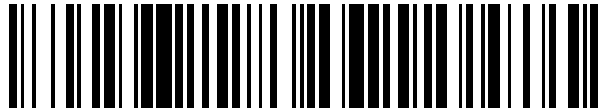


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 426**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/48** (2006.01)

**B01J 39/20** (2006.01)

**B01J 47/12** (2007.01)

**C08F 220/02** (2006.01)

**C08J 5/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2015 PCT/JP2015/072616**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016 WO16039059**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2015 E 15840155 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3192816**

54 Título: **Composición para formar membrana funcional polimérica, membrana funcional polimérica y proceso de producción para la misma, módulo de membrana de separación e intercambiador iónico**

30 Prioridad:

**11.09.2014 JP 2014185064**

**15.01.2015 JP 2015005674**

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

**07.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**INOUE KAZUOMI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 772 426 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

Composición para formar membrana funcional polimérica, membrana funcional polimérica y proceso de producción para la misma, módulo de membrana de separación e intercambiador iónico

5

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

La presente invención se refiere a una composición para formar una membrana polimérica funcional, una membrana polimérica funcional y un método para fabricar la misma, un módulo de membrana de separación, y un dispositivo de intercambio iónico.

**2. Descripción de la técnica relacionada**

15

Una membrana polimérica funcional se usa como membrana de intercambio iónico para electrodesionización (EDI), electrodesionización continua (CEDI), electrodiálisis (ED), electrodiálisis inversa (EDR) y similares.

20

EDI es un proceso de tratamiento de agua para retirar iones de un líquido acuoso mediante el uso de una membrana de intercambio iónico y el potencial para lograr transporte iónico. A diferencia de otras técnicas de purificación de agua, tales como intercambio iónico utilizado en la técnica relacionada, EDI no necesita usar un ácido o una sustancia química como el hidróxido sódico y puede usarse para producir agua ultrapura. ED y EDR son procesos de separación electroquímicos para retirar iones y similares de agua y otros fluidos.

25

Como membranas de intercambio iónico de la técnica relacionada, por ejemplo, se conocen las descritas en los documentos JP2000-119420A y JP2003-82129A.

30

El documento US 2008/0216942 describe la producción de una membrana funcional en donde las películas de resina se alimentan continuamente a ambos lados de una lámina de resina porosa y un precursor de polímero se polimeriza en un estado en el que la lámina de resina porosa se intercala entre las películas de resina.

**Sumario de la invención**

35

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición para formar una membrana polimérica funcional a partir de la que se obtiene una membrana polimérica funcional que tiene una baja fracción en volumen de poros, una membrana polimérica funcional que usa la composición, un método para fabricar la membrana polimérica funcional, y un módulo de membrana de separación y un dispositivo de intercambio iónico que usa la membrana polimérica funcional.

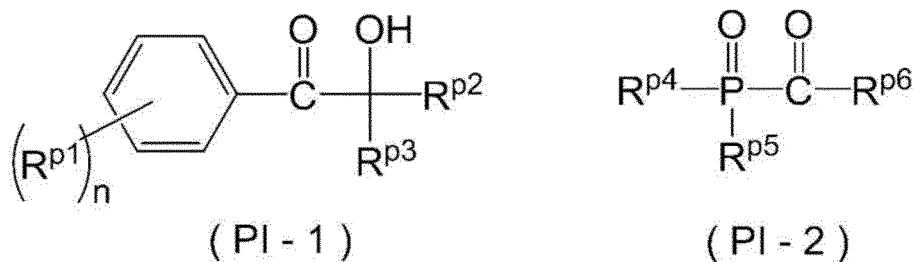
40

El objetivo mencionado anteriormente de la presente invención se logró por los medios descritos en los siguientes apartados.

45

<1> Una composición para formar una membrana polimérica funcional, que comprende un monómero, que tiene un grupo funcional aniónico con una constante de disociación ácida pKa de a, como componente A, un monómero, que tiene un grupo funcional aniónico con una constante de disociación ácida pKa de b mayor que a, como un componente B, y un iniciador de fotopolimerización representado por la siguiente Fórmula PI-1 o PI-2 como componente C, en el que una diferencia entre b y a es igual o mayor de 1,5 e igual o menor de 10, y una relación entre un equivalente molar del grupo funcional aniónico que tiene el componente A y un equivalente molar del grupo funcional aniónico que tiene el componente B es 90:10 a 50:50.

50



55

En la Fórmula PI-1,  $R^{p1}$  representa un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi o un grupo ariloxi,  $R^{p2}$  y  $R^{p3}$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi o un grupo ariloxi,  $R^{p2}$  y  $R^{p3}$  pueden formar un anillo uniéndose entre sí, y n representa un entero de 0 a 5.

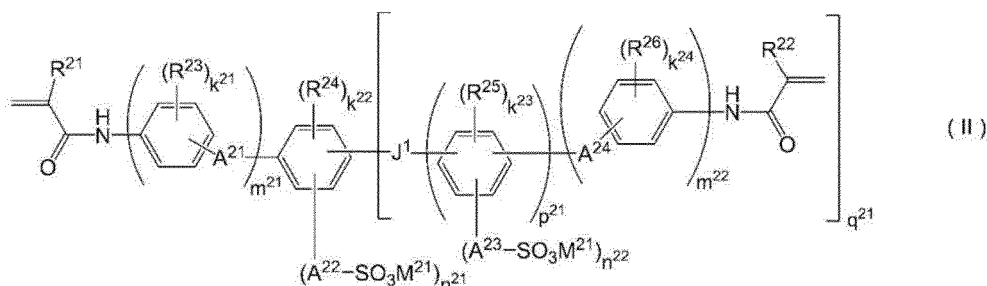
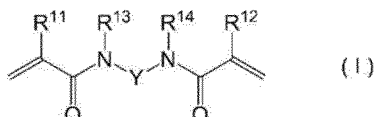
En la Fórmula PI-2,  $R^{p4}$  representa un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquiltio o un grupo ariltio,  $R^{p5}$

representa un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquiltio, un grupo ariltio, o un grupo acilo, y R<sup>6b</sup> representa un grupo alquilo o un grupo arilo, en donde el componente A es un monómero que tiene al menos un grupo funcional aniónico seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico, y un grupo ácido fosfórico, y el componente B es un monómero que tiene un grupo ácido carboxílico.

5 <2> La composición para formar una membrana polimérica funcional según <1>, en donde el componente A tiene un grupo (met)acrilamida y/o un grupo (met)acrililoixi.

<3> La composición para formar una membrana polimérica funcional según <1> o <2>, en donde el componente B tiene un grupo (met)acrilamida y/o un grupo (met)acrililoixi.

10 <4> La composición para formar una membrana polimérica funcional según uno cualquiera de <1> a <3>, en donde el componente A contiene un monómero representado por la siguiente Fórmula I y/o un monómero representado por la siguiente Fórmula II.



15 En la Fórmula I, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> pueden formar un anillo de 6 o 7 miembros junto con los átomos de nitrógeno, a los que están unidos R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup>, e Y, Y representa un grupo alquilo o un grupo arileno y contiene 1 a 4 grupos ácido sulfónico.

20 En la Fórmula II, R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo; R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, y R<sup>26</sup> representan cada uno independientemente un sustituyente; k<sup>21</sup>, k<sup>22</sup>, k<sup>23</sup> y k<sup>24</sup> representan cada uno independientemente un entero de 0 a 4; en el caso de que haya una pluralidad de R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, y R<sup>26</sup>, la pluralidad de R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup> y R<sup>26</sup> pueden ser iguales o diferentes entre sí y pueden formar un anillo uniéndose entre sí; A<sup>21</sup>, A<sup>22</sup>, A<sup>23</sup>, y A<sup>24</sup> representan cada uno independientemente un enlace sencillo o un grupo conector divalente; M<sup>21</sup> representa cada uno independientemente un ion de hidrógeno, un ion de base orgánica, o un ion metálico; n<sup>21</sup> y n<sup>22</sup> representan cada uno independientemente un entero de 1 a 4; m<sup>21</sup> y m<sup>22</sup> representan cada uno independientemente 0 o 1; J<sup>1</sup> representa un enlace sencillo, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CR<sup>28</sup>R<sup>29</sup>-, o un grupo alquilenilo; R<sup>28</sup> y R<sup>29</sup> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, o un átomo de halógeno; p<sup>21</sup> representa un entero igual o mayor de 1; y q<sup>21</sup> representa un entero de 0 a 4.

30 <5> La composición para formar una membrana polimérica funcional según uno cualquiera de <1> a <4>, en donde, cuando se forma un polímero, una distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente A es diferente de una distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente B, y una diferencia entre la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente A y la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente B es igual o mayor de 4.

35 <6> Una membrana polimérica funcional obtenida polimerizando la composición para formar una membrana polimérica funcional según uno cualquiera de <1> a <5>.

<7> La membrana polimérica funcional según <6> que es una membrana de intercambio iónico.

<8> Un método para fabricar la membrana polimérica funcional según <6> o <7>, que comprende una etapa de polimerizar la composición para formar una membrana polimérica funcional mediante irradiación de rayos de energía.

40 <9> Un módulo de membrana de separación que comprende la membrana polimérica funcional según <7>.

<10> Un dispositivo de intercambio iónico que comprende la membrana polimérica funcional según <7>.

Según la presente invención, es posible proporcionar una composición para formar una membrana polimérica funcional a partir de la que se obtiene una membrana polimérica funcional que tiene una baja fracción en volumen de poros, una membrana polimérica funcional que usa la composición, un método para fabricar la membrana polimérica funcional, y un módulo de membrana de separación y un dispositivo de intercambio iónico que usa la membrana polimérica funcional.



incrustación significa la propiedad de inhibir la aparición de tales precipitados.

Desafortunadamente, las membranas de intercambio iónico descritas en los documentos JP2000-119420A y JP2003-82129A tienen una alta permeabilidad al agua y una alta resistencia eléctrica y requieren gran energía para electrodiálisis. Además, si se usa curado térmico para fabricar una membrana, se necesitan al menos varias horas para fabricar la membrana. Como resultado de realizar investigaciones exhaustivas, el inventor de la presente invención ha descubierto que, fabricando una membrana fotopolimerizando un monómero específico, el tiempo necesario para fabricar una membrana puede reducirse considerablemente y se mejoran varias características descritas anteriormente. El mecanismo de acción es incierto, pero se supone que es el siguiente.

Durante el curado térmico, lleva mucho tiempo realizar el curado. Por tanto, los componentes de la copolimerización experimentan separación de fases y, por tanto, no se forma fácilmente una membrana uniforme. Por el contrario, en el fotocurado, el tiempo de curado es corto. Por tanto, el curado se termina antes de que los componentes se separen en fases y, por tanto, se forma una membrana uniforme. En el caso de que se use polimerización térmica, dado que el agua o similar utilizada como disolvente se volatiliza durante el curado, se producen huecos. Sin embargo, en la presente invención, se inhibe la aparición de huecos.

En el caso de que se use un monómero que tiene bajo pKa individualmente, debido a la repulsión eléctrica de un grupo aniónico, se producen huecos. Si se usan un monómero que tiene bajo pKa y un monómero que tiene alto pKa en combinación, el monómero que tiene alto pKa desempeña un papel espaciador y entierra los vacíos mencionados anteriormente, y por tanto se reduce la fracción de volumen de poros.

En lo sucesivo, se describirá cada uno de los componentes que constituyen la membrana polimérica funcional de la presente invención.

Componente A: monómero que tiene un grupo funcional aniónico con constante de disociación ácida pKa de a y componente B: monómero que tiene un grupo funcional aniónico con constante de disociación ácida pKa de b mayor que a

La composición para formar una membrana polimérica funcional de la presente invención contiene un monómero, que tiene un grupo funcional aniónico con una constante de disociación ácida pKa de a, como componente A, un monómero, que tiene un grupo funcional aniónico con una constante de disociación ácida pKa de b mayor de a, como un componente B, en donde la diferencia entre b y a es igual o mayor de 1,5 e igual o menor de 10.

La composición para formar una membrana de la presente invención contendría varios tipos de monómeros que tienen grupos funcionales aniónicos. La composición contendría dos o más tipos de monómeros en donde la diferencia de pKa entre los grupos funcionales aniónicos es igual o mayor de 1,5 e igual o menor de 10, y puede contener tres o más tipos de monómeros en donde la diferencia de pKa entre dos monómeros cualesquiera es igual o mayor de 1,5 e igual o menor de 10.

Las constantes de disociación ácida de los grupos funcionales aniónicos que tienen los componentes A y B se calculan mediante el siguiente método. Específicamente, utilizando el software de dibujo de estructuras químicas "Marvin sketch" (fabricado por ChemAxon), se dibujan las estructuras de los componentes que tienen los grupos funcionales aniónicos y se calculan las constantes de disociación ácida. Cuando se seleccionan todas las estructuras y luego se selecciona "pKa" del menú "Cálculo", se muestra la constante de disociación ácida del componente correspondiente. Como la constante de disociación ácida en la presente invención, se usa pKa de la parte de estructura correspondiente al grupo funcional aniónico.

La diferencia entre la constante de disociación ácida b que tiene el componente B y la constante de disociación ácida a que tiene el componente A (aquí,  $a < b$ ) es igual o mayor de 1,5 e igual o menor de 10. Si la diferencia entre b y a es menor de 1,5, el componente B no funciona como espaciador, aumenta la fracción de volumen de poros, y varias características se deterioran. No es deseable que la diferencia sea mayor de 10, porque entonces la permeabilidad iónica de la membrana disminuye y la resistencia eléctrica aumenta notablemente.

La diferencia entre b y a es preferentemente 1,5 a 8, más preferentemente 1,7 a 7, e incluso más preferentemente 2 a 6.

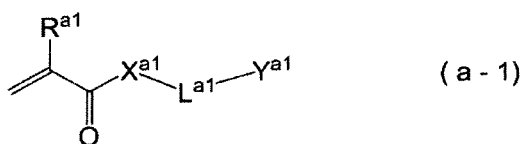
En la presente invención, entre las combinaciones de monómeros que satisfacen el pKa mencionado anteriormente, una combinación de un monómero como componente A que tiene al menos un grupo funcional aniónico seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico, y un grupo ácido fosfórico y se usa un monómero como componente B que tiene un grupo ácido carboxílico, una combinación de un monómero como componente A que tiene un grupo ácido sulfónico y/o un grupo ácido fosfónico y un monómero como componente B que tiene un grupo ácido carboxílico es más preferente, y una combinación de un monómero como componente A que tiene un grupo ácido sulfónico y un monómero como componente B que tiene un grupo ácido carboxílico es aún más preferente.

Cada uno de los componentes A y B es preferentemente un monómero polimerizable por radicales, y más preferentemente un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado (doble enlace etilénicamente insaturado). En la presente invención, un monómero significa un compuesto que tiene un peso molecular (en caso de que el compuesto tenga una distribución de peso molecular, un peso molecular promedio en peso) igual o inferior a 3.000. El peso molecular (en caso de que los componentes A y B tengan una distribución de peso molecular, un peso molecular promedio en peso) de los componentes A y B es preferentemente igual o inferior a 2.000, y más preferentemente igual o inferior a 1.000. Si el peso molecular de los componentes A y B está dentro del intervalo anterior, se obtienen excelentes propiedades de curado. En la presente invención, en caso de que se conozca la fórmula estructural, se utiliza un valor teórico como peso molecular. En caso de que la fórmula estructural no esté clara o los componentes tengan una distribución de peso molecular, se utiliza un peso molecular medido por GPC y expresado en términos de poliestireno estándar.

