a fin de modificar un espectro de emisión de la lámpara, puede existir un aditivo tal como un haluro metálico. Es particularmente adecuada una lámpara que tiene una emisión de luz máxima en un intervalo de 200 nm a 450 nm.

La salida de energía de la fuente de irradiación es preferentemente de 20 W/cm a 1.000 W/cm y más preferentemente de 40 W/cm a 500 W/cm. Si se puede realizar la dosis de exposición deseada, la salida de energía puede ser mayor o menor que el intervalo anterior. La curación de la membrana puede ajustarse de acuerdo con la exposición deseada. La dosis de exposición se mide mediante un radiómetro UV de alta energía (UV Power Puck™ fabricado por EIT-Instrument Markets) en el intervalo UV-A indicado en este dispositivo, y es preferentemente de 40 mJ/cm² o mayor, más preferentemente de 100 mJ/cm² a 3.000 mJ/cm², y lo más preferible de 150 mJ/cm² a 1.500 mJ/cm². Se puede seleccionar libremente el tiempo de exposición, pero es preferentemente más corto y lo más preferible de menos de 2 segundos.

En el caso cuando la velocidad de revestimiento es alta, se pueden usar diversas fuentes de luz a fin de alcanzar una dosis deseada. En este caso, las intensidades de exposición de estas diversas fuentes de luz pueden ser iguales o diferentes entre sí.

[Polimerización y curación mediante calentamiento]

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

El tiempo de calentamiento es preferentemente de 1 minuto a 72 horas, más preferentemente de 1 minuto a 24 horas, e incluso más preferentemente de 1 minuto a 4 horas.

"Uso de la membrana de intercambio iónico"

La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la invención puede usarse en electrodesionización, electrodesionización continua, electrodiálisis, y electrodiálisis inversa. La membrana de intercambio iónico puede no ser solo para uso general, sino también para uso médico, y recientemente, la membrana de intercambio iónico se ha usado también en una celda de combustible de tipo electrolito de polímero sólido.

Ejemplos

A partir de ahora en el presente documento, la invención y las realizaciones de la divulgación se describen con más detalle con referencia a los ejemplos. Salvo que se describa de otra forma, "parte(s)" y "porcentaje (%)" son en base masa.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la presente invención)

(Fabricación de una membrana de intercambio aniónico mediante una reacción de fotopolimerización y fotocuración)

1) Fabricación de una membrana de intercambio aniónico

Cada líquido de revestimiento de las composiciones formadoras de membrana de intercambio iónico en las composiciones (unidad: g) de la Tabla 1 siguiente se usó y se aplicó manualmente a una placa de aluminio a una velocidad de aproximadamente 5 m/min, utilizando una varilla de alambre de 150 µm (una varilla de acero inoxidable obtenida enrollando un alambre de 150 µm en 1 ciclo/3 cm (dirección de la longitud)), y posteriormente el líquido de revestimiento se impregnó en una fibra no tejida (fabricada por Freudenberg Group, Nombre de producto: FO-2223-10, espesor: 100 µm). El líquido de revestimiento restante se retiró usando una varilla a la que no se enrolló un alambre. La temperatura del líquido de revestimiento en el momento de la aplicación era de 50 °C. La reacción de polimerización y curación se realizó sobre el soporte impregnado de líquido de revestimiento durante un tiempo de exposición de 0,7 segundos y un tiempo de polimerización y de curación de 1,2 segundos usando una máquina de exposición a UV (fabricada por Fusion UV Systems, Nombre de producto: Light Hammer LH6, D-BULB, velocidad: 10 m/min, intensidad del 100%), y por tanto, se prepararon membranas de intercambio aniónico. Cada una de las membranas obtenidas se retiró de la placa de aluminio y se mantuvo durante al menos 12 horas en una solución de NaCl 0,1 M.

De esta manera, se fabricaron membranas de intercambio aniónico AEM1 a AEM10 que no están de acuerdo con la invención y las membranas de intercambio aniónico comparativas cAEM1 a cAEM4.

2) Evaluación de una membrana de intercambio iónico

Con respecto a las membranas de intercambio iónico obtenidas, se evaluaron los comportamientos siguientes.

