

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 827 476**

51 Int. Cl.:

C08J 5/22 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 71/40 (2006.01)

C08J 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2016 PCT/GB2016/051997**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2017 WO17009603**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2016 E 16736597 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2020 EP 3322749**

54 Título: **Membranas de intercambio iónico**

30 Prioridad:

14.07.2015 GB 201512293

09.09.2015 GB 201515968

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2021

73 Titular/es:

FUJIFILM MANUFACTURING EUROPE BV
(100.0%)

Oudenstaart 1
5047 TK Tilburg, NL

72 Inventor/es:

HESSING, JACKO y
IKEDA, MORIHITO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 827 476 T3

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

DESCRIPCIÓN

Membranas de intercambio iónico

Esta invención se refiere a membranas de intercambio iónico y a procedimientos para su preparación y uso.

5 Las membranas de intercambio iónico se usan en electrodiálisis, electrodiálisis inversa, electrolisis, diálisis por difusión y un número de otros procedimientos. Típicamente, el transporte de iones a través de las membranas se produce bajo la influencia de una fuerza conductora tal como un gradiente de concentración iónica o, alternativamente, un gradiente de potencial eléctrico.

10 Las membranas de intercambio iónico se clasifican generalmente como membranas de intercambio catiónico o membranas de intercambio aniónico, dependiendo de su carga predominante. Las membranas de intercambio catiónico comprenden grupos cargados negativamente que permiten el paso de cationes pero rechazan aniones, mientras que las membranas de intercambio aniónico comprenden grupos cargados positivamente que permiten el paso de aniones pero rechazan cationes.

15 Se conoce el tratamiento superficial de las membranas de intercambio iónico con una especie cargada opuestamente a fin de modificar sus propiedades de separación. Por ejemplo, el documento W02014165984 describe el tratamiento superficial de membranas de intercambio iónico con una solución polimerizable que comprende (i) un monómero iónico cargado que tiene uno o más grupos etilénicos seleccionados de grupos (met)acriloxi, grupos (met)acrilamido y grupos vinilbencilo, (ii) un monómero de reticulación hidrófobo que tiene dos o más grupos etilénicos seleccionados de grupos (met)acriloxi, grupos (met)acrilamido y vinilbencilo, (iii) un iniciador de radicales libres y (iv) un medio disolvente. En el Ejemplo 3 del documento W02014165984, una membrana de intercambio catiónico que comprendía cargas negativas se modificó superficialmente usando una composición que comprendía reticulador de 4,4'-metilenbis(ciclohexilacrilamida) y cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio cargado positivamente en una relación molar de aproximadamente 0,86.

25 Existe un deseo de proporcionar membranas que tengan propiedades, p. ej. buena selectividad, particularmente para iones monovalentes, una alta densidad limitante (LCD) y baja resistencia eléctrica. En particular, se desean membranas de intercambio iónico que puedan retirar nitrato del agua incluso cuando el nitrato esté presente en el agua en niveles bajos.

Según la presente invención, se proporciona una membrana de intercambio iónico compuesta que comprende una membrana cargada catiónicamente y un compuesto cargado opuestamente unido covalentemente a la misma, teniendo la membrana de intercambio iónico compuesta:

30 (i) un potencial zeta menor de -8 mV; y

(ii) una carga efectiva menor de 20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Las membranas compuestas de la presente invención tienen buena selectividad, una alta densidad de corriente limitativa (LCD) y baja resistencia eléctrica. En particular, las membranas son útiles para retirar nitrato del agua, incluso cuando el nitrato esté presente en el agua en niveles bajos.

35 En este documento (incluyendo sus reivindicaciones), el verbo "comprender" y sus conjugaciones se usa en su sentido no limitativo para significar que se incluyen los elementos que siguen a la palabra, pero los elementos no mencionados específicamente no se excluyen. Además, la referencia a un elemento mediante el artículo indefinido "uno(una)" o "un" no excluye la posibilidad de que esté presente más de uno de los elementos, a menos que el contexto requiera claramente que haya uno y solo uno de los elementos. El artículo indefinido "uno(una)" o "un" significa así habitualmente "al menos uno".

40 Por brevedad, en esta memoria descriptiva a menudo se hace referencia a una membrana cargada catiónicamente usada para elaborar la membrana compuesta como la "membrana no tratada". Así, los términos "membrana cargada catiónicamente" y "membrana no tratada" son intercambiables.

45 Típicamente, la membrana no tratada a partir de la cual se ha obtenido la membrana compuesta es polimérica, habiéndose obtenido mediante un procedimiento que comprende la polimerización de una composición que comprende un agente de reticulación y un monómero etilénicamente insaturado monofuncional que tiene una carga catiónica. Las membranas no tratadas se pueden obtener comercialmente, p. ej. de FUJIFILM.

Monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales preferidos que tienen una carga catiónica comprenden un grupo amonio cuaternario. Ejemplos de estos compuestos incluyen cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, cloruro de 3-metacrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de (ar-vinilbencil)trimetilamonio, cloruro de (2-(metacrililoiloxi)etil)trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio, cloruro de (2-acrilamido-2-metilpropil)trimetilamonio, cloruro de 3-acrilamido-3-metilbutiltrimetilamonio, cloruro de acrililoilamino-2-hidroxipropiltrimetilamonio, cloruro de N-(2-aminoetil)acrilamidotrimetilamonio y mezclas que comprenden dos o más de los mismos.

El grosor de la membrana compuesta y/o la membrana no tratada, incluyendo el soporte poroso cuando esté presente, es preferiblemente menor de 250 μm , más preferiblemente de 5 a 200 μm , lo más preferiblemente de 10 a 150 μm , p. ej. aproximadamente 20, aproximadamente 50, aproximadamente 75 o aproximadamente 100 μm .

Preferiblemente, la membrana no tratada comprende un soporte poroso. Como ejemplos de soportes porosos que se pueden incluir en la membrana no tratada se pueden mencionar telas sintéticas tejidas y no tejidas y películas extruidas. Ejemplos incluyen material no tejido dispuesto en húmedo y dispuesto en seco, telas ligadas por hilatura y expandidas en estado fundido y géneros de nanofibra hechos, p. ej., de polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poliéster, poliamida y sus copolímeros. Los soportes porosos también pueden ser membranas porosas, p. ej. membranas de polisulfona, polietersulfona, polifenilensulfona, poli(sulfuro de fenileno), poliimida, polieterimida, poliamida, poliamidoimida, poliacrilonitrilo, policarbonato, poliacrilato, acetato de celulosa, polipropileno, poli(4-metil-1-penteno), poli(fluoruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, polihexafluoropropileno y policlorotrifluoroetileno.

Preferiblemente, la membrana no tratada tiene una capacidad de intercambio iónico de al menos 0,1 meq/g, más preferiblemente de al menos 0,3 meq/g, especialmente más de 0,6 meq/g, más especialmente más de 1,0 meq/g, basado en el peso seco total de la membrana (incluyendo el soporte poroso cuando esté presente). La capacidad de intercambio iónico se puede medir mediante valoración según se describe por Dlugolecki y cols., J. of Membrane Science, 319 (2008) en la página 217.

Preferiblemente, la membrana no tratada exhibe un hinchamiento en agua de menos de 100%, más preferiblemente menos de 75%, lo más preferiblemente menos de 60%. El grado de hinchamiento se puede controlar por la cantidad de agentes de reticulación, la cantidad de compuestos no curables y al seleccionar parámetros apropiados en la etapa de curado y además por las propiedades del soporte poroso (cuando esté presente). La resistencia eléctrica, la permeoselectividad y el % de hinchamiento en agua se pueden medir mediante los métodos descritos por Dlugolecki y cols., J. of Membrane Science, 319 (2008) en las páginas 217-218.

Típicamente, la membrana no tratada es sustancialmente no porosa, p. ej. en estado hinchado impregnable por moléculas pequeñas. Preferiblemente, la membrana tiene poros todos los cuales son menores que el límite de detección de un microscopio electrónico de barrido (SEM) estándar. Así, usando un SEM de emisión de campo Jeol JSM-6335F (aplicando un voltaje de aceleración de 2 kV, una distancia de trabajo 4 mm, abertura 4, muestra revestida con Pt con un grosor de 1,5 nm, 100.000 aumentos, vista inclinada 3°), el tamaño de poro medio es generalmente menor de 5 nm, preferiblemente menor de 2 nm, especialmente menor de 1 nm.

La membrana compuesta resultante (que también se puede denominar la "membrana tratada superficialmente") tiene preferiblemente una baja permeabilidad al agua de modo que iones (hidratados) puedan pasar a través de la membrana y las moléculas de agua (libres) no pasen fácilmente a través de la membrana.

Preferiblemente, la membrana compuesta tiene una permeoselectividad para pequeños cationes (p. ej. Na^+) o aniones (p. ej. Cl^-) por encima de 90%, más preferiblemente por encima de 95%.

Preferiblemente, la membrana compuesta tiene una resistencia eléctrica menor de 15 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, más preferiblemente menor de 10 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, lo más preferiblemente menor de 8 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$. Para ciertas aplicaciones, puede ser aceptable una alta resistencia eléctrica especialmente cuando la permeoselectividad sea muy alta, p. ej. mayor de 95%, y la permeación baja, por ejemplo para procedimientos que funcionan con corrientes poco conductivas tales como sistemas usados para producir agua ultrapura y/o agua de bebida. La resistencia eléctrica se puede determinar mediante el método descrito posteriormente en la sección de ejemplos.