Como cada uno de los componentes A y B, puede usarse preferentemente cualquier monómero sin limitación particular, siempre que sea un monómero que tenga un grupo funcional aniónico y un grupo etilénicamente insaturado. Cada uno de los componentes A y B es preferentemente uno cualquiera de un monómero monofuncional que tiene un grupo funcional aniónico y un monómero polifuncional que tiene un grupo funcional aniónico. Como grupo etilénicamente insaturado, son preferentes un grupo (met)acrililoixi y un grupo (met)acrilamida.

Es decir, el componente A tiene preferentemente un grupo (met)acrilamida y/o un grupo (met)acrililoixi. Asimismo, el componente B tiene preferentemente un grupo (met)acrilamida y/o un grupo (met)acrililoixi.

El monómero monofuncional que tiene un grupo funcional aniónico es preferentemente un compuesto representado por la siguiente Fórmula a-1.



En la Fórmula a-1,  $R^{a1}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo,  $X^{a1}$  representa un átomo de oxígeno o  $NR^{a2}$ ,  $L^{a1}$  representa un grupo orgánico divalente,  $Y^{a1}$  representa un grupo funcional aniónico, y  $R^{a2}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.

En la Fórmula a-1,  $R^{a1}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, incluso más preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo, y particularmente preferentemente un grupo metilo.  $R^{a1}$  es lo más preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

En la Fórmula a-1,  $X^{a1}$  representa un átomo de oxígeno o  $NR^{a2}$ , y  $R^{a2}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono, e incluso más preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo.  $X^{a1}$  es particularmente preferentemente un átomo de oxígeno o NH.

En la Fórmula a-1,  $L^{a1}$  representa un grupo orgánico divalente, y es preferentemente un grupo alquileno o un grupo orgánico divalente obtenido combinando un grupo alquileno con al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un enlace éter, un enlace éster, un grupo carbonilo, un enlace amida, un enlace tioéter, un enlace tioéster, un enlace tionoéster, un enlace uretano, y un enlace urea.

El número de átomos de carbono del grupo alquileno es preferentemente 1 a 18, más preferentemente 1 a 12, incluso más preferentemente 1 a 8, y particularmente preferentemente 2 a 6.

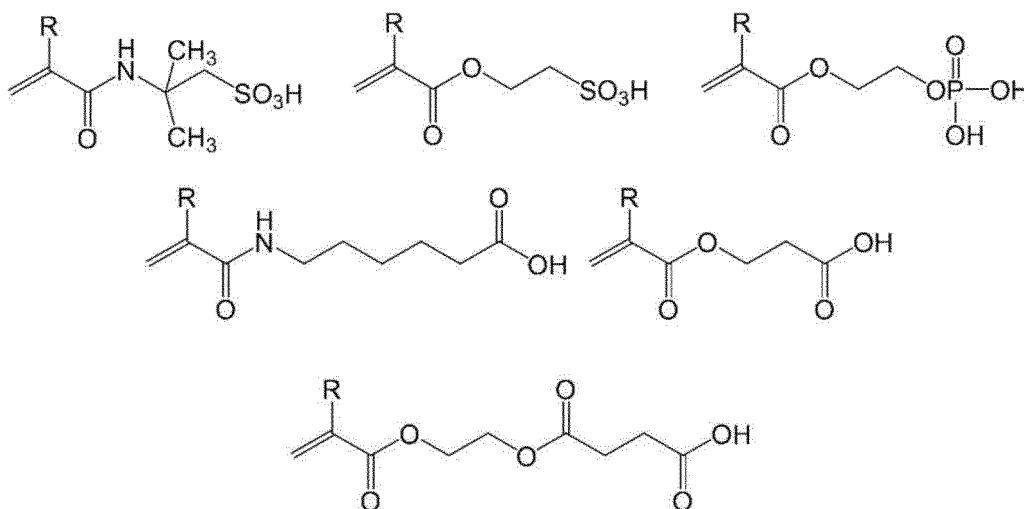
El grupo orgánico divalente, que se obtiene combinando un grupo alquileno con al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un enlace éter (-O-), un enlace éster (-C(=O)-O-), un grupo carbonilo (-C(=O)-), un enlace amida (-C(=O)-NR-), un enlace tioéter (-S-), un enlace tioéster (-C(=O)-S-), un enlace tionoéster (-C(=S)-O-), un enlace uretano (-NR-C(=O)-O-), y un enlace urea (-NR-C(=O)-NR-) (en este documento, R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono), no está particularmente limitado, y es preferentemente un grupo divalente obtenido combinando un grupo alquileno con al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un enlace éter, un enlace éster, y un enlace amida. El grupo divalente mencionado anteriormente incluye un grupo polialquileno oxialquileno obtenido por combinación de una pluralidad de grupos alquileno con una pluralidad de enlaces éter y similares.

En la Fórmula a-1,  $Y^{a1}$  representa un grupo funcional aniónico, y ejemplos específicos del mismo incluyen un grupo ácido carboxílico (un grupo carboxilo, -COOH), un grupo ácido sulfónico (un grupo ácido sulfónico, -SO<sub>3</sub>H), un grupo ácido fosfónico (-P(=O)(OH)<sub>2</sub>), un grupo ácido fosfínico (-PH(=O)OH), un grupo ácido fosfórico (-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>), un grupo ácido nítrico (-NO<sub>3</sub>), un grupo ácido carbónico (-HCO<sub>3</sub>), y un grupo tiol (-SH). Entre estos, un grupo ácido sulfónico,

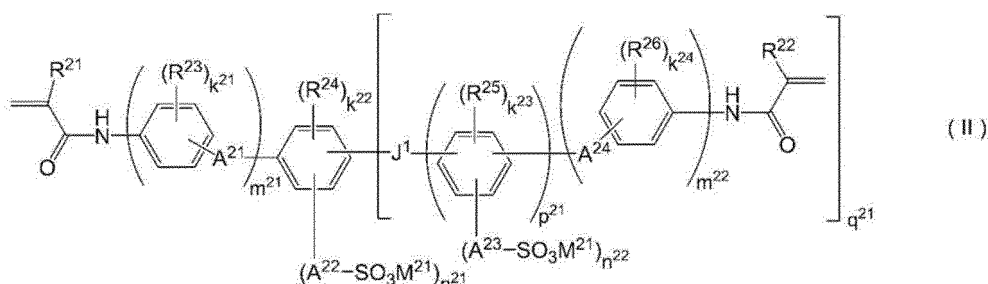
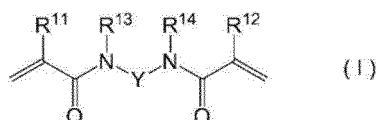
un grupo ácido fosfónico, un grupo ácido fosfórico, y un grupo ácido carboxílico, son preferentes. El componente A tiene al menos un grupo funcional aniónico seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico, y un grupo ácido fosfórico, y el componente B tiene un grupo ácido carboxílico. El componente A tiene preferentemente un grupo ácido sulfónico y/o un grupo ácido fosfónico, y más preferentemente tiene un grupo ácido sulfónico.

El grupo aniónico mencionado anteriormente puede formar una sal o formar una sal de amonio cuaternario, una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalinotérreo, o similar.

A continuación se mostrarán ejemplos del monómero representado por la Fórmula a-1, pero la presente invención no se limita a los compuestos de ejemplo. En las siguientes fórmulas químicas, R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.



Los ejemplos del componente A incluyen preferentemente un monómero representado por la siguiente Fórmula I o II.



En la Fórmula I, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> pueden formar un anillo de nitrógeno de 6 o 7 miembros junto con un átomo de nitrógeno, a los que están unidos R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup>, e Y, Y representa un grupo alqueno o un grupo arileno y contiene 1 a 4 grupos ácido sulfónico.

En la Fórmula II, R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo; R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, y R<sup>26</sup> representan cada uno independientemente un sustituyente; k<sup>21</sup>, k<sup>22</sup>, k<sup>23</sup> y k<sup>24</sup> representan cada uno independientemente un entero de 0 a 4; en el caso de que haya una pluralidad de R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, y R<sup>26</sup>, la pluralidad de R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup> y R<sup>26</sup> pueden ser iguales o diferentes entre sí y pueden formar un anillo uniéndose entre sí; A<sup>21</sup>, A<sup>22</sup>, A<sup>23</sup>, y A<sup>24</sup> representan cada uno independientemente un enlace sencillo o un grupo conector divalente; M<sup>21</sup> representa cada uno independientemente un ion de hidrógeno, un ion de base orgánica, o un ion metálico; n<sup>21</sup> y n<sup>22</sup> representan cada uno independientemente un entero de 1 a 4; m<sup>21</sup> y m<sup>22</sup> representan cada uno independientemente 0 o 1; J<sup>1</sup> representa un enlace sencillo, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CR<sup>28</sup>R<sup>29</sup>-, o un grupo alqueno; R<sup>28</sup> y R<sup>29</sup> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, o un átomo de

halógeno;  $p^{21}$  representa un entero igual o mayor de 1; y  $q^{21}$  representa un entero de 0 a 4.

Los ejemplos del monómero polifuncional que tiene un grupo funcional aniónico incluyen preferentemente el monómero representado por la Fórmula I o II en donde  $q^{21}$  es igual o mayor de 1.

5

En la Fórmula I,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

10

En la Fórmula I,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, y más preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono. En caso de que  $R^{13}$  y  $R^{14}$  formen un anillo de 6 o 7 miembros junto con los átomos de nitrógeno, a los que están unidos  $R^{13}$  y  $R^{14}$ , e Y, el anillo formado es preferentemente un anillo de piperazina, homopiperazina o triazina que puede tener un sustituyente. El anillo anterior puede estar sustituido con ácido sulfónico o una sal del mismo.

15

En caso de que Y en la Fórmula I sea un grupo alquileo, Y es preferentemente  $C_nH_{2n-m}(SO_3H)_m$  o una sal del mismo, n es preferentemente 3 a 8 y más preferentemente 3 a 6, y m es preferentemente 1 a 4. En caso de que Y sea un grupo arileno, el grupo arileno es preferentemente un grupo fenileno que tiene 1 a 4 grupos ácido sulfónico como sustituyente, y el grupo fenileno puede estar sustituido adicionalmente con un grupo alquileo que tiene 1 a 4 átomos de carbono y similar.

20

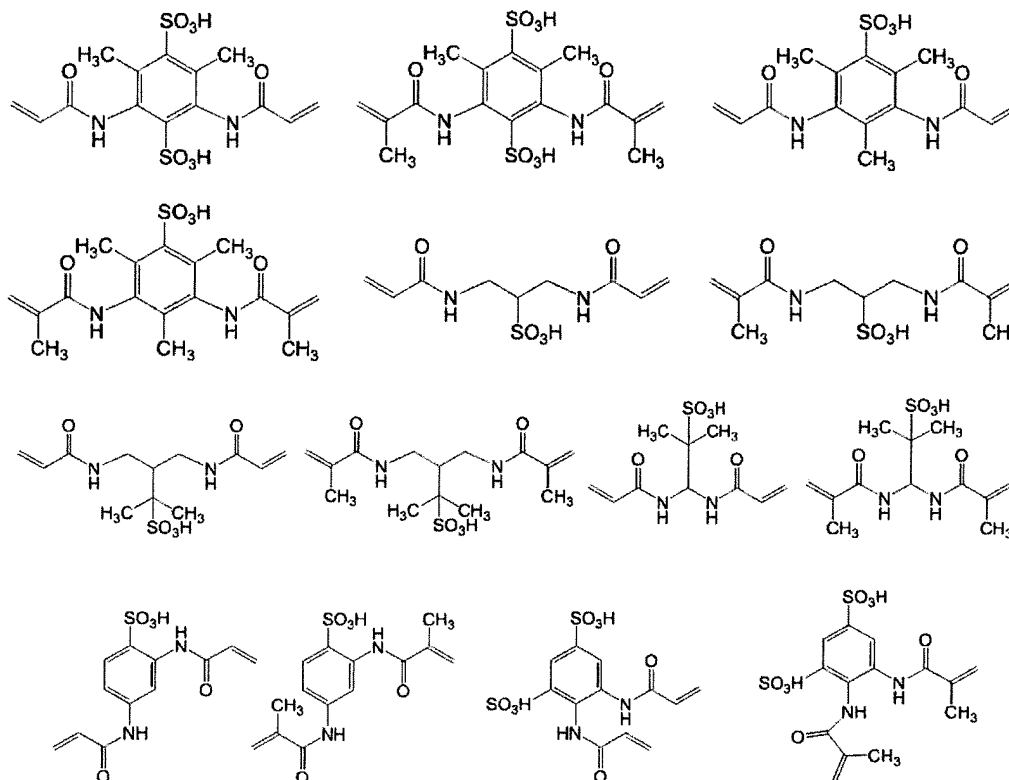
Siempre que el peso molecular del compuesto representado por la Fórmula I sea MW, y la suma de los grupos ácido sulfónico que tiene el compuesto en una sola molécula sea ns, es preferente que se satisfaga la siguiente expresión.

$$MW < (300 + 300 \times ns)$$

25

A continuación se mostrarán ejemplos específicos del compuesto representado por la Fórmula I, pero la presente invención no se limita a los ejemplos específicos.

30



35

En la Fórmula II,  $R^{21}$  y  $R^{22}$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo, e incluso más preferentemente un grupo metilo. Cada uno de  $R^{21}$  y  $R^{22}$  es particularmente preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

40

En la Fórmula II,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$  y  $R^{26}$  representan cada uno independientemente un sustituyente, y los ejemplos del sustituyente incluyen un grupo alquilo (preferentemente que tiene 1 a 24 átomos de carbono, más preferentemente que tiene 1 a 12 átomos de carbono, e incluso más preferentemente que tiene 1 a 4 átomos de carbono), un grupo arilo (preferentemente que tiene 3 a 20 átomos de carbono, y más preferentemente que tiene 6 a 10 átomos de



carbono), un grupo alqueno (preferentemente que tiene 2 a 20 átomos de carbono, más preferentemente que tiene 2 a 12 átomos de carbono, e incluso más preferentemente que tiene 2 a 4 átomos de carbono), un grupo alquino (preferentemente que tiene 2 a 20 átomos de carbono, más preferentemente que tiene 2 a 12 átomos de carbono, e incluso más preferentemente que tiene 2 a 4 átomos de carbono), un grupo alcoxi (preferentemente que tiene 1 a 24 átomos de carbono, más preferentemente que tiene 1 a 12 átomos de carbono, e incluso más preferentemente que tiene 1 a 4 átomos de carbono), un grupo ariloxi (preferentemente que tiene 3 a 20 átomos de carbono, y más preferentemente que tiene 6 a 10 átomos de carbono), un átomo de halógeno, un grupo acilo (preferentemente que tiene 2 a 20 átomos de carbono, más preferentemente que tiene 2 a 12 átomos de carbono, e incluso más preferentemente que tiene 2 a 4 átomos de carbono), un grupo aciloxi (preferentemente que tiene 2 a 20 átomos de carbono, más preferentemente que tiene 2 a 12 átomos de carbono, e incluso más preferentemente que tiene 2 a 4 átomos de carbono), y un grupo ciano. El grupo alquilo mencionado anteriormente puede ser lineal, ramificado o cíclico. El grupo arilo mencionado anteriormente puede ser un grupo heteroarilo que contiene N, O, o S como heteroátomo. Los sustituyentes anteriores pueden estar sustituidos además con los sustituyentes anteriores.