(i) Índice de hidrofobicidad H

- 5 En el método descrito anteriormente, se obtuvo mediante cálculo el log P del monómero para formar la resina de intercambio iónico y el material fijo a la resina y se obtuvo el índice de hidrofobicidad H mediante la expresión siguiente.

$$\text{Índice de hidrofobicidad } H = \sum \{(\log P \text{ de cada componente}) \times (\text{relación molar de cada material en la resina})\}$$

10 (ii) Densidad de reticulación CD (mmol/g)

Se obtuvo la densidad de reticulación CD mediante el método descrito en la página 14 del documento WO2013/011272A.

15 (iii) Medición del contenido de humedad (%)

Se calculó un contenido de humedad con la expresión siguiente midiendo la masa (W_s) de la membrana incluida en una solución acuosa de NaCl 0,5 M durante 12 horas o más y la masa (W_i) de la membrana seca (membrana seca).

- 20 Dado que el contenido de humedad (%) era menor, el contenido de humedad era de forma más preferible.

$$\text{Contenido de humedad} = (W_s - W_i) / W_i \times 100\%$$

(iv) Medición de la capacidad de intercambio iónico (meq/g)

- 25 Se midió la capacidad de intercambio iónico de conformidad con los métodos divulgados en la página 194, El método experimental en la ciencia de membranas escrito por Nakagaki Masayuki está publicado por Kitami Shobo Co., Ltd. (1984) (ISBN-978-4-906126-09-5).

- 30 Sin embargo, en lugar de la masa de la membrana seca, se usó la masa de la resina de intercambio iónico (masa seca-masa de soporte).

(v)

35 Medición de la permeabilidad del agua WP ($\times 10^{-5}$ ml/m²/Pa/h)

Se midió la permeabilidad del agua de la membrana usando un dispositivo que tenía un canal de flujo 10 que se muestra en la Fig. 1. En la Fig. 1, el número de referencia 1 representa una membrana, y los números de referencia 3 y 4 representan los canales de flujo de una solución de alimentación (agua pura) y una solución de extracción (NaCl 3 M), respectivamente. Una flecha del número de referencia 2 muestra un flujo de agua separado de la solución de alimentación.

- 45 400 ml de solución de alimentación y 400 ml de solución de extracción se pusieron en contacto (área de contacto de la membrana de 18 cm²) a través de la membrana, y cada selección se dejó fluir a un caudal de 0,11 cm/s en la dirección de una flecha de un número de referencia 5 usando una bomba peristáltica. Se analizó la velocidad a la que el agua en la que la solución de alimentación permea en la solución de extracción a través de la membrana midiendo las masas de la solución de extracción y la solución de extracción en una base en tiempo real con el fin de obtener la permeabilidad del agua.

- 50 A medida que la permeabilidad del agua WP disminuye, la permeabilidad del agua WP es más preferible.

Los valores descritos en las tablas son valores obtenidos multiplicando la permeabilidad del agua WP ($\times 10^{-5}$ ml/m²/Pa/h) por 10⁵.

55 (vi) midiendo la resistencia eléctrica ER ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) de la membrana

Ambas superficies de la membrana incluidas en una solución acuosa de NaCl 0,5 M NaCl durante aproximadamente dos horas se limpiaron con un papel seco, y se apretaron en una celda de tipo cámara doble (Área de la membrana activa: 1 cm², se usó un electrodo de referencia Ag/AgCl en un electrodo (fabricado por Metrohm AG)). Ambas cámaras se rellenaron con 100 ml de la solución acuosa de NaCl en la misma concentración, se colocó en un tanque de agua termostática a 25 °C, y se dejó en reposo hasta que la celda alcanzó el equilibrio. Después de que la temperatura del líquido en la celda alcanzó exactamente 25 °C, se midió de la resistencia eléctrica r_1 usando un puente de corriente alterna (frecuencia: 1.000 Hz). A continuación, se retiró la membrana, se midió la resistencia eléctrica r_2 entre ambos electrodos solo con una solución acuosa de NaCl 0,5 M, y se calculó la resistencia eléctrica r de la membrana como $r_1 - r_2$. Esta se ajustó a la resistencia eléctrica ER de la membrana.

- 65

A medida que la resistencia eléctrica ER de la membrana es menor, la resistencia eléctrica ER era más preferible.

En las tablas, se presentan los valores como 1/ER que es un número inverso de la resistencia eléctrica ER de la membrana. A medida que la conductancia (1/ER), que es la facilidad de que el flujo de corriente sea mayor, la conductancia es más preferible.