Preferiblemente, la permeabilidad al agua de la membrana tratada superficialmente es menor de $1,10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa}$, más preferiblemente menor de $1,10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa}$, lo más preferiblemente menor de $5,10^{-11} \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa}$, especialmente menor de $3,10^{-11} \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa}$.

Las membranas compuestas según el primer aspecto de la presente invención se obtienen preferiblemente mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar una membrana cargada catiónicamente con una composición que comprende:

- 5 (a) un monómero etilénicamente insaturado que tiene una carga iónica opuesta a la carga de la membrana cargada catiónicamente; y
- (b) un agente de reticulación que comprende dos o más grupos etilénicamente insaturados.

Preferiblemente, la relación molar de (b):(a) es menor de 0,04 o es cero.

10 Por "monofuncional" se entiende que el componente (a) tiene un y solo un grupo etilénicamente insaturado. Por "menor que 0,04 o es cero" se entiende de 0 hasta por debajo de 0,04.

Preferiblemente, el peso molecular (PM) del componente (a) de la composición satisface la ecuación:

$$PM < (300 + 300n)$$

15 en la que:

PM es el peso molecular del componente (a); y

20 n tiene un valor de 1, 2, 3 o 4 y es el número de grupos iónicos presentes en el componente (a).

En la ecuación anterior, el PM es más preferiblemente $<(250 + 250n)$, aún más preferiblemente $<(200 + 200n)$, especialmente $<(150 + 200n)$, en donde PM y n son como se definen anteriormente en la presente.

25 El componente (a) comprende preferiblemente un grupo aniónico o un grupo catiónico y un (y solo un) grupo etilénicamente insaturado. Dependiendo del pH de la composición, los grupos iónicos pueden formar parcialmente o totalmente una sal con un ion conjugado. El compuesto iónico curable se puede hacer curable por la presencia de un (es decir un y solo un) grupo etilénicamente insaturado.

30 Cuando se calcula el PM del componente (a) y cuando se calcula la relación molar de (b):(a), se supone que el peso molecular del ion conjugado es cero, aunque el componente (a) forme totalmente o parcialmente una sal con un ion conjugado.

35 Monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales preferidos que tienen un grupo aniónico comprenden un grupo ácido, por ejemplo un grupo sulfo, carboxi y/o fosfato. Preferiblemente, el monómero etilénicamente insaturado monofuncional comprende un grupo sulfo. Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales que tienen un grupo aniónico incluyen ácido acrílico, acrilato de betacarboxietilo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido vinilsulfónico, acrilamida fosfometilada, (2-carboxietil)acrilamida, ácido 2-(met)acrilamido-2-metilpropanosulfónico, mezclas que comprenden dos o más de los mismos y sales de los mismos.

40 Preferiblemente, el componente (a) forma una sal o un complejo con un ion conjugado cargado opuestamente. Preferiblemente, el componente (a) forma una sal o un complejo con un ion conjugado inorgánico (p. ej. litio, sodio, potasio, aluminio, calcio y/o magnesio) o un ion conjugado orgánico (p. ej. una amina) o una mezcla que comprende un ion conjugado inorgánico y un ion conjugado orgánico. Sorprendentemente, los iones conjugados polivalentes (p. ej. iones conjugados que tienen una carga de 2^+ o 3^+) pueden producir membranas compuestas que tienen una selectividad muy buena y una alta densidad de corriente limitativa. Ejemplos de iones conjugados polivalentes orgánicos incluyen etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,6-diaminohexano, trietilendiamina (DABCO), dietilentriamina, trietilentetramina, piperacina y fenilendiamina. Ejemplos de iones conjugados polivalentes inorgánicos incluyen magnesio y calcio.

50 La relación molar del ion conjugado al componente (a) es preferiblemente de 0,1 a 1,0, especialmente de 0,1 a 0,6.

55 En una realización, la membrana no tratada comprende una carga catiónica y el componente (a) tiene una carga aniónica. En otra realización, la membrana no tratada comprende una carga aniónica y el componente (a) tiene una carga catiónica.

Preferiblemente, la composición comprende de 8 a 80% en peso, más preferiblemente de 10 a 70% en peso, especialmente de 12 a 65% en peso, más especialmente de 14 a 50% en peso de componente (a).

60 Cuando se calcula la relación molar de (b):(a), se deben tener en cuenta todos los componentes presentes en la composición que se encuentren dentro de la definición (a) y todos los componentes presentes en la composición que

se encuentren dentro de la definición (b) (si los hay). Por ejemplo, si la composición contiene dos monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales, teniendo cada uno una carga iónica opuesta a la carga de la membrana carga iónicamente, entonces el número de moles de componente (a) es el número total de moles de dichos monómeros sumados conjuntamente. De forma similar, si la composición contiene dos agentes de reticulación, comprendiendo cada uno dos o más grupos etilénicamente insaturados, entonces el número de moles de componente (b) es el número total de moles de dichos agentes de reticulación sumados conjuntamente.