15  $k^{21}$ ,  $k^{22}$ ,  $k^{23}$  y  $k^{24}$  representan cada uno un entero de 0 a 4. Cada uno de estos es preferentemente 0 o 1, y más preferentemente 0.

20  $A^{21}$ ,  $A^{22}$ ,  $A^{23}$ , y  $A^{24}$  representan cada uno independientemente un enlace sencillo o un grupo conector divalente. Los ejemplos del grupo conector divalente incluyen un grupo alqueno lineal, ramificado, o cíclico (preferentemente que tiene 1 a 30 átomos de carbono, más preferentemente que tiene 1 a 12 átomos de carbono, e incluso más preferentemente que tiene 1 a 4 átomos de carbono; ejemplos de los mismos incluyen metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, octileno y decileno; en caso de que el grupo alqueno sea un grupo alqueno cíclico, es decir, un grupo cicloalqueno, el grupo cicloalqueno tiene preferentemente 3 a 12 átomos de carbono, más preferentemente tiene 3 a 8 átomos de carbono, e incluso más preferentemente tiene 3 a 6 átomos de carbono), un grupo alquino lineal, ramificado, o cíclico (preferentemente que tiene 2 a 30 átomos de carbono, más preferentemente que tiene 2 a 12 átomos de carbono, e incluso más preferentemente que tiene 2 a 4 átomos de carbono; ejemplos de los mismos incluyen etenileno y propenileno; un grupo alqueno cíclico es preferentemente un grupo cicloalqueno de 5 o 6 miembros), un grupo alquenoxi (preferentemente que tiene 1 a 30 átomos de carbono, más preferentemente que tiene 1 a 12 átomos de carbono, e incluso más preferentemente que tiene 1 a 4 átomos de carbono; ejemplos de los mismos incluyen metilenoxi, etilenoxi, propilenoxi, butilenoxi, pentilenoxi, hexilenoxi, octilenoxi, y decilenoxi), un grupo aralqueno (preferentemente que tiene 7 a 30 átomos de carbono, y más preferentemente que tiene 7 a 13 átomos de carbono; ejemplos de los mismos incluyen bencilideno y cinamilideno), un grupo arileno (preferentemente que tiene 6 a 30 átomos de carbono, y más preferentemente que tiene 6 a 15 átomos de carbono; ejemplos de los mismos incluyen fenileno, cumenileno, mesitileno, tolieno, y xilileno), un grupo éter (-O-), un grupo tioéter (-S-), un grupo sulfonilo (-SO<sub>2</sub>-) y un grupo carbonilo (-C(=O)-). Estos pueden tener además un sustituyente y, como sustituyente, es preferente un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno.

40  $M^{21}$  representa cada uno independientemente un ion de hidrógeno, un ion de base orgánica o un ion de metal. Ejemplos del ion de base orgánica incluyen iones de base orgánica seleccionados de un ion amonio (por ejemplo, amonio, metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio, dietilamonio, trietilamonio, o dibencilamonio) y un ion heterocíclico orgánico (preferentemente un ion heterocíclico que contiene nitrógeno; el anillo heterocíclico en el ion heterocíclico que contiene nitrógeno es preferentemente un anillo de 5 o 6 miembros y puede ser un anillo aromático o puede ser simplemente un anillo heterocíclico; el anillo heterocíclico puede estar condensado con otros anillos tales como un anillo de benceno o puede formar un anillo espiránico o un anillo reticulado; ejemplos de los mismos incluyen piridinio, N-metilimidazolio, N-metilmorfolinio, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecano, 1,8-diazabicyclo[4.3.0]-7-noneno, y guanidino). Ejemplos del ion metálico incluyen iones metálicos seleccionados de un ion de metal alcalino (por ejemplo, un ion de litio, un ion de sodio, o un ion de potasio) y un ion de metal alcalinotérreo (por ejemplo, un ion berilio, un ion de magnesio, o un ion de calcio), y entre estos, es preferente un ion de metal alcalino. En caso de que haya una pluralidad de  $M^{21}$ , la pluralidad de  $M^{21}$  pueden ser iguales o diferentes entre sí.

50  $M^{21}$  es preferentemente un ion hidrógeno, un ion de base orgánica, o un ion de metal alcalino, más preferentemente un ion hidrógeno, un ion heterocíclico orgánico, un ion de litio, un ion de sodio, o un ion de potasio, incluso más preferentemente un ion hidrógeno, piridinio, N-alquilmorfolinio (preferentemente N-metilmorfolinio), o N-alquilimidazolio (preferentemente N-metilimidazolio), y particularmente preferentemente un ion de litio o un ion de sodio.

$n^{21}$  y  $n^{22}$  representan cada uno independientemente un entero de 1 a 4, y  $m^{21}$  y  $m^{22}$  representan cada uno 0 o 1.

60  $n^{21}$  y  $n^{22}$  preferentemente representan cada uno independientemente 1 a 3, más preferentemente representan cada uno independientemente 1 o 2, y particularmente preferentemente representan cada uno independientemente 1.  $m^{21}$  y  $m^{22}$  representan cada uno 0 o 1, y preferentemente representan cada uno 0.

65  $J^1$  representa un enlace sencillo, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CR<sup>28</sup>R<sup>29</sup>-, o un grupo alqueno. R<sup>28</sup> y R<sup>29</sup> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, o un átomo de halógeno.

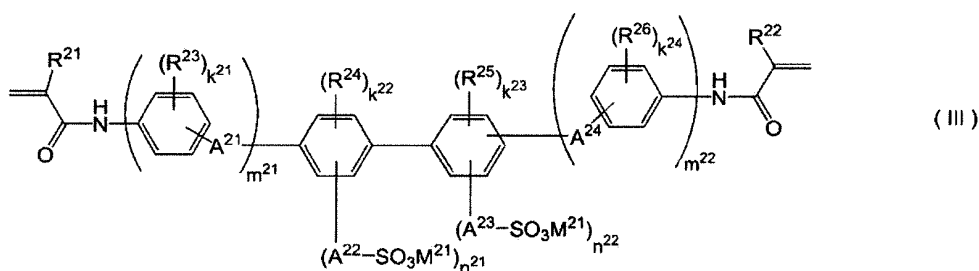
$J^1$  es preferentemente un enlace sencillo, -O-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CR<sup>28</sup>R<sup>29</sup>-, o un grupo alqueno (preferentemente un

grupo etileno), más preferentemente un enlace sencillo,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CR}^{28}\text{R}^{29}-$ , o un grupo alqueniilo, y particularmente preferentemente un enlace sencillo.

5  $\text{R}^{28}$  y  $\text{R}^{29}$  preferentemente representan cada uno independientemente un grupo alquilo o un átomo de halógeno, y más preferentemente representan cada uno independientemente un grupo metilo o un átomo de flúor.

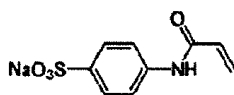
$p^{21}$  representa un entero igual o mayor de 1.  $p^{21}$  es preferentemente 1 a 5, más preferentemente 1 a 3, y particularmente preferentemente 1.  $q^{21}$  representa un entero de 0 a 4.  $q^{21}$  es preferentemente 0 a 3, más preferentemente 0 a 2, incluso más preferentemente 0 o 1, y particularmente preferentemente 1.

10 El monómero representado por la Fórmula II es preferentemente un monómero representado por la siguiente Fórmula III.

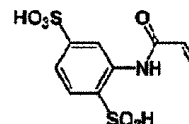


15 En la Fórmula III,  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}^{22}$ ,  $\text{R}^{23}$ ,  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$ ,  $\text{R}^{26}$ ,  $k^{21}$ ,  $k^{22}$ ,  $k^{23}$ ,  $k^{24}$ ,  $\text{A}^{21}$ ,  $\text{A}^{22}$ ,  $\text{A}^{23}$ ,  $\text{A}^{24}$ ,  $\text{M}^{21}$ ,  $m^{21}$ ,  $m^{22}$ ,  $n^{21}$ , y  $n^{22}$  tienen la misma definición que  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}^{22}$ ,  $\text{R}^{23}$ ,  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$ ,  $\text{R}^{26}$ ,  $k^{21}$ ,  $k^{22}$ ,  $k^{23}$ ,  $k^{24}$ ,  $\text{A}^{21}$ ,  $\text{A}^{22}$ ,  $\text{A}^{23}$ ,  $\text{A}^{24}$ ,  $\text{M}^{21}$ ,  $m^{21}$ ,  $m^{22}$ ,  $n^{21}$ , y  $n^{22}$  en la Fórmula II, respectivamente, y los intervalos preferentes de los mismos también son los mismos.

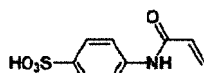
20 A continuación se mostrarán ejemplos específicos del compuesto representado por la Fórmula II, pero la presente invención no se limita a los ejemplos específicos. M-1 a M-10 mostrados a continuación son monómeros monofuncionales, y M-11 a M-22 son monómeros polifuncionales.



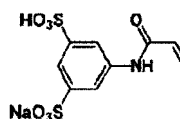
M-1



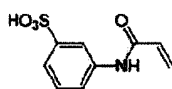
M-6



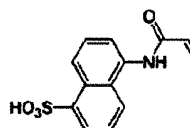
M-2



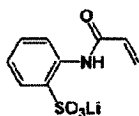
M-7



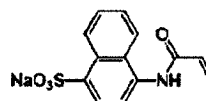
M-3



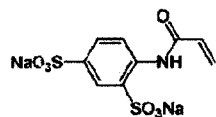
M-8



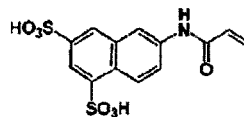
M-4



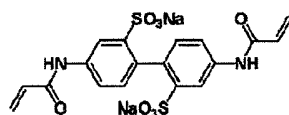
M-9



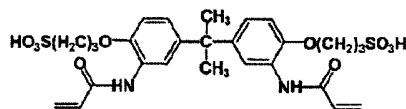
M-5



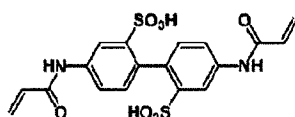
M-10



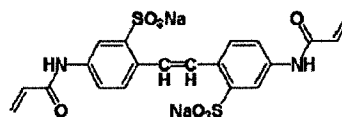
M-11



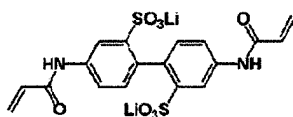
M-16



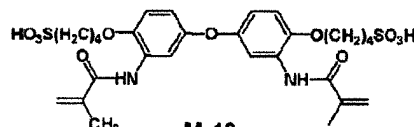
M-12



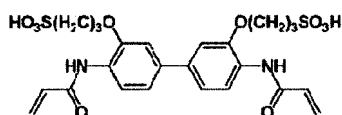
M-17



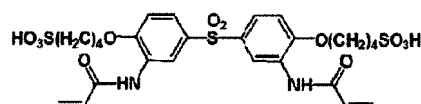
M-13



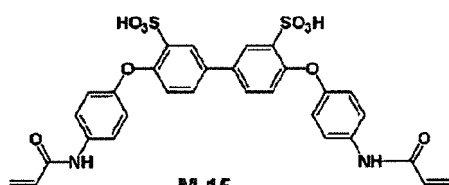
M-18



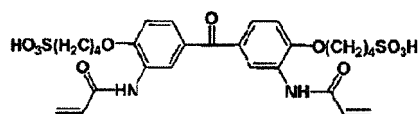
M-14



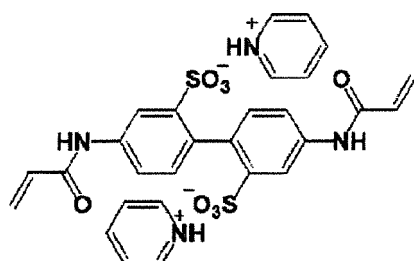
M-19



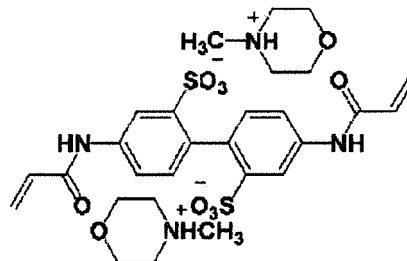
M-15



M-20



M-21



M-22

Como el componente B, puede usarse un monómero monofuncional que contiene un grupo carboxilo y, por ejemplo, puede usarse un ácido graso insaturado. Ejemplos de los mismos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido

itaconico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, y similares.

En la presente invención, es preferente que al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en el componente A, el componente B, y otros compuestos polimerizables sea un compuesto polimerizable polifuncional.

5 Es más preferible que la composición para formar una membrana contenga un monómero polimerizable polifuncional como componente A. Es preferente usar un compuesto polimerizable polifuncional, porque luego se introduce una reticulación en la membrana polimérica funcional, y se reduce la fracción en volumen de poros.

10 El contenido del compuesto polimerizable polifuncional es, con respecto al contenido sólido total de la composición para formar una membrana, preferentemente 10 % a 90 % en masa, más preferentemente 20 % a 85 % en masa, e incluso más preferentemente 30 % a 80 % en masa.

15 El contenido del compuesto polimerizable polifuncional con respecto a una masa total del compuesto polimerizable es preferentemente 10 % a 95 % en masa, más preferentemente 20 % a 90 % en masa, e incluso más preferentemente 30 % a 85 % en masa.

Si el contenido del compuesto polimerizable polifuncional está dentro del intervalo anterior, se forma una reticulación apropiada en la membrana polimérica funcional obtenida.

20 En la presente invención, un tipo de componente A y un tipo de componente B pueden usarse individualmente, o dos o más tipos de componente A y dos o más tipos de componente B pueden usarse en combinación.

25 Una relación entre un equivalente molar del grupo funcional aniónico que tiene el componente A y un equivalente molar del grupo funcional aniónico que tiene el componente B es 90:10 a 50:50. Si la relación de contenido está dentro del intervalo anterior, la capacidad de intercambio iónico se vuelve excelente y se obtiene una baja fracción en volumen de poros.

30 La relación entre un equivalente molar del grupo funcional aniónico que tiene el componente A y un equivalente molar del grupo funcional aniónico que tiene el componente B es preferentemente 85:15 a 60:40, y más preferentemente 85:15 a 70:30.

35 Un contenido del componente A es, con respecto al contenido sólido total de la composición para formar una membrana de la presente invención, preferentemente 40 % a 90 % en masa, más preferentemente 50 % a 85 % en masa, e incluso más preferentemente 55 % a 80 % en masa. Es preferente que el contenido del componente A esté dentro del intervalo anterior, porque entonces se obtienen excelentes propiedades de intercambio iónico.

40 Un contenido del componente B es, con respecto al contenido sólido total de la composición para formar una membrana de la presente invención, preferentemente 3 % a 50 % en masa, más preferentemente 5 % a 45 % en masa, e incluso más preferentemente 10 % a 30 % en masa. Es preferente que el contenido del componente B esté dentro del intervalo anterior, porque entonces se obtiene una membrana polimérica funcional que tiene una baja fracción en volumen de poros.