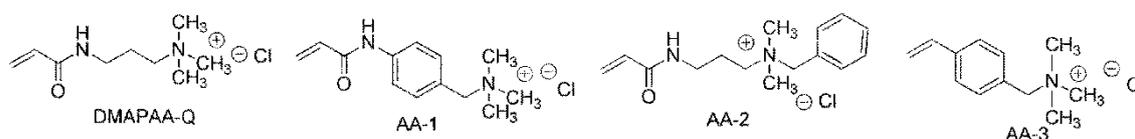
Se calculó la permeabilidad del agua WP× resistencia eléctrica ER de la membrana.

a medida que el valor de la misma es menor, el valor es más preferible.

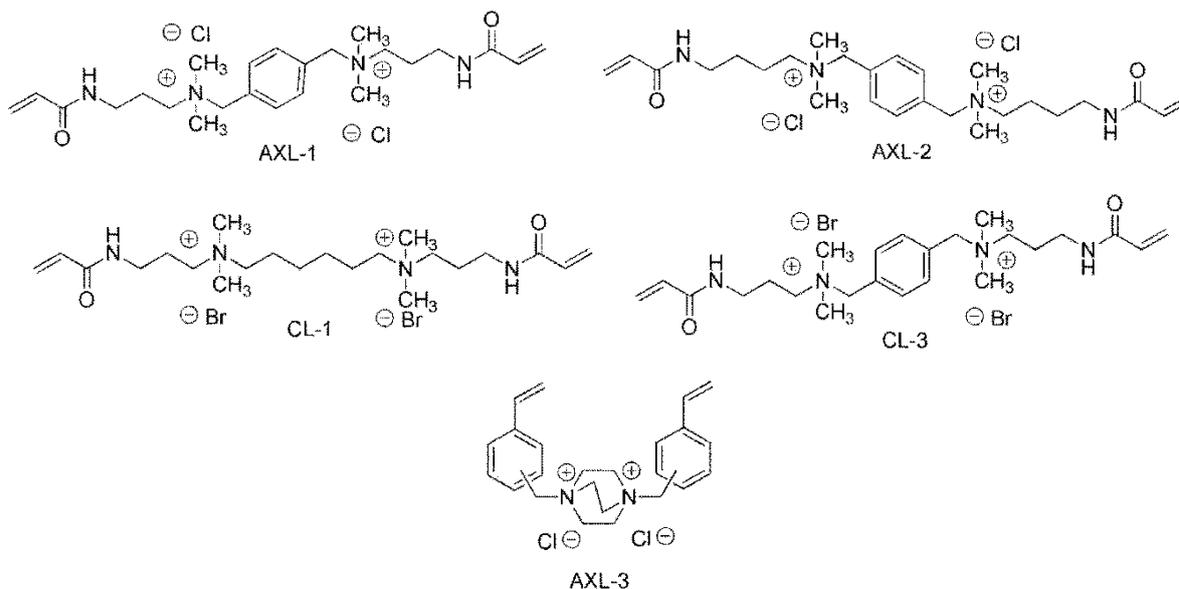
Los resultados obtenidos se resumieron y presentaron en la Tabla 1.

Los materiales presentados en la Tabla 1 son los compuestos siguientes.

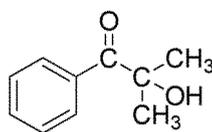
• Monómero catiónico



• Agente de reticulación catiónico

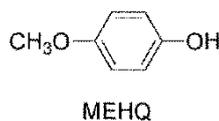


• Iniciador de la fotopolimerización



Darocur 1173

• Inhibidor de la polimerización



MEHQ

[Tabla 1]

Clasificación	Número de membrana				AEM 1	AEM 2	AEM 3	AEM 4	AEM 5	AEM 6	AEM 7	AEM 8	AEM 9	AEM 10	cAEM1	cAEM2	cAEM3	cAEM4	
	Tipo	Valencia	Punto de reticulación	M.W.															log P
Monómero catiónico	DMAPA A-Q	1	0	206,71	0,07	8	*	*	*	*	*	9,7	*	*	7,4	0	7,2	0	
	AA-1	1	0	254,76	1,57	15													
	AA-2	1	0	282,81	1,8	25													
	AA-3	1	0	211,73	2,61			10,5	30	18	35			11,6					20,3
	AXL-1	2	1	487,51	1,57			57	37,5					52,84					
Agente reticulación catiónico	AXL-2	2	1	515,56	2,47	59,5	52,5	42,5				54,74							
	CL-1	2	1	556,42	1,28										60	67,5			
	CL-3	2	1	576,41	1,57												60,4	67,5	
Disolvente	Agua					32	32	32	32	32	32	32	35	35	32,1	32	31,9	32	
Inhibidor de la polimerización	MEHQ			124,14	1,52	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	
Iniciador de la fotopolimerización	Darocur 1173			164,2	1,53	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,52	0,52	0,52	0,45	0,45	0,45	0,45	

(continuación)

	Número de membrana	AEM 1	AEM 2	AEM 3	AEM 4	AEM 5	AEM 6	AEM 7	AEM 8	AEM 9	AEM10	cAEMI	cAEM2	cAEM3	cAEM4
Partes totales en masa	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Concentración del contenido de sólidos	68,0%	68,0%	68,0%	68,0%	68,0%	68,0%	68,0%	68,0%	65,0 %	65,0 %	65,0 %	67,9 %	68,0%	68,1 %	68,0%
Índice de hidrofobicidad H	1,86	2,13	2,11	1,87	2,23	434	3,56	1,73	1,91	4,16	0,99	1,29	1,20	1,57	
Densidad de reticulación	1,70	1,50	1,21	1,72	1,13	1,74	1,15	1,63	1,67	1,63	1,85	2,12	1,78	2,03	
Contenido de humedad	42 %	40 %	44 %	46 %	49 %	48 %	55 %	36 %	41 %	43 %	59 %	55 %	49 %	46 %	
Capacidad de intercambio iónico	3,96	3,86	3,72	4,17	4,35	4,74	4,72	3,99	4,18	4,73	4,30	4,23	4,16	4,07	
Permeabilidad del agua WP	4,13	4,01	4,31	5,12	7,74	5,50	8,30	4,62	5,32	6,05	8,50	7,00	6,80	6,10	
Conductancia 1/ER	0,42	0,41	0,40	0,49	0,67	0,68	0,93	0,44	0,50	0,71	0,56	0,48	0,45	0,42	
ERxWP	9,8	9,8	10,8	10,5	11,6	8,1	8,9	10,5	10,7	8,5	15,2	14,6	15,1	14,5	

*No de acuerdo con la presente invención

Como se presenta con claridad en la Tabla 1, con respecto a todas las membranas de intercambio aniónico AEM1 a AEM10 de acuerdo con la divulgación de que los índices de hidrofobicidad H fueron de 1,6 o mayores, los productos (ER×WP), que eran la resistencia eléctrica de la membrana y la permeabilidad al agua fueron tan bajos como 8,1 a 11,6, y fueron capaces de conseguirse una baja resistencia eléctrica y una baja resistencia al agua. Por consiguiente, fue posible dar lugar a que la capacidad de intercambio iónico fuera alta y el contenido de humedad fuera bajo.

En contraste, con respecto a cAEM1 a cAEM4 en los ejemplos comparativos, cuyos índices de hidrofobicidad H fueron menores que 1,6, los productos (ER×WP) de la resistencia eléctrica de la membrana y la permeabilidad del agua fueron tan altos como 14,5 a 15,2, y no se consiguieron la resistencia eléctrica baja y la permeabilidad al agua baja.

Por ejemplo, las membranas de acuerdo con la divulgación tenían baja permeabilidad al agua, incluso si la resistencia eléctrica de la misma estaba al mismo nivel que el de las membranas en los ejemplos comparativos y tenían una resistencia eléctrica baja (la conductancia era alta), incluso si la permeabilidad al agua de la mismas estuvo en el mismo nivel que el de las membranas en los ejemplos comparativos.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la presente invención)

(Fabricación de una membrana de intercambio aniónico mediante una reacción de polimerización y curación térmica)

1) Fabricación de una membrana de intercambio aniónico

Cada líquido de revestimiento de las composiciones formadoras de membrana de intercambio iónico en las composiciones (unidad: g) de la Tabla 2 siguiente se usó se usó y se aplicó manualmente a una placa de aluminio a una velocidad de aproximadamente 5 m/min, utilizando una varilla de alambre de 150 μm (una varilla de acero inoxidable obtenida enrollando un alambre de 150 μm en 1 ciclo/3 cm (dirección de la longitud)), y posteriormente el líquido de revestimiento se impregnó en una fibra no tejida (fabricada por Freudenberg Group, Nombre de producto: FO-2223-10, espesor: 100 μm). El líquido de revestimiento restante se retiró usando una varilla a la que no se enrolló un alambre. La temperatura del líquido de revestimiento en el momento de la aplicación fue de aproximadamente 50 °C. Ambos lados del soporte se interpusieron películas de tereftalato de polietileno y se calentó a 80 °C durante 4 horas, y las membranas de intercambio aniónico se fabricaron llevando a cabo la reacción de polimerización y curación. Cada una de las membranas obtenidas se retiró de la placa de aluminio y se mantuvo durante al menos 12 horas en una solución de NaCl 0,1 M.