45 En la presente invención, un contenido total de compuestos polimerizables que incluyen otros compuestos polimerizables que se describirán posteriormente es, con respecto al contenido sólido total de la composición para formar una membrana, preferentemente 80 % a 99 % en masa, más preferentemente 85 % a 98 % en masa, e incluso más preferentemente 90 % a 97 % en masa.

(Distancia cadena principal-grupo funcional aniónico)

50 En la presente invención, es preferente que exista una diferencia entre una distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente A y una distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente B, y la diferencia es más preferentemente igual o mayor de 4.

55 En este documento, la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico significa el número de átomos de la cadena principal, que se establece cuando se forma un polímero, al grupo funcional aniónico. Los átomos de N, O, C y similares se consideran iguales entre sí, y se cuenta el número de estos átomos. Además, los átomos que constituyen el grupo aniónico funcional, tales como C de un grupo carboxilo y S de un grupo sulfuro, no se cuentan.

60 Las Figuras 2A a 2D son vistas que ilustran la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico.

65 En la Figura 2A, la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico es el número de átomos desde un átomo de carbono que tiene un doble enlace etilénicamente insaturado que forma la cadena principal, que se establece cuando se forma un polímero, al grupo funcional aniónico. En MN-1, se cuenta el número de átomos indicados con círculos, y la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico así obtenida es 4. Asimismo, en la Figura 2B, una distancia de grupo funcional aniónico de cadena principal en MN-2 es 4.

CL-1 en la Figura 2C es un compuesto polimerizable difuncional, y cuando se forma un polímero, dos enlaces etilénicamente insaturados y una parte entre ellos forman una cadena principal. Por tanto, como muestra el átomo indicado por un círculo, La distancia principal del grupo funcional aniónico de cadena principal es 1.

5 CL-2 en la Figura 2D es un compuesto polimerizable difuncional al igual que el compuesto que se muestra en la Figura 2C, y cuando se forma un polímero, dos enlaces etilénicamente insaturados y una parte entre ellos forman una cadena principal. En CL-2, un grupo funcional aniónico está unido directamente a la cadena principal y, por tanto, la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico es 0.

10 En caso de que se usen varios tipos de compuestos como el componente A o B, como la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico, se utiliza un valor obtenido calculando el promedio del número de átomos basado en un equivalente del grupo funcional aniónico. Es decir, el número de la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico es el promedio de las distancias cadena principal-grupo funcional aniónico.

15 Específicamente, en caso de que se usen 0,1 mol de MN-1 y 0,2 mol de CL-1 como componente A, una distancia cadena principal-grupo funcional aniónico L del componente A se calcula de la siguiente manera.

$$L = \{( \text{distancia cadena principal-grupo funcional aniónico de MN-1} ) \times 0,1 + ( \text{distancia cadena principal-grupo funcional aniónico de CL-1} ) \times 0,2\} \div (0,1 + 0,2) = (4 \times 0,1 + 1 \times 0,2) \div (0,1 + 0,2) = 2$$

20 Por tanto, en el caso anterior, la distancia cadena principal-grupo funcional iónico L es igual a 2.

Además, en caso de que se usen 0,1 mol de MN-1 descrito anteriormente y 0,2 mol de CL-2 como componente A, la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico L del componente A se calcula de la siguiente manera.

$$L = \{( \text{distancia cadena principal-grupo funcional aniónico de MN-1} ) \times 0,1 + ( \text{distancia cadena principal-grupo funcional aniónico de CL-2} ) \times 0,2 \times 2 \text{ (equivalente/mol)}\} \div (0,1 + 0,2 \times 2) = (4 \times 0,1) \div (0,1 + 0,4) = 0,8$$

30 Por tanto, en el caso anterior, la distancia cadena principal-grupo funcional iónico L es igual a 0,8.

35 Como se describió anteriormente, una diferencia entre la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente A y la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente B es preferentemente igual o mayor de 4. Presumiblemente, combinando monómeros cuyas cadenas laterales a las que se une el grupo funcional aniónico tengan diferentes longitudes, el polímero formado puede tener una estructura en forma de peine y, por tanto, se pueden reducir los huecos en la membrana. En particular, presumiblemente, si la diferencia entre la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente A y la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente B es igual o mayor de 4, el efecto mencionado puede hacerse fuerte. Presumiblemente, como resultado, pueden exhibirse tanto el efecto obtenido mediante el uso de monómeros con diferente acidez como el efecto de reducir aún más los huecos por la estructura tipo peine, y por tanto puede obtenerse una membrana de polímero funcional que tenga mejor transparencia y resistencia a la incrustación.

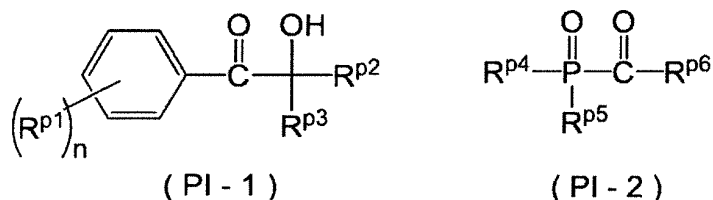
45 La diferencia entre la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente A y la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente B es preferentemente igual o mayor de 4, más preferentemente 4 a 15, e incluso más preferentemente 6 a 15.

50 Es preferente que la diferencia entre la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente A y la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente B sea igual o inferior a 15, porque entonces los pesos moleculares de los monómeros se vuelven apropiados, se inhibe una disminución en la densidad de carga de toda la membrana y se inhibe un aumento en la resistencia de la membrana.

Desde el punto de vista de la facilidad de disponibilidad del compuesto, es preferente que la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente B sea mayor que la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente A.

55 Componente C: iniciador de fotopolimerización representado por la Fórmula PI-1 o PI-2

La composición de la presente invención contiene un iniciador de fotopolimerización representado por la Fórmula PI-1 y/o un iniciador de fotopolimerización representado por la Fórmula PI-2.



60

En la Fórmula PI-1,  $R^{p1}$  representa un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi o un grupo arilo,  $R^{p2}$  y  $R^{p3}$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi o un grupo arilo,  $R^{p2}$  y  $R^{p3}$  pueden formar un anillo uniéndose entre sí, y n representa un entero de 0 a 5.

En la Fórmula PI-2,  $R^{p4}$  representa un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquiltio o un grupo ariltio,  $R^{p5}$  representa 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.

$R^{p1}$  es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene 2 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene 6 a 12 átomos de carbono. El grupo alquilo, grupo alqueno, grupo alcoxi, y grupo arilo pueden tener un sustituyente. El sustituyente no está limitado particularmente, y sus ejemplos incluyen un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo aciloxi, un grupo hidroxilo, y similares.

El grupo arilo del grupo arilo es preferentemente un grupo fenilo.

$R^{p1}$  es más preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene 1 a 4 átomos de carbono. En caso de que  $R^{p1}$  sea un grupo alcoxi, son preferibles un grupo metoxi y un grupo 2-hidroxietoxi. En caso de que  $R^{p1}$  sea un grupo alquilo, es preferente un grupo metilo sustituido con un grupo fenilo, y la molécula del grupo fenilo forma preferentemente una sustancia metilénica en su conjunto mediante la sustitución de  $-C(=O)-C(R^{p2})(R^{p3})(OH)$ .

$R^{p2}$  y  $R^{p3}$  preferentemente representan cada uno independientemente un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi o un grupo arilo, más preferentemente, representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene 6 a 10 átomos de carbono, incluso más preferentemente, representan cada uno independientemente un grupo alquilo, y particularmente preferentemente representan cada uno independientemente metilo. El grupo alquilo, grupo alqueno, grupo alcoxi, y grupo arilo pueden tener un sustituyente. El sustituyente no está limitado particularmente, y sus ejemplos incluyen un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo aciloxi, un grupo hidroxilo, y similares.

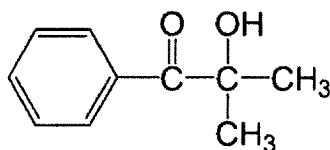
El anillo formado por la unión entre  $R^{p2}$  y  $R^{p3}$  es preferentemente un anillo de 5 o 6 miembros, y más preferentemente un anillo de ciclopentano o un anillo de ciclohexano.

En la Fórmula PI-2, el grupo alquilo en  $R^{p4}$  a  $R^{p6}$  es preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, y el grupo arilo en  $R^{p4}$  a  $R^{p6}$  es preferentemente un grupo arilo que tiene 6 a 16 átomos de carbono. El grupo arilo puede tener un sustituyente, y el sustituyente no está limitado particularmente. Ejemplos del sustituyente incluyen un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo aciloxi, un grupo hidroxilo, y similares, y entre estos, es preferente un grupo alquilo o un grupo alcoxi.

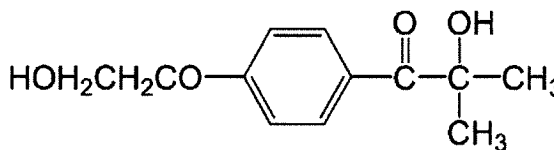
El grupo alquiltio o el grupo ariltio en  $R^{p4}$  y  $R^{p5}$  es un grupo alquiltio que tiene 1 a 12 átomos de carbono o un grupo ariltio que tiene 6 a 12 átomos de carbono. El grupo acilo en  $R^{p5}$  es preferentemente un grupo alquilcarbonilo o un grupo arilcarbonilo, y más preferentemente un grupo alquilcarbonilo que tiene 2 a 12 átomos de carbono o un grupo arilcarbonilo que tiene 7 a 17 átomos de carbono. Entre estos, un grupo arilcarbonilo es preferente como  $R^{p5}$ , y un grupo fenilcarbonilo que puede tener un sustituyente es particularmente preferente. El grupo acilo puede tener un sustituyente.

En la presente invención, como componente C, desde el punto de vista de las propiedades de curado, el iniciador de polimerización representado por la Fórmula PI-1 es más preferente que el iniciador de polimerización representado por la Fórmula PI-2.

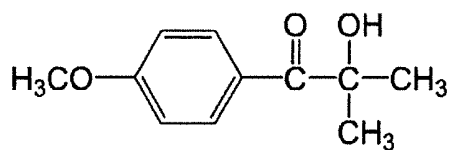
A continuación se mostrarán ejemplos específicos del iniciador de polimerización representado por la Fórmula PI-1 o PI-2, pero la presente invención no se limita a los mismos.



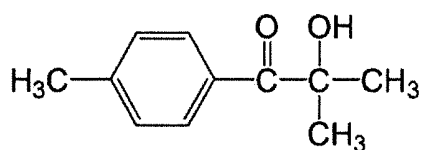
(PI - 1 - 1)



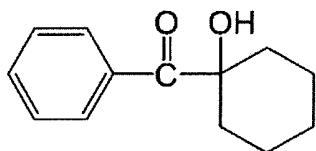
(PI - 1 - 2)



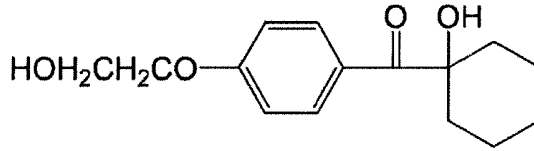
(PI - 1 - 3)



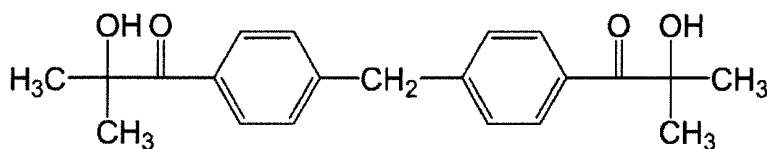
(PI - 1 - 4)



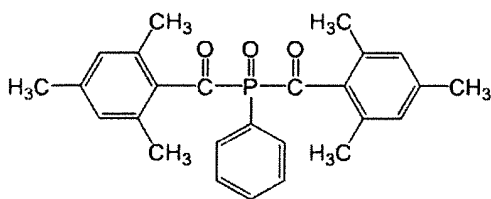
(PI - 1 - 5)



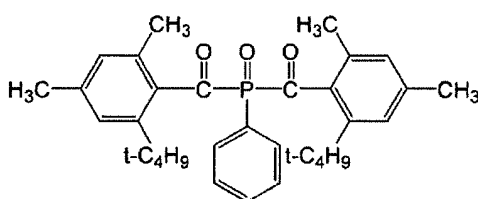
(PI - 1 - 6)



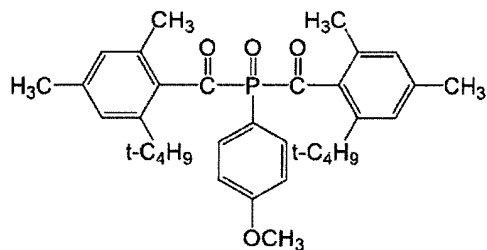
(PI - 1 - 7)



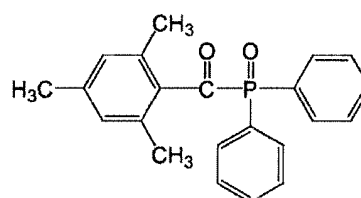
(PI - 2 - 1)



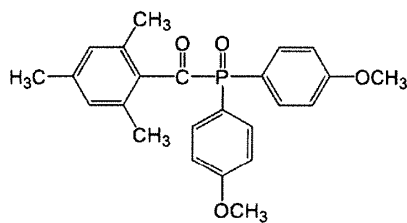
(PI - 2 - 2)



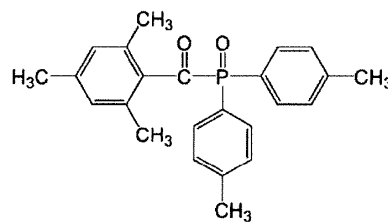
(PI - 2 - 3)



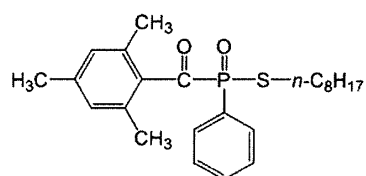
(PI - 2 - 4)



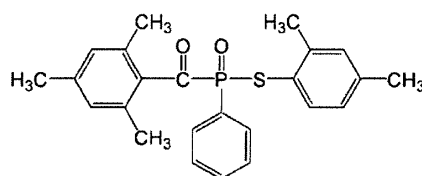
(PI - 2 - 5)



(PI - 2 - 6)



(PI - 2 - 7)



(PI - 2 - 8)

El iniciador de fotopolimerización representado por la Fórmula PI-1 y el iniciador de fotopolimerización representado por la Fórmula PI-2 están disponibles en BASF Japan Ltd. y similar.

- 5 En la presente invención, un contenido del componente C es, con respecto a 100 partes en masa como contenido sólido total de la composición para formar una membrana, preferentemente 0,1 a 10 partes en masa, más preferentemente 0,1 a 5 partes en masa, y particularmente preferentemente 0,5 a 3 partes en masa. Si el contenido está dentro del intervalo anterior, las propiedades de curado se vuelven excelentes.