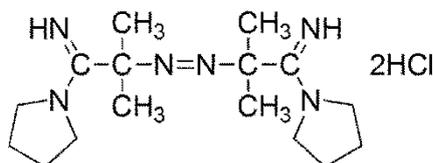
De esta manera, se fabricaron membranas de intercambio aniónico AEM11 a AEM16 que no están de acuerdo con la invención y la membrana de intercambio aniónico comparativo cAEM5.

2) Evaluación de una membrana de intercambio iónico

Con respecto a las membranas de intercambio iónico obtenidas, se llevaron a cabo las mismas evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Se recogieron los resultados obtenidos y se presentan en la Tabla 2 siguiente.

Como iniciador de la polimerización térmica, se usó uno de los compuestos siguientes.



VA-067

[Tabla 2:

Clasificación	Tipo	Valencia	Punto de reticulación	M.W.	Número de membrana		AEM11	AEM12	AEM13	AEM14	AEM15	AEM16	cAEM5
					log P								
Monómero catiónico	DMPAA-Q	1	0	206,71			9,5			*	*	*	Ejemplo comparativo
	AA-3	1	0	211,73				11,3	20		11,4	19,5	6
Agente de reticulación catiónico	AXL-1	2	1	487,51				55,6			52,5		
	AXL-2	2	1	515,56			57,4			54,5			
	CL-1	2	1	556,42									60,75
Disolvente	AXL-3	2	1	417,41					46,9			44,4	
	Agua						32	32	32	35	35	35	32,1
Inhibidor de la polimerización	MEHQ			124,14			0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
	VA-067			379,37			1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Iniciador de la fotopolimerización					Partes totales en masa		100,04	100,04	100,04	100,04	100,04	100,04	100
					Concentración del contenido de sólidos		68,0%	68,0%	68,0%	65,0%	65,0%	65,0%	67,9%
					Índice de hidrofobicidad H		1,79	1,92	4,24	1,77	1,94	4,22	1,07
					Densidad de reticulación		1,64	1,68	1,65	1,63	1,66	1,64	1,87
					Contenido de humedad		38%	42%	42%	41%	44%	48%	62%
					Capacidad de intercambio iónico		3,95	4,14	4,69	3,95	4,14	4,69	4,24
					Permeabilidad del agua WP		4,34	5,06	5,68	4,40	5,13	5,73	8,50
					Conductancia 1/ER		0,43	0,48	0,67	0,43	0,48	0,68	0,56
					ERxWP		10,2	10,5	8,4	10,3	10,6	8,5	15,2

*No de acuerdo con la presente invención.

Como se presenta con claridad en la Tabla 2, En el caso en el que se fabricaron las membranas de intercambio iónico mediante reacción de polimerización y curación térmica, de la misma manera que en el Ejemplo 1, con respecto a todas las membranas de intercambio aniónico AEM11 a AEM16 de acuerdo con la divulgación, los índices de hidrofobicidad H fueron 1,6 o mayores, los productos (ER×WP) que eran la resistencia eléctrica de la membrana y la permeabilidad al agua eran tan bajos como 8,4 a 10,6, y fueron capaces de conseguirse la resistencia eléctrica baja y la permeabilidad al agua baja. Por consiguiente, fue posible dar lugar a que la capacidad de intercambio iónico fuera alta y el contenido de humedad fuera bajo.

En contraste, con respecto a cAEM5 en el ejemplo comparativo, el índice de hidrofobicidad H era menor que 1,6, los productos (ER×WP) de la resistencia eléctrica de la membrana y la permeabilidad al agua fueron tan altos como 15,2, y no se consiguieron una resistencia eléctrica baja y una permeabilidad al agua baja.

Por ejemplo, las membranas de acuerdo con la divulgación tenían baja permeabilidad al agua, incluso si la resistencia eléctrica de la misma estaba al mismo nivel que la de la membrana en el ejemplo comparativo.

Ejemplo 3

(Fabricación de membrana de intercambio catiónico mediante una reacción de fotopolimerización y curación)

1) Fabricación de membrana de intercambio catiónico

Cada líquido de revestimiento de las composiciones formadoras de membrana de intercambio iónico en las composiciones (unidad: g) de la Tabla 3 siguiente se usó se usó y se aplicó manualmente a una placa de aluminio a una velocidad de aproximadamente 5 m/min, utilizando una varilla de alambre de 150 μm (una varilla de acero inoxidable obtenida enrollando un alambre de 150 μm en 1 ciclo/3 cm (dirección de la longitud)), y posteriormente el líquido de revestimiento se impregnó en una fibra no tejida (fabricada por Freudenberg Group, Nombre de producto: FO-2223-10, espesor: 100 μm). El líquido de revestimiento restante se retiró usando una varilla a la que no se enrolló un alambre. La temperatura del líquido de revestimiento en el momento de la aplicación era aproximadamente de 50 °C. La reacción de polimerización y curación se realizó en el soporte impregnado de líquido de revestimiento para un tiempo de exposición de 1,0 segundo y un tiempo de polimerización y curación de 1,6 segundos, usando una máquina de exposición a UV (fabricada por Fusion UV Systems, Nombre del producto: Light Hammer LH6, D-BULB, velocidad: 8 m/min, intensidad del 100%), y por tanto se prepararon membranas de intercambio catiónico. Cada una de las membranas obtenidas se retiró de la placa de aluminio y se mantuvo durante al menos 12 horas en una solución de NaCl 0,1 M.

De esta manera, se fabricaron las membranas de intercambio catiónica CEM1 a CEM10 de acuerdo con la invención y las membranas de intercambio catiónico comparativas cCEM1 a cCEM3.

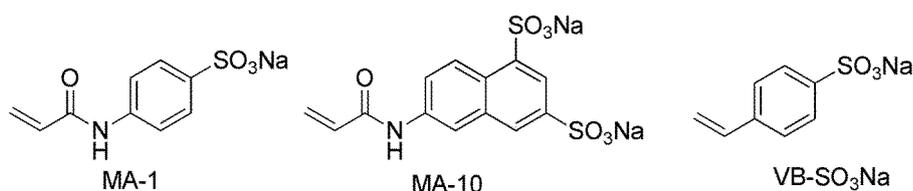
2) Evaluación de una membrana de intercambio iónico

Con respecto a las membranas de intercambio iónico obtenidas, se llevaron a cabo las mismas evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 1.

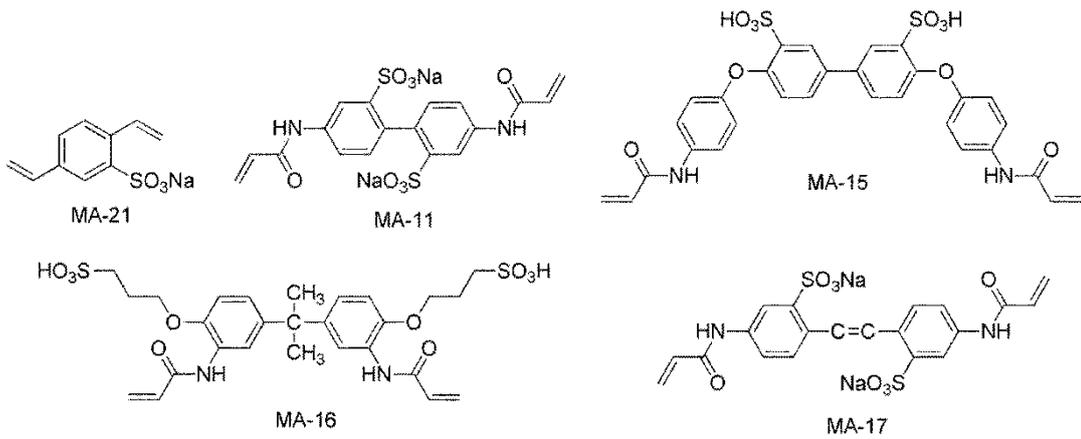
Se recogieron los resultados obtenidos y se presentan en la Tabla 3 siguiente.

Entre los materiales presentados en la Tabla 3 siguiente, el monómero aniónico y el agente de reticulación aniónico eran los compuestos siguientes.

• Monómero aniónico

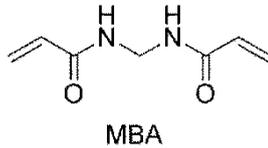


• Agente de reticulación aniónico



5 En la Tabla 3 siguiente, Se usaron a continuación un agente de reticulación neutro además un inhibidor de la polimerización nuevo.