10 (Otros componentes)

La composición para formar una membrana de la presente invención puede contener otros componentes además de los componentes A y C descritos anteriormente. Ejemplos de otros componentes incluyen un componente D: compuesto polimerizable distinto de los componentes A y B, un componente E: un iniciador de fotopolimerización distinto del componente C, un componente F: un cosensibilizador, un componente G: un inhibidor de polimerización, un componente H: un disolvente, un componente I: un compuesto de metal alcalino, y un componente J: otros componentes. Cada uno de estos se describirá a continuación.

20 Componente D: compuesto polimerizable distinto de los componentes A y B

La composición para formar una membrana de la presente invención puede contener, como un componente D, un compuesto polimerizable distinto de los componentes A y B. En este documento, es preferente que el componente D desempeñe un papel de ajuste de la hidrofiliicidad e hidrofobicidad, así como de la densidad de reticulación de la membrana, de modo que se ajuste la permeabilidad al agua de la membrana polimérica funcional de la presente invención o la resistencia eléctrica de la membrana.

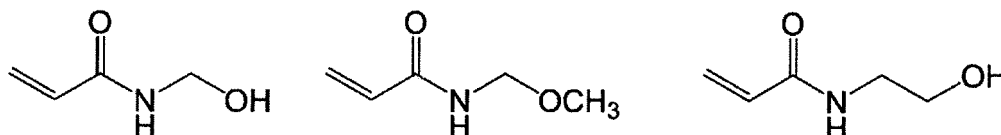
Los otros compuestos polimerizables mencionados anteriormente pueden ser cualquiera de monómeros, oligómeros y polímeros, y son preferentemente monómeros. En la presente invención, un oligómero significa un compuesto que tiene un peso molecular promedio en peso mayor de 3.000 e igual o menor de 10.000, y un polímero significa un compuesto que tiene un peso molecular promedio en peso mayor de 10.000.

Los "otros compuestos polimerizables monofuncionales" son compuestos polimerizables monofuncionales que no corresponden a los componentes A y B, y los ejemplos de esos otros compuestos polimerizables monofuncionales incluyen monómeros conocidos tales como ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, acrilamidas, metacrilamidas, esteres vinílicos, estirenos, acrilonitrilo, e imida de ácido maleico. El uso de estos monómeros puede mejorar varias propiedades físicas tales como formabilidad de membrana, resistencia de membrana, hidrofilia, hidrofobia, solubilidad, reactividad, y estabilidad. En cuanto a los métodos de síntesis de los monómeros, por ejemplo, es posible referirse a la sección de síntesis de ésteres en "The 5th Edition of The Course of Experimental Science 16, The Synthesis of Organic Compound (II-1)" editado por The Chemical Society of Japan o la sección de manipulación y purificación de monómeros en "The 5th Edition of The Course of Experimental Science 26, Polymer Chemistry", y similares.

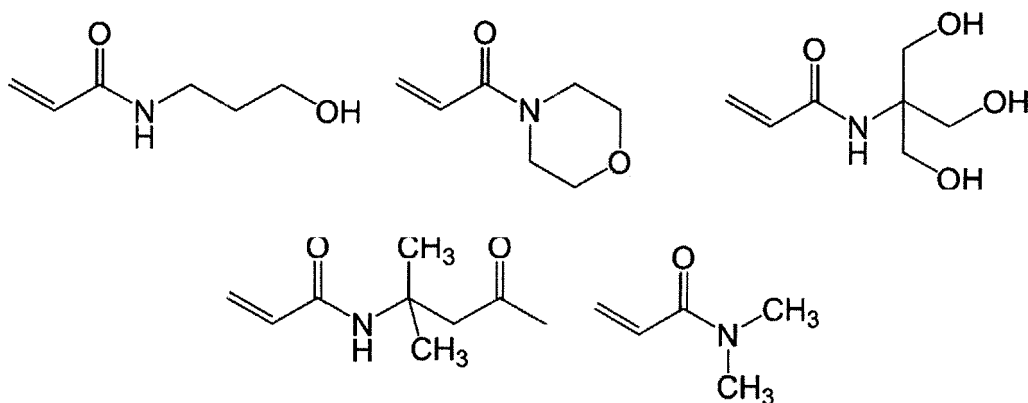
Entre estos, desde el punto de vista de la estabilidad y resistencia al pH de la membrana polimérica funcional obtenida, un compuesto que no tiene un enlace éster, un compuesto de (met)acrilamida, un compuesto de vinil éter, un compuesto de vinilo aromático, un compuesto de N-vinilo (monómero polimerizable que tiene un enlace amida), y un compuesto de alilo, son preferentes, y un compuesto de (met)acrilamida es particularmente preferente.

Ejemplos de los otros compuestos polimerizables monofuncionales mencionados anteriormente incluyen los compuestos descritos en los documentos JP2008-208190A o JP2008-266561A.

50 A continuación se mostrarán ejemplos específicos de los otros compuestos polimerizables monofuncionales mencionados anteriormente, pero la presente invención no se limita a los ejemplos específicos.



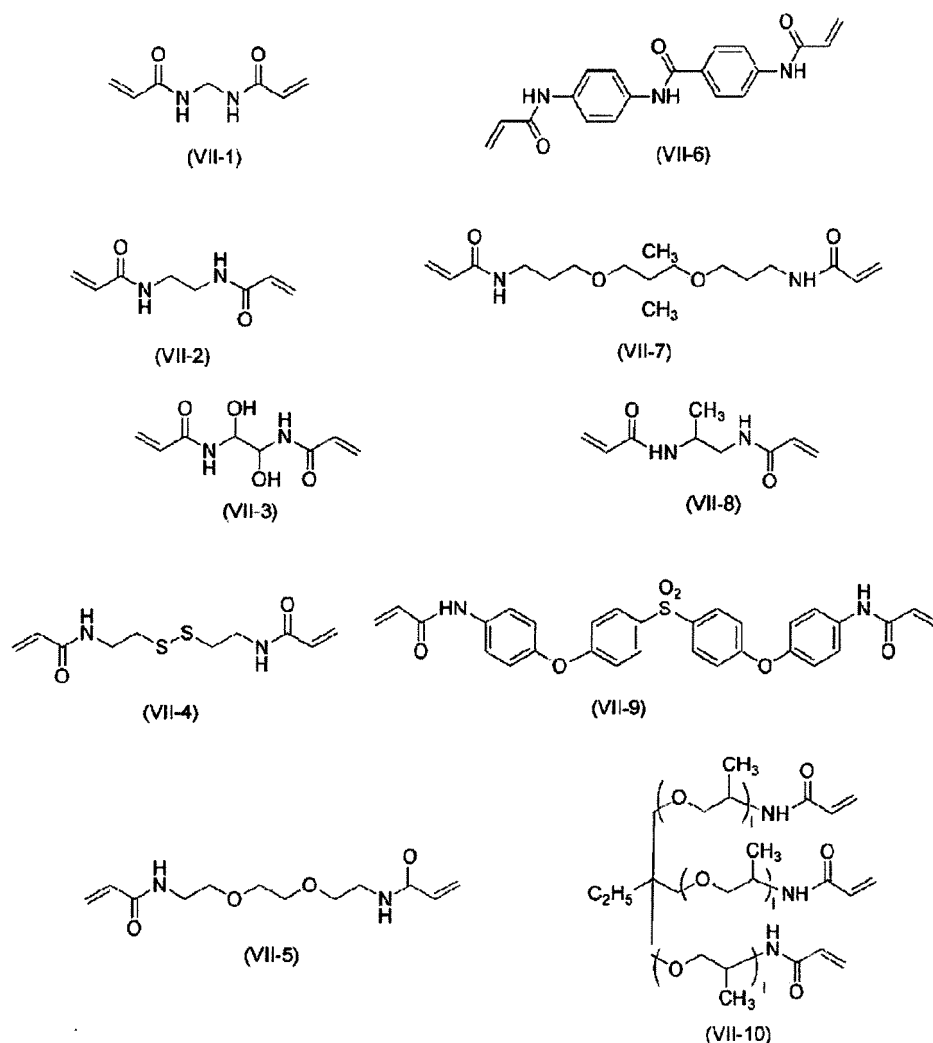




Estos compuestos se comercializan en Kohjin Co., Ltd., KYOWA HAKKO CHEMICAL CO., LTD., Fluka, Sigma-Aldrich Co. LLC., TOAGOSEI CO., LTD., y similares, y pueden sintetizarse fácilmente por métodos conocidos.

5 La composición para formar una membrana de la presente invención puede contener, como el componente D, un compuesto polimerizable polifuncional que tiene dos o más grupos funcionales. El componente D es preferentemente un compuesto de (met)acrilamida polifuncional.

10 A continuación se mostrarán ejemplos de compuestos polimerizables polifuncionales preferibles como componente D, pero la presente invención no se limita a los mismos.



En este documento, 1 en el compuesto (VII-10) representa un número entero igual o mayor de 1.

Desde el punto de vista de la capacidad de intercambio iónico, el contenido del componente D es preferentemente menor que el contenido total de los componentes A y B (el contenido del componente D es preferentemente menor que el contenido de los componentes A y B). El contenido del componente D es preferentemente igual o inferior a 90 % y más preferentemente igual o inferior a 75 % del contenido total de los componentes A y B.

Componente E: iniciador de fotopolimerización distinto del componente C

La composición para formar una membrana polimérica funcional de la presente invención puede contener, como componente E, iniciadores de fotopolimerización distintos del componente C (en adelante, también denominados otros iniciadores de fotopolimerización) además del componente C.

Ejemplos de iniciadores de fotopolimerización incluyen cetonas aromáticas excluyendo el compuesto representado por la Fórmula PI-1, un compuesto de acilfosfina excluyendo el compuesto representado por la Fórmula PI-2, un compuesto de sal de onio aromática, un peróxido orgánico, un tiocompuesto, un compuesto de hexaairilimidazol, un compuesto de éster de cetoxima, un compuesto de borato, un compuesto de azinio, un compuesto de metaloceno, un compuesto de éster activo, un compuesto que tiene un enlace carbono halógeno, un compuesto de alquilamina, y similar.

Ejemplos de cetonas aromáticas, el compuesto de óxido de acilfosfina, y el tiocompuesto incluyen preferentemente compuestos que tienen un esqueleto de benzofenona o un esqueleto de tioantona descrito en "RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY", pág. 77 a 117 (1993), y similares, y más preferentemente incluyen el compuesto de  $\alpha$ -tiobenzofenona descrito en el documento JP1972-6416B (JP-S47-6416B), el compuesto de éter de benzoína descrito en el documento JP1972-3981B (JP-S47-3981B), el compuesto de benzoína  $\alpha$ -sustituido descrito en el documento JP1972-22326B (JP-S47-22326B), el derivado de benzoína descrito en el documento JP1972-23664B (JP-S47-23664B), el éster de ácido aroilfosfónico descrito en el documento JP1982-30704A (JP-S57-30704A), la dialcoxibenzofenona descrita en el documento JP1985-26483B (JP-S60-26483B), los éteres de benzoína descritos en los documentos JP1985-26403B (JP-S60-26403B) y JP1987-81345A (JP-S62-81345A), las  $\alpha$ -aminobenzofenonas descritas en los documentos JP1989-34242B (JP-H01-34242B), US4318791A y EP0284561A1, el p-di(dimetilaminonobenzoil)benzeno descrito en el documento JP1990-211452A (JP-H02-211452A), la cetona aromática tio-sustituida descrita en el documento JP1986-194062A (JP-S61-194062A), el sulfuro de acilfosfina descrito en el documento JP1990-9597B (JP-H02-9597B), las tioantonas descritas en el documento JP1988-61950B (JP-S63-61950B), las cumarinas descritas en el documento JP1984-42864B (JP-S59-42864B), y similares. Además, también son preferentes los iniciadores de polimerización descritos en los documentos JP2008-105379A y JP2009-114290A. Además, los iniciadores de polimerización descritos en "Ultraviolet Curing System", Kiyomi Kato, United Engineering Center, 1989, pág. 65 a 148 y similares pueden ejemplificarse.

En la presente invención, se usa preferentemente un iniciador de polimerización soluble en agua.

En este documento, el iniciador de polimerización soluble en agua significa un iniciador de polimerización que tiene la propiedad de disolverse en una cantidad igual o mayor del 0,5 % en masa en agua destilada a 25 °C. El iniciador de fotopolimerización soluble en agua se disuelve más preferentemente en una cantidad igual o mayor del 1 % en masa y particularmente preferentemente se disuelve en una cantidad igual o mayor del 3 % en masa en agua destilada a 25 °C.

En la presente invención, el contenido total de iniciadores de fotopolimerización incluyendo otros iniciadores de fotopolimerización es preferentemente, con respecto a 100 partes en masa como la masa del contenido sólido total en la composición para formar una membrana polimérica funcional, preferentemente 0,1 a 10 partes en masa, más preferentemente 0,1 a 5 partes en masa, e incluso más preferentemente 0,3 a 2 partes en masa.

El contenido de otros iniciadores de fotopolimerización es preferentemente igual o menor que el contenido del componente C. El contenido de otros iniciadores de fotopolimerización es, con respecto al contenido del componente C, más preferentemente igual o inferior a 75 % en masa, incluso más preferentemente igual o inferior a 50 % en masa, particularmente preferentemente igual o inferior a 25 % en masa, y lo más preferentemente igual o inferior a 10 % en masa.

Componente F: cosensibilizador

Un compuesto conocido, que mejora adicionalmente la sensibilidad o las funciones para evitar que la polimerización se vea impedida debido al oxígeno, puede añadirse como cosensibilizador a la composición para formar una membrana polimérica funcional de la presente invención.

Ejemplos del cosensibilizador incluyen aminas tales como los compuestos descritos en MR Sander *et al.*, "Journal of Polymer Society", Vol. 10, pág. 3173 (1972), JP1969-20189B (JP-S44-20189B), JP1976-82102A (JP-S51-82102A), JP1977-134692A (JP-S52-134692A), JP1984-138205A (JP-S59-138205A), JP1985-84305A (JP-S60-84305A),

JP1987-18537A (JP-S62-18537A), JP1989-33104A (JP-S64-33104A), y Research Disclosure, n.º 33825. Ejemplos específicos de los mismos incluyen trietanolamina, éster etílico del ácido p-dimetilaminobenzoico, p-formildimetilanilina, p-metiltiodimetilanilina, y similares.

5 Los ejemplos también incluyen tioles y sulfuros tales como los compuestos de tiol descritos en los documentos JP1978-702A (JP-S53-702A), JP1980-500806B (JP-S55-500806B), y JP1993-142772A (JP-H05-142772A) y los compuestos disulfuro descritos en el documento JP1981-75643A (JP-S56-75643A). Ejemplos específicos de los mismos incluyen 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzoxazol, 2-mercaptobencimidazol, 2-mercapto-4(3H)-quinazolina, β-mercaptonaftaleno, y similares.

10 Los ejemplos también incluyen un compuesto de aminoácido (por ejemplo, N-fenilglicina), el compuesto de metal orgánico descrito en el documento JP1973-42965B (JP-S48-42965B) (por ejemplo, acetato de tributilestaño), el donador de hidrógeno descrito en el documento JP1980-34414B (JP-S55-34414B), el compuesto de azufre descrito en el documento JP1994-308727A (JP-H06-308727A) (por ejemplo, tritiano), el compuesto de fósforo descrito en el documento JP1994-250387A (JP-H06-250387A) (fosfito de dietilo o similares), los compuestos de Si-H y Ge-H descritos en el documento JP1996-65779A (JP-H08-65779A), y similares.

Componente G: inhibidor de polimerización

20 En la presente invención, para impartir estabilidad a una solución de revestimiento, la composición para formar una membrana contiene preferentemente un inhibidor de polimerización.

25 Como inhibidor de la polimerización, pueden usarse inhibidores de polimerización conocidos, y sus ejemplos incluyen un compuesto de fenol, un compuesto de hidroquinona, un compuesto de amina, un mercaptocompuesto, y similares.

30 Ejemplos específicos del compuesto de fenol incluyen fenol impedido (fenol que tiene un grupo t-butilo en posición orto, y ejemplos típicos del mismo incluyen 2,6-di-t-butil-4-metilfenol) y bisfenol. Ejemplos específicos del compuesto de hidroquinona incluyen monometil éter hidroquinona.

Un tipo de estos inhibidores de polimerización puede usarse individualmente, y dos o más tipos de los mismos pueden usarse en combinación.

35 El contenido del inhibidor de polimerización es, con respecto a 100 partes en masa como la masa del contenido sólido total en la composición para formar una membrana polimérica funcional, preferentemente de 0,01 a 5 partes en masa, más preferentemente 0,01 a 1 partes en masa, e incluso más preferentemente 0,01 a 0,5 partes en masa.

Componente H: disolvente

40 La composición para formar una membrana polimérica funcional de la presente invención puede contener un disolvente como componente H. El contenido del disolvente en la composición para formar una membrana polimérica funcional es, con respecto a la cantidad total de la composición para formar una membrana polimérica funcional, preferentemente 5 % a 50 % en masa, más preferentemente 10 % a 50 % en masa, e incluso más preferentemente 10 % a 40 % en masa.

45 Si la composición contiene el disolvente, la reacción de polimerización y curado transcurre uniformemente y sin problemas. Además, en caso de que se impregne un soporte poroso con una composición para formar una membrana polimérica funcional, la impregnación transcurre sin problemas.

50 Como disolvente, se usa preferentemente uno o ambos de agua y un disolvente que tiene una solubilidad igual o superior a 5 % en masa en agua, y se usa más preferentemente uno o ambos de agua y un disolvente que se mezcla fácilmente con agua. Por tanto, son preferentes agua y un disolvente seleccionado de disolventes solubles en agua, y es preferente usar agua o un disolvente soluble en agua solo o usar una mezcla de los mismos.

55 Como disolvente soluble en agua, en particular, un disolvente basado en alcohol, un disolvente a base de éter que es un disolvente polar aprótico, 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, son particularmente preferentes.

60 Ejemplos del disolvente basado en alcohol incluyen metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, y similares. Un tipo de estos puede usarse individualmente, o dos o más tipos de los mismos pueden usarse en combinación.

65 Como disolvente polar aprótico se incluye dimetilsulfóxido, dimetil imidazolidinona, sulfolano, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, acetonitrilo, acetona, dioxano, tetrametilurea, hexametilfosforamida, hexametilfosforotriamida, piridina, propionitrilo, butanona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, diacetato de etilenglicol, γ-

butirolactona, y similares, se ejemplifican como disolventes preferentes. Entre estos, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilimidazolinona, sulfolano, acetona, acetonitrilo, o tetrahidrofurano, es preferente. Un tipo de estos puede usarse individualmente, o dos o más tipos de los mismos pueden usarse en combinación.

5

Componente I: compuesto de metal alcalino

La composición para formar una membrana polimérica funcional de la presente invención puede contener un compuesto de metal alcalino, que es un monómero que tiene un grupo funcional aniónico, de modo que mejore la solubilidad de los componentes A y B. Como compuestos de metal alcalino, una sal de hidróxido, una sal de cloruro, una sal de ácido nítrico, y similares, de litio, sodio, y potasio, son preferibles. Entre estos, es más preferente un compuesto de litio, y 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, hexafluorofosfato de litio, y hexafluoroarseniato de litio.

15

En este documento, también es preferente usar el compuesto de metal alcalino de modo que se neutralicen la composición para formar una membrana polimérica funcional y una mezcla de soluciones de composiciones para formar una membrana polimérica funcional.

20

El compuesto de metal alcalino puede ser un hidrato. Un tipo de compuesto de metal alcalino puede usarse individualmente, o dos o más tipos de los mismos pueden usarse en combinación.

25

En caso de que se añada el compuesto de metal alcalino, la cantidad añadida del mismo es, con respecto a 100 partes en masa como la masa del contenido sólido total de la composición para formar una membrana polimérica funcional, preferentemente 0,1 a 20 partes en masa, más preferentemente 1 a 20 partes en masa, e incluso más preferentemente 5 a 20 partes en masa.

Componente J: otros componentes

30

Para ajustar las propiedades físicas de la membrana, se pueden añadir diversos compuestos poliméricos a la composición para formar una membrana polimérica funcional de la presente invención. Como compuestos poliméricos, es posible utilizar un polímero acrílico, una resina de poliuretano, una resina de poliamida, una resina de poliéster, una resina epoxi, una resina de fenol, una resina de policarbonato, una resina de polivinil butiral, una resina de polivinil formal, goma laca, una resina a base de vinilo, una resina acrílica, una resina basada en caucho, ceras, otras resinas naturales, y similares. Se pueden usar dos o más tipos de estos en combinación.

35

Además, para ajustar las propiedades físicas de la solución, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico, un compuesto de flúor orgánico, y similar, también puede añadirse.

40

Ejemplos específicos del tensioactivo incluyen un tensioactivo aniónico tal como alquilbencenosulfonato, alquilnaftalenosulfonato, una sal de ácido graso superior, sulfonato de un éster de ácido graso superior, una sal de éster de ácido sulfúrico de alcohol éter superior, sulfonato de alcohol éter superior, carboxilato de alquilo de alquilsulfonamida superior, un tensioactivo no iónico tal como fosfato de alquilo, polioxietileno alquil éter, polioxietileno alquil fenil éter, éster de ácido graso de polioxietileno, éster de ácido graso de sorbitán, un aducto de óxido de etileno de acetilenglicol, aducto de óxido de etileno de glicerina, un tensioactivo no iónico tal como éster de ácido graso de polioxietilenosorbitán, un tensioactivo anfótero tal como alquil betaína o amida betaína, un tensioactivo basado en silicio, un tensioactivo basado en flúor, y similares. El tensioactivo puede seleccionarse adecuadamente de estos, tensioactivos conocidos en la técnica relacionada, y derivados de los mismos.

45

50

Ejemplos específicos de un dispersante polimérico incluyen polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, polivinilmetiléter, óxido de polietileno, polietilenglicol, polipropilenglicol, poliacrilamida, y similares. Entre estos, se usa preferentemente polivinilpirrolidona.

55

Si fuera necesario, la composición puede contener, por ejemplo, un tensioactivo, un potenciador de viscosidad, un ajustador tensión superficial, y un conservante, además del compuesto de metal alcalino mencionado anteriormente.

(Membrana polimérica funcional)

60

La membrana polimérica funcional de la presente invención es una membrana obtenida por polimerización (curado) de la composición para formar una membrana polimérica funcional de la presente invención, y es preferentemente una membrana obtenida por fotopolimerización (fotocurado).

65

La membrana polimérica funcional de la presente invención tiene un grupo funcional aniónico y puede usarse como membrana electrolítica (membrana de intercambio iónico). La membrana polimérica funcional de la presente invención puede realizar el intercambio de Na<sup>+</sup> como un catión en agua que contiene una sal tal como NaCl.

En la presente invención, particularmente porque la composición de la presente invención contiene los componentes A a C, se imparte curabilidad UV a la composición. Por tanto, se obtiene una membrana polimérica funcional en un corto período de tiempo, y se puede preparar una membrana electrolítica a bajo coste con excelente productividad.

5 Una membrana ideal de intercambio iónico tiene baja resistencia de membrana, baja permeabilidad al agua y alto grado de permselectividad (selectividad en intercambio y separación catión/anión). Generalmente, cuanto mayor sea la densidad de carga por peso molecular de una estructura unitaria, menor es la resistencia de membrana y mayor es la permselectividad. Además, cuanto mayor es la densidad de reticulación, más se puede reducir la permeabilidad al agua.

10 <Soporte>

La membrana polimérica funcional de la presente invención tiene preferentemente un soporte, y más preferentemente tiene un soporte poroso.

15 Ejemplos del soporte incluyen una película de resina, tela tejida, tela no tejida, esponja, y similares. Entre estos, es preferente la tela no tejida.

20 Ejemplos del soporte poroso incluyen tela tejida, tela no tejida, una película tipo esponja, una película que tiene agujeros pasantes finos, y similar.

25 Ejemplos de materiales que forman el soporte incluyen poliolefina (polietileno, polipropileno, o similar), poliácronitrilo, cloruro de polivinilo, poliéster, poliamida, polisulfona, polietersulfona, polifenileno sulfona, sulfuro de polifenileno, poliimida, polieterimida, poliamidaimida, policarbonato, una resina de acrílico, acetato de celulosa, poliolefina, fluoruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, polihexafluoropropileno, policlorotrifluoroetileno, y un copolímero de estos.

30 Como soportes porosos disponibles comercialmente, los comercializados por Japan Vilene Company, Ltd, Freudenberg & Co. KG, Filtration Technologies, LLC, y Sefar AG, se ejemplifican.

Es preferente que el soporte sea hidrófilo. Como técnica para hacer que el soporte sea hidrófilo, es posible utilizar métodos de tratamiento generales tales como un tratamiento de corona, un tratamiento con ozono, un tratamiento con ácido sulfúrico, y un tratamiento con agente de acoplamiento de silano.

35 El grosor del soporte es preferentemente 10 a 500  $\mu\text{m}$ , más preferentemente 20 a 400  $\mu\text{m}$ , incluso más preferentemente 50 a 300  $\mu\text{m}$ , y particularmente preferentemente 80 a 300  $\mu\text{m}$ .

40 La membrana polimérica funcional de la presente invención es preferentemente una membrana que tiene una resina, que tiene unidades constitutivas derivadas de los componentes A y B, en la superficie y/o el interior del soporte poroso.

Además, la membrana polimérica funcional de la presente invención es preferentemente una membrana que contiene agua, y más preferentemente una membrana en donde la resina, que tiene unidades constitutivas derivadas de los componentes A y B, está en forma de gel que contiene agua.

45 <Método para fabricar la membrana polimérica funcional>

50 Es preferente que la membrana polimérica funcional de la presente invención se forme revistiendo el soporte mencionado anteriormente con la composición para formar una membrana polimérica funcional que contiene al menos los componentes A a C, e irradiando el soporte revestido con rayos de energía (también denominada radiación actínica) de modo que se produzca una reacción de polimerización.

55 Como ejemplo del método para fabricar una membrana polimérica funcional de la presente invención, se ejemplifica un método en donde un soporte se reviste con la composición para formar una membrana de la presente invención, y el soporte revestido se irradia con radiación actínica de modo que se forme una membrana.

60 Las condiciones para formar la membrana polimérica funcional de la presente invención no están limitadas particularmente. La temperatura es preferentemente -30  $^{\circ}\text{C}$  a 100  $^{\circ}\text{C}$ , más preferentemente -10  $^{\circ}\text{C}$  a 80  $^{\circ}\text{C}$  y, en particular, preferentemente 5  $^{\circ}\text{C}$  a 60  $^{\circ}\text{C}$ .

En la presente invención, puede permitirse que coexista un gas tal como aire u oxígeno en el momento de formación de la membrana. Es preferente que la membrana se forme en una atmósfera de gas inerte.

65 La membrana polimérica funcional de la presente invención puede prepararse mediante un proceso discontinuo (método discontinuo) usando un soporte fijo. La membrana polimérica funcional también puede prepararse mediante un proceso continuo (método continuo) utilizando un soporte móvil. El soporte puede tener la forma de un rollo que

se rebobina de forma continua. En el caso de un método continuo, cargando un soporte en una correa que se mueve continuamente, es posible realizar continuamente una etapa de revestimiento continuo del soporte con una solución de revestimiento como una composición para formar una membrana polimérica funcional y una etapa de formación de una membrana polimerizando y curando la composición. Aquí, solo una de la etapa de revestimiento y la etapa de formación de membrana puede realizarse continuamente.

Hasta que finalice la reacción de polimerización y curado después de que el soporte se impregne con la composición para formar una membrana polimérica funcional, también puede usarse un soporte temporal además del soporte (después de que finalice la reacción de polimerización y curado, la membrana se retira por pelado del soporte temporal).

Para el soporte temporal, no es necesario considerar la permeación de una sustancia y, por ejemplo, se puede usar cualquier material que incluya una placa de metal, como una placa de aluminio, siempre que el material se pueda fijar para formar una membrana.

El soporte poroso puede revestirse o impregnarse con la composición para formar una membrana polimérica funcional mediante diversos métodos, tales como recubrimiento de cortina, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por chorro de aire, revestimiento por deslizamiento, revestimiento con rodillo de presión, revestimiento con rodillo directo, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillo de revestimiento inferior, revestimiento con varilla, o revestimiento por pulverización. Puede revestirse una pluralidad de capas de forma simultánea o continua. Para revestir simultáneamente múltiples capas, revestimiento por cortina, revestimiento por deslizamiento, revestimiento con troquel de ranura, y revestimiento por extrusión, son preferentes.

En el método continuo, la membrana polimérica funcional se fabrica preferentemente continuamente sobre un soporte móvil usando la composición para formar una membrana polimérica funcional, más preferentemente usando una unidad de fabricación que incluya una parte de revestimiento de la composición para formar una membrana polimérica funcional, una fuente de irradiación para polimerizar y curar la composición para formar una membrana polimérica funcional, una parte de bobinado de membrana, y medios para mover el soporte a la fuente de irradiación y la parte de bobinado de membrana desde la parte de revestimiento de la composición para formar una membrana polimérica funcional.

En la presente invención, es preferente que la membrana polimérica funcional de la presente invención se prepare mediante las etapas de (i) revestir e impregnar un soporte con una solución de revestimiento como composición para formar una membrana polimérica funcional o realizar al menos una de recubrimiento e impregnación del soporte con la solución de revestimiento, (ii) irradiar la composición para formar una membrana polimérica funcional con luz de modo que se produzca una reacción de polimerización y curado, y (iii) despegar la membrana del soporte según se desee.

<Irradiación de radiación actínica>

En la unidad de fabricación mencionada anteriormente, la parte de revestimiento de la composición para formar una membrana polimérica funcional puede colocarse en una posición corriente arriba de la fuente de irradiación, y la fuente de irradiación se coloca en una posición corriente arriba de la parte de bobinado de membrana compuesta. Para que la composición tenga fluidez suficiente para el revestimiento realizado en una máquina de revestimiento de alta velocidad, la viscosidad a 35 °C de la composición para formar una membrana polimérica funcional es preferentemente menos de 4.000 mPa·s, más preferentemente 1 a 1.000 mPa·s, y lo más preferentemente 1 a 500 mPa·s. En caso de que se use un método de revestimiento tal como revestimiento de cuentas deslizantes, la viscosidad a 35 °C es preferentemente 1 a 100 mPa·s.

En una máquina de revestimiento de alta velocidad, El revestimiento del soporte móvil con la composición para formar una membrana polimérica funcional puede realizarse a una velocidad superior a 15 m/s y hasta una velocidad superior a 400 m/min.