- Agente de reticulación neutro



10

- Inhibidor de la polimerización

Genorad 16: Nombre del producto, fabricado por Rahn AG

15

El disolvente IPA presentado en la Tabla 3 representa isopropanol.

- 5 Como se presenta con claridad en la Tabla 3, en el caso de la membrana de intercambio catiónico que está de acuerdo con la invención, de la misma manera que en las membranas aniónicas del Ejemplo 1 que están de acuerdo con la divulgación fabricada en la reacción de fotopolimerización y fotocuración, con respecto a todas las membranas de intercambio catiónico CEM1 a CEM10 de acuerdo con la invención, los índices de hidrofobicidad H fueron 1,6 o mayores, los productos (ER×WP) que eran la resistencia eléctrica de la membrana y la permeabilidad al agua fueron tan bajos como 9,3 a 11,8, y la resistencia eléctrica baja y la permeabilidad al agua baja fueron capaces de conseguirse. Por consiguiente, fue posible dar lugar a que la capacidad de intercambio iónico fuera alta y el contenido de humedad fuera bajo.
- 10 En contraste, con respecto a cCEM1 a cCEM3 en los ejemplos comparativos, cuyos índices de hidrofobicidad H fueron menores que 1,6, los productos (ER×WP) de la resistencia eléctrica de la membrana y la permeabilidad al agua fueron tan altos como 13,7 a 191,0, y la resistencia eléctrica baja y la permeabilidad al agua baja no se consiguieron.
- 15 Por ejemplo, las membranas de acuerdo con la invención tenían resistencia eléctrica baja (la conductancia era alta), incluso si la permeabilidad al agua de la mismas estuvo en el mismo nivel que el de las membranas en los ejemplos comparativos.

Ejemplo 4

- 20 (Fabricación de membrana de intercambio catiónico mediante reacción de polimerización y curación térmica)

1) Fabricación de membrana de intercambio catiónico

- 25 Cada líquido de revestimiento de las composiciones formadoras de membrana de intercambio iónico en las composiciones (unidad: g) de la Tabla 4 siguiente se usó y las membranas de intercambio catiónico CEM11 a CEM16 de acuerdo con la invención y la membrana de intercambio catiónico comparativa cCEM4 se fabricaron de la misma manera que en el Ejemplo 2.

2) Evaluación de una membrana de intercambio iónico

- 30 Con respecto a las membranas de intercambio iónico obtenidas, se llevaron a cabo las mismas evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 1.

- 35 Se recogieron los resultados obtenidos y se presentan en la Tabla 4 siguiente.

[Tabla 4]

Clasificación	Tipo	Valencia	Punto de reticulación	M. W.	Número de membrana		CEM11	CEM12	CEM13	CEM14	CEM15	CEM16	cCEM4
					log P	Inventoría presente							
Monómero aniónico	MA-1	1	0	249,22	0,78								Ejemplo Comparativo 15
	MA-10	2	0	357,36	0,94	18			17,8				
	VB-SO3N3	1	0	206,19	1,83		34				31,2	34,3	
Agente de reticulación aniónico	MA-11	2	1	496,42	1,21						32,7		18
	MA-15	2	1	636,65	4,28	48,86			46,06				
	MA-21	1	1	232,23	2,46		32,9					29,6	
Disolvente	Agua					32	32	32	35	35	35	35	12,5
	IPA												18
Inhibidor de la polimerización	MEHQ			124,14	1,52	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	
	Genorad 16			276,86	3,71								0,5
Iniciador de la fotopolimerización	VA-067			379,37	3,04		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
							100	100,04	100,04	100	100,04	100,04	65,1
							68,0%	68,0%	68,0%	65,0 %	65,0 %	65,0 %	53,1 %
							2,95	1,65	2,13	2,92	1,66	2,11	1,00
							1,13	1,05	2,08	1,11	1,01	1,96	1,05
							35 %	53 %	39 %	37 %	56 %	44 %	37 %
							3,74	4,34	4,51	3,76	4,35	4,52	3,84
							3,80	8,60	5,37	4,00	8,77	5,88	3,50
							0,39	0,72	0,57	0,40	0,74	0,60	0,25
							9,6	11,9	9,4	10,0	11,8	9,8	14,0