En particular, en caso de que se use el soporte para mejorar la resistencia mecánica de la membrana, antes de revestir la superficie del soporte con la composición para formar una membrana polimérica funcional, por ejemplo, para mejorar la humectabilidad y adhesión del soporte, el soporte puede someterse a un tratamiento de descarga corona, un tratamiento de descarga incandescente, un tratamiento de llama, un tratamiento de radiación ultravioleta, y similar.

Durante la reacción de polimerización y curado, los compuestos polimerizables tales como los componentes A y B se polimerizan y, por tanto, se forma un polímero. Es preferible que la reacción de polimerización y curado se realice por irradiación de luz en las condiciones en las que la polimerización y el curado se producen con rapidez suficiente para formar una membrana en 30 segundos.

La reacción de polimerización y curado de la composición para formar una membrana polimérica funcional se inicia preferentemente en 60 segundos, más preferentemente en 15 segundos, de forma particularmente preferente en 5

segundos, y lo más preferentemente en 3 segundos, después de revestir el soporte con la composición para formar una membrana polimérica funcional.

5 Durante la reacción de polimerización y curado, la composición para formar una membrana polimérica funcional se irradia con luz preferentemente durante menos de 10 segundos, más preferentemente durante menos de 5 segundos, particularmente preferentemente durante menos de 3 segundos, y lo más preferentemente durante menos de 2 segundos. En el método continuo, mediante la velocidad a la que la composición para formar una membrana polimérica funcional irradiada continuamente con luz pasa a través del haz de irradiación y se mueve, se determina el tiempo de reacción de polimerización y curado.

10 En caso de que se usen rayos ultravioleta de alta intensidad (luz UV) en la reacción de polimerización y curado, es probable que se genere una cantidad significativa de calor. Por tanto, para evitar el sobrecalentamiento, una lámpara como fuente de luz y el soporte revestido con la composición para formar una membrana polimérica funcional o al menos uno de la lámpara como fuente de luz y el soporte revestido con la composición para formar una membrana polimérica funcional se enfría preferentemente usando aire refrigerante. En caso de que se irradie luz infrarroja (luz IR) a una dosis significativa junto con rayos UV, es preferente irradiar luz UV utilizando una placa de cuarzo reflectante de IR como filtro.

15 La radiación actínica es preferentemente rayos ultravioleta. Es preferente que la longitud de onda de irradiación coincida con una longitud de onda de absorción de cualquier iniciador de fotopolimerización contenido en la composición para formar una membrana polimérica funcional. Por ejemplo, la longitud de onda de irradiación es 400 a 320 nm para UV-A, 320 a 280 nm para UV-B, y 280 a 200 nm para UV-C.

20 La fuente de los rayos ultravioleta incluye una lámpara de arco de mercurio, una lámpara de arco de carbono, una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de mercurio de presión media, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de arco de plasma de flujo 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. Como fuente de rayos ultravioleta, es particularmente preferente un diodo emisor de luz ultravioleta tipo vapor de mercurio de presión media o alta. Además, para cambiar el espectro de emisión de la lámpara, puede estar presente un aditivo tal como un haluro metálico. En muchos casos, es particularmente adecuada una lámpara que tiene emisión máxima de 200 a 450 nm.

25 La salida de energía de la fuente de irradiación de la radiación actínica es preferentemente 20 a 1.000 W/cm, y más preferentemente 40 a 500 W/cm. Sin embargo, la producción de energía puede ser mayor o menor que la anterior siempre que se establezca una dosis de exposición deseada. Cambiando la intensidad de la exposición, puede ajustarse el grado de curado de la membrana. La dosis de exposición, que se mide en un intervalo de UV-B descrito anteriormente con respecto al dispositivo mencionado anteriormente mediante el uso de un radiómetro UV de alta energía (UV Power Puck™ fabricado por EIT-Instrument Markets, Inc.), es preferentemente al menos igual o mayor de 40 mJ/cm<sup>2</sup>, más preferentemente 100 a 2.000 mJ/cm<sup>2</sup>, e incluso más preferentemente 150 a 1.500 mJ/cm<sup>2</sup>. El tiempo de exposición puede seleccionarse libremente, pero es preferentemente corto y lo más preferentemente menos de 2 segundos.

30 En caso de que la velocidad de revestimiento sea alta, para obtener una dosis de exposición necesaria, puede usarse una pluralidad de fuentes de luz. En este caso, las intensidades de exposición de la pluralidad de fuentes de luz pueden ser iguales o diferentes entre sí.

<Dispositivo de intercambio iónico del módulo de membrana de separación>

35 La membrana polimérica funcional de la presente invención se fabrica preferentemente en una membrana compuesta combinada con un soporte poroso. Además, la membrana polimérica funcional se convierte preferentemente en un módulo de membrana de separación usando la membrana polimérica funcional. Además, mediante el uso de la membrana polimérica funcional, la membrana compuesta, o el módulo de membrana polimérico funcional de la presente invención, es posible preparar un dispositivo de intercambio iónico que tenga medios para intercambio iónico, desionización, o purificación. La membrana polimérica funcional también puede usarse adecuadamente como celda de combustible.

40 La membrana polimérica funcional de la presente invención puede usarse adecuadamente fabricándola en un módulo. Ejemplos del módulo incluyen un tipo espiral, un tipo de fibra hueca, un tipo de pliegues, un tipo tubular, un tipo de placa y marco, un tipo de pila, y similares.

45 El uso de la membrana polimérica de la presente invención se dirige principalmente al intercambio iónico en particular. Sin embargo, el uso de la membrana polimérica funcional de la presente invención no se limita al intercambio iónico, y se considera que la membrana polimérica funcional puede usarse adecuadamente como membrana conductora de protones para una pila de combustible y para eliminar una proteína y un virus.

## Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se explicará más específicamente describiendo ejemplos. Los materiales y la cantidad y proporción de los mismos utilizadas, el contenido de tratamiento, el procedimiento de tratamiento y similares que se muestran en los siguientes ejemplos pueden cambiarse apropiadamente dentro de un ámbito que no se aparte de la esencia de la presente invención. Por tanto, el ámbito de la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos específicos. En este documento, a menos que se especifique otra cosa, "parte" y "%" se basan en masa.

10 (Cálculo de la constante de disociación ácida pKa)

Las constantes de disociación ácida de los grupos funcionales aniónicos que tienen los componentes A y B se calcularon mediante el siguiente método. Específicamente, utilizando el software de dibujo de estructuras químicas "Marvin sketch" (fabricado por ChemAxon), se dibujaron las estructuras de los componentes que tienen los grupos funcionales aniónicos y se calcularon las constantes de disociación ácida. Cuando se seleccionan todas las estructuras y luego se selecciona "pKa" del menú "Cálculo", se muestra la constante de disociación ácida del componente correspondiente. Como la constante de disociación ácida en la presente invención, se utilizó el pKa de la parte de estructura correspondiente al grupo funcional aniónico.

20 (Preparación de la membrana polimérica funcional (membrana de intercambio catiónico))

Usando una varilla de alambre enrollado de 150  $\mu\text{m}$ , se revistió manualmente una placa de aluminio con cada composición compuesta como se muestra en las siguientes Tablas 1 y 2 a una velocidad de aproximadamente 5 m/min, y luego se cargó tela no tejida (FO-2223-10 fabricada por Freudenberg & Co. KG, grosor: 100  $\mu\text{m}$ ) en la solución de revestimiento, con la que se revistió la placa de aluminio, y se impregnó con la solución de revestimiento. Usando una varilla alrededor de la cual no se enrollaba un alambre, la solución de revestimiento sobrante se retiró de la tela no tejida. La temperatura de la solución de revestimiento en el momento del revestimiento fue aproximadamente 25 °C (temperatura ambiente). Usando una máquina de exposición a rayos UV (fabricada por Fusion UV Systems Inc, modelo Light Hammer 10, D-bulb, velocidad del transportador: 1,0 a 8,0 m/min, 100 % intensidad), se produjo una reacción de curado y polimerización en la tela no tejida impregnada con la solución de revestimiento (soporte impregnado con solución de revestimiento), preparando así una membrana de intercambio catiónico. La cantidad de exposición fue de 1.000 a 5.000  $\text{J}/\text{cm}^2$  en la región UV-A. La membrana obtenida se desprendió de la placa de aluminio y se almacenó durante al menos 12 horas en una solución de NaCl 0,1 M.

35 En caso de que la membrana se preparara calentando (Ejemplos comparativos 5 y 6), se realizó el mismo proceso que el descrito anteriormente hasta que se realizó la etapa de retirada de la solución de revestimiento, y luego el soporte impregnado con la solución de revestimiento se curó térmicamente poniéndose en un horno a una temperatura de 80 °C.

40 (Evaluación)

<Tiempo requerido para el curado (tiempo de exposición)>

45 El tiempo requerido para el curado se determinó como el tiempo de curado requerido para que una cantidad de un componente, que se eluyó cuando la membrana preparada se sumergió en agua, llegara a ser igual o menor que un límite de detección en cromatografía líquida.

<Fracción en volumen (%) de poros de membrana>

50 A partir de la resistencia eléctrica R de la membrana medida en soluciones de NaCl 0,5 M, 0,7 M, 1,5 M, 3,5 M y 4,5 M, la conductividad eléctrica A ( $\text{S}/\text{cm}^2$ ) de la membrana se calculó mediante la siguiente ecuación a.

$$A (\text{S}/\text{cm}^2) = 1/R \quad \text{Ecuación a}$$

55 Después, se midió una conductividad eléctrica de cada una de las soluciones de NaCl y el grosor de la membrana, y se calculó la conductividad eléctrica B ( $\text{S}/\text{cm}^2$ ) de cada una de las soluciones de NaCl por unidad de espesor de membrana. Se trazó un gráfico en donde el eje y mostraba la conductividad A de la membrana, y el eje x mostraba la conductividad eléctrica B ( $\text{S}/\text{cm}^2$ ) de cada una de las soluciones de NaCl con diferentes concentraciones por unidad de grosor de membrana, y en este momento, la intersección de y de una curva de aproximación (curva de aproximación de primer orden de un método de mínimos cuadrados) de las cinco representaciones obtenidas (resistencia eléctrica correspondiente a cada concentración) se indica por C, y la fracción en volumen de poros se calcula mediante la siguiente ecuación b. La membrana de intercambio iónico tiene preferentemente una baja fracción en volumen de poros que es preferentemente igual o inferior a 0,6 %, más preferentemente igual o menor a 0,5 %, e incluso más preferentemente igual o menor a 0,4 %.

65

$$\text{Fracción en volumen de poros } (A - C)/B \quad \text{Ecuación (b)}$$



<Resistencia de membrana (resistencia eléctrica de membrana)  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ >

5 Las dos superficies de la membrana impregnadas con una solución acuosa de NaCl 0,5 M durante aproximadamente 2 horas se limpiaron con papel de filtro seco, y la membrana se insertó en una celda de doble cámara (área efectiva de la membrana:  $1 \text{ cm}^2$ , se usó un electrodo de referencia Ag/AgCl (fabricado por Metrohm AG) como electrodo). Las dos cámaras de la celda de doble cámara se llenaron con 100 ml de NaCl a la misma concentración, y la celda de doble cámara se dejó en un tanque de agua termostático con una temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta que se estableció el equilibrio. Después de que la temperatura de la solución en la celda llegara a ser exactamente  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , se midió una resistencia eléctrica  $r_1$  usando un puente de corriente alterna (frecuencia:  $1.000 \text{ Hz}$ ). La concentración de NaCl para la medición se estableció en  $0,5 \text{ M}$ . Después, la membrana se eliminó de tal modo que la célula contuviera solo la solución acuosa de NaCl  $0,5 \text{ M}$ . Se midió una resistencia eléctrica  $r_2$  entre ambos electrodos, y se determinó una resistencia eléctrica  $r$  de la membrana mediante  $r_1 - r_2$ . Cuanto menor es el valor de la resistencia eléctrica, más preferente es la membrana como membrana de intercambio iónico.

15 <Permeabilidad al agua ( $\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{h})$ )>

20 La permeabilidad al agua de la membrana se midió usando un dispositivo que tiene un canal 10 de flujo mostrado en la Figura 1. En la Figura 1, la referencia 1 representa una membrana, y las referencias 3 y 4 representan canales de flujo de una solución de alimentación (agua pura) y una solución de extracción (NaCl  $4 \text{ M}$ ) respectivamente. La flecha indicada por la referencia 2 representa el flujo de agua separado de la solución de alimentación.

25 Se pusieron en contacto  $400 \text{ ml}$  de la solución de alimentación y  $400 \text{ ml}$  de la solución de extracción entre sí a través de la membrana (área de contacto de la membrana:  $18 \text{ cm}^2$ ). Se hizo que cada una de las soluciones fluyera a un caudal de  $0,11 \text{ cm}^3/\text{s}$  usando una bomba peristáltica en la dirección de la flecha indicada por la referencia 5. La velocidad a la que el agua en la solución de alimentación impregnó la solución de extracción a través de la membrana se analizó midiendo la masa de la solución de alimentación y la solución de extracción en tiempo real, determinando así la permeabilidad al agua. Cuanto menor es el valor de la permeabilidad al agua, más preferente es la membrana como membrana de intercambio iónico. Los valores mostrados en las tablas son valores multiplicados por  $10^5$ . Por ejemplo, el valor de medición del ejemplo 1 es  $4,00 \times 10^{-5} \text{ (ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{h}))$ .

30 Cuanto menor es el valor del producto de la resistencia eléctrica y la permeabilidad al agua, mayor es el rendimiento de la membrana como membrana de intercambio iónico. Se calculó el producto del valor de la resistencia eléctrica y el valor de la permeabilidad al agua (multiplicado por  $10^5$ ).

## 35 &lt;Ensayo de resistencia a la incrustación&gt;

40 Combinando una membrana de intercambio catiónico de la presente invención con una membrana de intercambio aniónico disponible comercialmente (AMX, fabricada por ASTOM Corporation), se preparó un apilamiento y se realizó un experimento de desionización utilizando un dispositivo de electrodialisis (ACILYZER ED, fabricado por ASTOM Corporation). Una solución acuosa de NaCl al  $3 \%$  preparada usando agua corriente se desionizó continuamente, y la membrana se retiró después de 10 días. La membrana se lavó exhaustivamente con agua, la superficie de la membrana se observó usando un microscopio, y la membrana en la que se observó un precipitado se evaluó como defectuosa.

## 45 &lt;Condiciones superficiales después del curado&gt;

50 Se midió una transmitancia de luz visible ( $1.000 \text{ nm}$ ) de la membrana usando un dispositivo de medición de transmitancia M-306 (fabricado por Asahi Spectra Co., Ltd.). Se evaluó que una membrana que tenía una transmitancia de luz visible igual o superior al  $25 \%$  como excelente, y una membrana que tenía una transmitancia de luz visible inferior al  $25 \%$  se evaluó como turbia.

Tabla 1

Artículo	Tipo	Peso molecular	Distancia	Ejemplo																
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Monómero monofuncional	MN-1 (pKa: 0.85)	207	4	20	20	20	10	-	20	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	MN-2 (pKa: 1.1)	194	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	MN-3 (pKa: 1.2)	210	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	MN-4 (pKa: 4.5)	185	7	12	12	12	20	12	12	12	12	12	12	10	10	10	10	10	10	
	MN-5 (pKa: 4.1)	144	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	MN-6 (pKa: 3.76)	216	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	CL-1 (pKa: 0.82)	293	1	40	40	40	40	50	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
	CL-2 (pKa: 0.75)	496	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Neutralizador	CL-3	154	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	CL-4	308	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Inhibidor de polimerización	NaOH			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	MEHQ			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
Iniciador de fotopolimerización	Derocur 1173			0.5	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	Irgacure 619 dw			0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Lucirin TPO			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Irgacure OXE01			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Iniciador de polimerización térmica	Irgacure OXE02			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	VA-67			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Disolvente	Agua pura	22.4	22.4	12.4	24.4	24.4	24.4	32.4	24.4	24.4	24.4	24.4	32.4	22.4	34.4	34.4	34.4	14.4	14.4	
	IPA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Masa total	NMP	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
a.b (relación equivalente molar)		78.2	78.2	78.2	63.1	72.5	77.1	77.0	77.0	77.0	77.0	77.0	77.0	77.0	75.8	75.8	75.8	72.8	75.8	
		21.8	21.8	21.8	36.9	27.5	22.9	24.9	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	26.4	26.4	26.4	27.2	24.2	
Cadena principal-grupo funcional aniónico		2.2	2.2	2.2	1.8	1.0	2.2	2.2	2.2	2.0	2.2	2.2	2.5	2.5	2.2	2.4	2.4	4.0	4.0	
		7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	8.0	8.0	8.0	7.0	8.0	
Diferencia en la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico entre el componente A y el componente B		4.8	4.8	4.8	5.2	6.0	1.8	6.0	1.8	1.8	1.8	1.8	5.2	5.2	6.5	2.2	2.2	3.0	4.0	
		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
Elemento de evaluación	Permeabilidad al agua ( $\times 10^{-10}$ ml/(cm <sup>2</sup> ·h)·J)	2.30	2.50	2.50	3.00	3.00	2.50	2.60	2.50	2.60	2.60	2.60	1.90	2.00	1.90	2.50	2.40	2.50	2.20	
	Resistencia de membrana $\Omega \cdot \text{cm}^2$	4.00	4.50	4.30	4.00	3.30	4.10	4.10	4.10	4.10	4.10	4.10	4.00	4.90	5.00	5.40	4.20	5.50	5.20	6.00
Elemento de evaluación	Permeabilidad (Resistencia de membrana) x (Permeabilidad al agua)	9.20	11.25	10.75	12.00	9.90	10.25	10.86	10.40	10.07	10.26	10.50	10.26	9.80	10.00	10.26	10.50	13.20	13.20	
	Fración en volumen de poros Vporo (%)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.20	0.22	0.40	0.40	
Elemento de evaluación	Condición superficial después de curado	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	
	Resistencia a la incrustación	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente



En las Tablas 1 y 2, las unidades de los valores numéricos en la columna de cada componente de la composición para formar una membrana es parte en masa del componente activo. Además, "-" en las tablas significa que el ejemplo no contiene el componente correspondiente. En las Tablas 1 y 2, la columna de "Distancia" representa una "distancia cadena principal-grupo funcional aniónico".

5 Los detalles de los compuestos o soportes utilizados en los ejemplos y ejemplos comparativos se mostrarán a continuación.

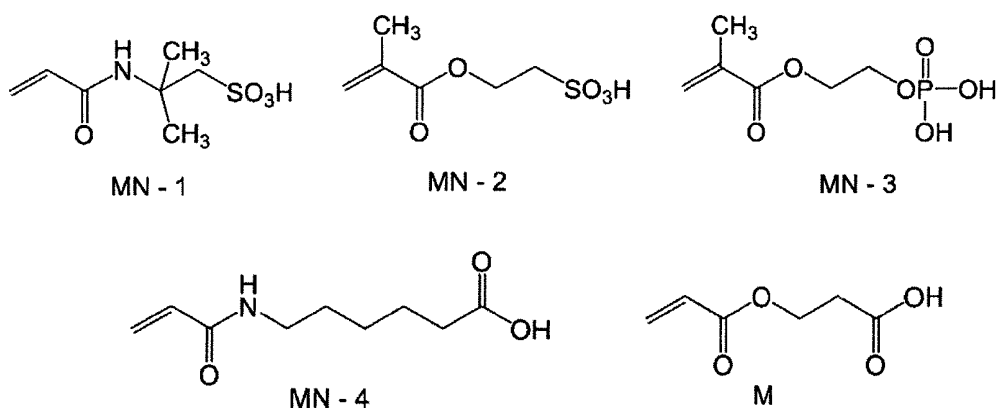
- 10 MN-1: ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.), peso molecular: 207,25  
 MN-2: metacrilato de 2-sulfoetilo (fabricado por Polyscience), peso molecular: 194,1  
 MN-3: Ácido fosfoxi etil metacrilato (fabricado por Uni-Chemical Co., Ltd.), peso molecular: 210  
 MN-4: ácido 6-acrilamidohexanoico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), peso molecular: 185,22  
 15 MN-5: acrilato de 2-carboxietilo (fabricado por Sigma-Aldrich Co. LLC.), peso molecular: 144,13  
 MN-6: hidrogenosuccinato de 2-(acrililoxi)etilo (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.), peso molecular: 216,19  
 CL-1: compuesto que tiene la siguiente estructura (sintetizada según la técnica descrita en el documento US4034001), peso molecular: 293  
 20 CL-2: compuesto que tiene la siguiente estructura (sintetizado según el siguiente método de síntesis), peso molecular: 496

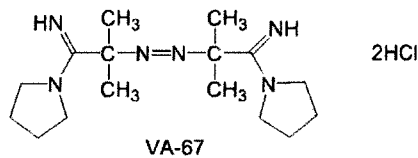
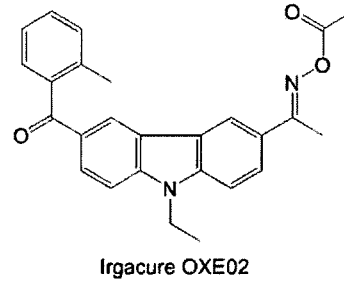
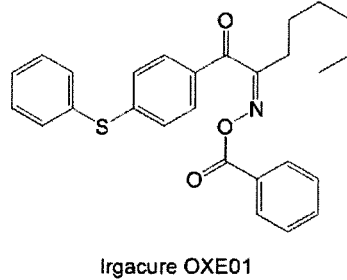
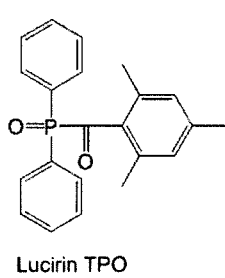
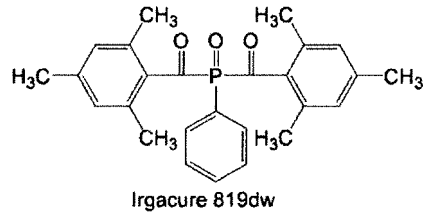
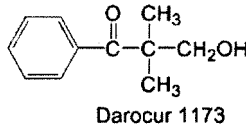
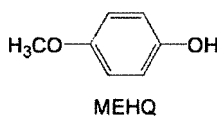
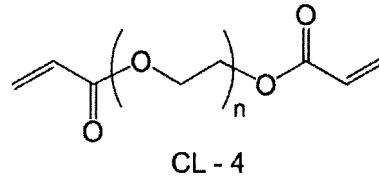
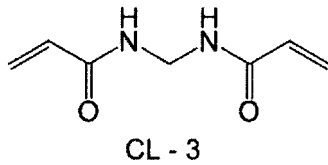
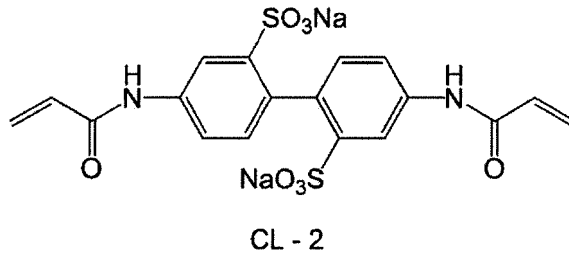
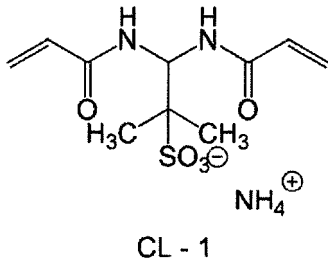
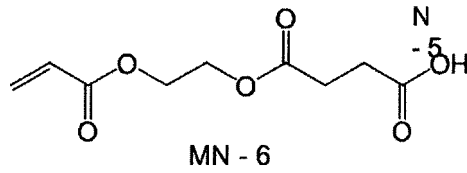
(Método de síntesis de CL-2)

25 Se pusieron 288,29 g (3,43 moles) de hidrogenocarbonato de sodio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 1.343 ml de agua desionizada en un matraz de tres bocas de 5 l y se agitaron a temperatura ambiente, y al mismo tiempo, 268,6 g (0,78 mol) de ácido 4,4'-bencidina-2,2'-disulfónico (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) se añadió a esto poco a poco. Después de agitarse durante 30 minutos a temperatura ambiente, la mezcla se enfrió con hielo y se agitó continuamente. Mientras la mezcla se enfriaba con hielo, se añadieron poco a poco 138,7 ml (1,53 mol) de cloruro de acrililo (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) gota a gota, de modo que la temperatura interna del sistema se mantuviera a una temperatura igual o inferior a 10 °C. Después de terminar la adición gota a gota, la mezcla se agitó durante 1 hora mientras se enfriaba con hielo y luego durante 3 horas a temperatura ambiente. Se añadieron poco a poco 2.686 ml de alcohol isopropílico a la mezcla de reacción, y la materia insoluble generada se retiró por filtración. El filtrado obtenido se trasladó a un cubo de acero inoxidable de 30 l y se agitó a temperatura ambiente y, al mismo tiempo, se añadieron a esto 10.744 ml de alcohol isopropílico poco a poco. Los cristales obtenidos se filtraron y luego se lavaron con 1.074 ml de una solución mixta de alcohol isopropílico:agua (5:1), obteniendo así 339 g de CL-2 según lo previsto (rendimiento: 87 %).

- 40 CL-3: N,N'-Metilénbisacrilamida (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), peso molecular: 154,17  
 CL-4: diacrilato de polietilenglicol (200) (fabricado por SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO., LTD.), peso molecular: 308  
 MEHQ: 4-metoxifenol (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)  
 Darocur 1173: 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (fabricada por BASF SE)  
 Irgacure 819dw: óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (componente activo: 45 %), (fabricado por BASF SE)  
 45 Lucirin TPO: óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (fabricado por BASF SE)  
 Irgacure OXE01: 1,2-octanodiona,1-[4-(feniltio)-,2-(O-benzoiloxima)]  
 Irgacure OXE02: etanona, 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il]-,1-(0-acetiloxima) (fabricada por BASF SE)  
 VA-67: la siguiente estructura (iniciador de polimerización térmica) (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

50



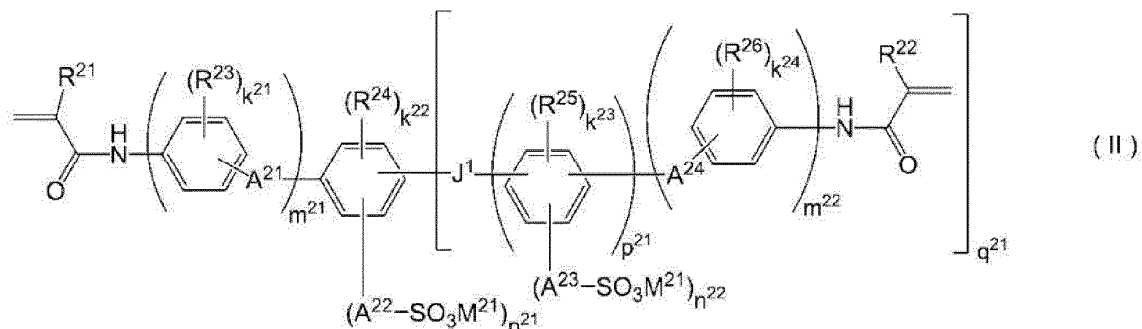


IPA: alcohol isopropílico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)  
 NMP: N-metil-2-pirrolidona (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

Explicación de las referencias

- 1: membrana
- 2: flecha que muestra el estado en que el agua de la solución de alimentación permea la solución de impulsión a través de la membrana
- 3: canal de flujo de la solución de alimentación
- 4: canal de flujo de la solución de impulsión
- 5: dirección de movimiento del líquido
- 10: canal de flujo del dispositivo de medición de permeabilidad al agua





en la Fórmula I,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

- 5  $R^{13}$  y  $R^{14}$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  pueden formar un anillo de 6 o 7 miembros junto con los átomos de nitrógeno, a los que están unidos  $R^{13}$  y  $R^{14}$ , e Y, e Y representa un grupo alquileo o un grupo arileno y contiene 1 a 4 grupos ácido sulfónico,

en la Fórmula II,  $R^{21}$  y  $R^{22}$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo,

- 10  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$  y  $R^{26}$  representan cada uno independientemente un sustituyente,  $k^{21}$ ,  $k^{22}$ ,  $k^{23}$  y  $k^{24}$  representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 4, en el caso de que haya una pluralidad de  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$  y  $R^{26}$ , la pluralidad de  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$  y  $R^{26}$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y pueden formar un anillo uniéndose entre sí,
- 15  $A^{21}$ ,  $A^{22}$ ,  $A^{23}$  y  $A^{24}$  representan cada uno independientemente un enlace simple o un grupo de enlace divalente,  $M^{21}$  representa cada uno independientemente un ion de hidrógeno, un ion de base orgánica o un ion metálico,  $n^{21}$  y  $n^{22}$  representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 4,  $m^{21}$  y  $m^{22}$  representan cada uno independientemente 0 o 1,
- 20  $J^1$  representa un enlace sencillo, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CR<sup>28</sup>R<sup>29</sup>- o un grupo alquenileno,  $R^{28}$  y  $R^{29}$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, o un átomo de halógeno,  $p^{21}$  representa un entero igual o mayor de 1, y  $q^{21}$  representa un entero de 0 a 4.

- 25 5. La composición para formar una membrana polimérica funcional según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,

en donde, cuando se forma un polímero, una distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente A es diferente de una distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente B, la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico significa el número de átomos desde la cadena principal del polímero formado hasta el grupo funcional aniónico, y una diferencia entre la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente A y la distancia cadena principal-grupo funcional aniónico del componente B es igual o mayor de 4.

- 35 6. Una membrana polimérica funcional obtenida por polimerización de la composición para formar una membrana polimérica funcional según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. La membrana polimérica funcional según la reivindicación 6 que es una membrana de intercambio iónico.

- 40 8. Un método para fabricar la membrana polimérica funcional según las reivindicaciones 6 o 7, que comprende: una etapa de polimerización de la composición para formar una membrana polimérica funcional mediante irradiación de rayos de energía.

- 45 9. Un módulo de membrana de separación que comprende: la membrana polimérica funcional según la reivindicación 7.

10. Un dispositivo de intercambio iónico que comprende: la membrana polimérica funcional según la reivindicación 7.

FIG. 1