- Como se presenta con claridad en la Tabla 4, en el caso de las membranas de intercambio catiónico que están de acuerdo con la invención y que se fabrican mediante reacción de polimerización y curación térmica, de la misma manera que en las membranas aniónicas del Ejemplo 2 que están de acuerdo con divulgación fabricada mediante reacción de polimerización y curación térmica, con respecto a todas las membranas de intercambio catiónico CEM11 a CEM16 de acuerdo con la invención, los índices de hidrofobicidad H fueron 1,6 o mayores, los productos (ER×WP), que eran la resistencia eléctrica de la membrana y la permeabilidad al agua fueron tan bajos como 9,4 a 11,9, y la resistencia eléctrica baja y la permeabilidad al agua baja fueron capaces de conseguirse. Por consiguiente, fue posible dar lugar a que la capacidad de intercambio iónico fuera alta y el contenido de humedad fuera bajo.
- 5
- 10 En contraste, con respecto a cCEM4 en el ejemplo comparativo, cuyos índices de hidrofobicidad H fueron menores que 1,6, el producto (ER×WP) de la resistencia eléctrica de la membrana y la permeabilidad al agua fueron tan altos como 14,0, y la resistencia eléctrica baja y la permeabilidad al agua baja no se consiguieron.
- 15 Por ejemplo, las membranas de acuerdo con la invención tenían resistencia eléctrica baja (la conductancia era alta), incluso si la permeabilidad al agua de la misma estaba al mismo nivel que la de la membrana en el ejemplo comparativo.

Explicación de las referencias

- 20 1: membrana
2: la flecha indica que el agua en la solución de alimentación penetra en la solución de extracción a través de membrana
3: canal de flujo de la solución de alimentación
4: canal de flujo de la solución de impulsión
- 25 5: dirección de progreso del líquido
10: dispositivo de medición de la permeabilidad del agua del canal de flujo

REIVINDICACIONES

1. Una membrana de intercambio iónico obtenida usando un monómero iónico que tiene al menos dos o más grupos funcionales polimerizables,

5 en donde el índice de hidrofobicidad H obtenido mediante la siguiente expresión a partir de un monómero para formar una resina de intercambio iónico en la membrana de intercambio iónico y un material fijado a la resina es 1,6 o mayor, y en donde el monómero iónico incluye un grupo de ácido sulfónico o una sal del mismo.

10 índice de hidrofobicidad $H = \sum \{(\log P \text{ de cada componente}) \times (\text{relación molar de cada material en la resina})\}$,

en donde el log P representa el coeficiente de distribución octanol-agua que se calcula basándose en la fragmentación de Crippen como se define en la descripción y en el caso de una sal, el log P se calcula mediante conversión a una estructura no iónica que no es la sal, como se define en la descripción.

15 2. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el monómero iónico incluye un grupo acrilamida como grupo funcional polimerizable.

3. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el monómero iónico incluye una estructura de estireno como el grupo funcional polimerizable.

20 4. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 obtenida polimerizando y curando ópticamente el monómero iónico.

5. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 obtenida polimerizando y curando térmicamente el monómero iónico.

6. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, obtenida polimerizando y curando una composición,

30 en donde el contenido de humedad de la composición que incluye el monómero iónico es del 35 % en masa o menor.

7. Un método para fabricar una membrana de intercambio iónico, usando un monómero iónico que tiene al menos dos o más grupos funcionales polimerizables, que comprende:

polimerizar y curar un monómero para formar una resina de intercambio iónico en la membrana de intercambio iónico y un material fijado a la resina de tal manera que el índice de hidrofobicidad H obtenido mediante la expresión siguiente es 1,6 o superior, en donde el monómero iónico incluye un grupo de ácido sulfónico o una sal del mismo.

35

Índice de hidrofobicidad $H = \sum \{(\log P \text{ de cada componente}) \times (\text{relación molar de cada material en la resina})\}$

40 en donde el log P representa el coeficiente de distribución octanol-agua que se calcula basándose en la fragmentación de Crippen como se define en la descripción y en el caso de una sal, el log P se calcula mediante conversión a una estructura no iónica que no es la sal, como se define en la descripción.

8. El método para fabricar una membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende: polimerizar y curar ópticamente el monómero iónico.

45

9. El método para fabricar una membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende: polimerizar y curar térmicamente el monómero iónico.

10. El método para fabricar una membrana de intercambio iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que comprende:

50

polimerizar y curar una composición,

en la que el contenido de humedad de la composición que incluye el monómero iónico es del 35 % en masa o menor.

55

FIG. 1