Así, el componente (a) pueden consistir en uno o más de un monómero etilénicamente insaturado monofuncional que tiene una carga iónica opuesta a la carga de la membrana cargada iónicamente (preferiblemente un monómero etilénicamente insaturado monofuncional que tiene una carga iónica opuesta a la carga de la membrana cargada iónicamente o de 2 a 5 monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales, teniendo cada uno una carga iónica opuesta a la carga de la membrana cargada iónicamente).

De forma similar, el componente (b) (cuando esté presente) puede consistir en uno o más de un agente de reticulación que comprende dos o más grupos etilénicamente insaturados (preferiblemente un agente de reticulación que comprende dos o más grupos etilénicamente insaturados o de 2 a 5 agentes de reticulación, comprendiendo cada uno dos o más grupos etilénicamente insaturados).

Preferiblemente, el agente o los agentes de reticulación tienen cada uno independientemente de dos seis grupos etilénicamente insaturados, más preferiblemente dos o tres, especialmente dos grupos etilénicamente insaturados.

Los grupos etilénicamente insaturados preferidos que pueden estar presentes en el componente (a) y (b) (cuando esté presente) son grupos (met)acrílicos, más preferiblemente grupos (met)acrilato o (met)acrilamida, especialmente grupos acrílicos, p. ej. grupos acrilato o acrilamida.

Lo más preferiblemente, el componente (b) (cuando esté presente) comprende grupos acrilamida o metacrilamida.

Preferiblemente, el peso molecular del componente (b) satisface la ecuación:

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

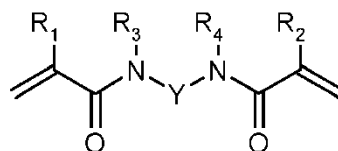
en la que:

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

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

Los valores inferiores de W mencionados anteriormente se prefieren debido a que los agentes de reticulación resultantes se reticulán más eficazmente que cuando W es superior. Por otra parte, los agentes de reticulación que tienen valores inferiores de W mencionados anteriormente tienen pesos moleculares inferiores, dejando margen a cantidades superiores de componente (a) que tiene grupos iónicos y alcanzando de ese modo una resistencia eléctrica inferior para la membrana compuesta resultante para el mismo nivel de reticulación.

El componente (b), cuando esté presente, es preferiblemente de la Fórmula (1):



Fórmula (1)

en la que:

R₁ y R₂ son cada uno independientemente H o metilo;

R₃ y R₄ son cada uno independientemente H, alquilo,

R₃ y R₄ junto con los grupos N a los que están ligados e Y forman un anillo de 6 o 7 miembros opcionalmente sustituido; e

Y es un grupo alquilenos, arileno o arilalquilenos opcionalmente sustituido y opcionalmente interrumpido.

Cuando R₃ o R₄ es alquilo, preferiblemente es alquilo C₁₋₄.

Cuando R₃ y R₄ junto con los grupos N a los que están ligados e Y forman un anillo de 6 o 7 miembros opcionalmente sustituido forman preferiblemente un anillo de piperacina, homopiperacina o triacina.

5 Las interrupciones opcionales que pueden estar presentes en Y son preferiblemente grupos éter o, más preferiblemente, grupos amino. Preferiblemente, Y es o comprende un grupo de la fórmula -(C_nH_{2n})- en la que n es 1, 2 o 3.

10 Ejemplos de agentes de reticulación que tienen de dos a seis grupos acrilamida incluyen N,N'-metilenbis(met)acrilamida, N,N'-etilenbis(met)acrilamida, N,N'-propilenbis(met)acrilamida, N,N'-butilenbis(met)acrilamida, N,N'-(1,2-dihidroxi-etil)bis-(met)acrilamida, 1,4-diacriloilpiperacina, 1,4-bis(acriloil)homopiperacina, triacriloil-tris(2-aminoetil)amina, triacroidietilentriamina, tetraacriloiltrietilentetramina, 1,3,5-triacriloilhexahidro-1,3,5-triacina y/o 1,3,5-trimetacriloilhexahidro-1,3,5-triacina. El término '(met)' es una abreviatura que significa que el 'met' es opcional, p. ej. N,N'-metilenbis(met)acrilamida es una abreviatura para N,N'-metilenbisacrilamida y N,N'-metilenbismetacrilamida.

15 Más preferiblemente, R₃ y R₄ son ambos H e Y es un grupo alquileo C₁₋₃ opcionalmente sustituido o un grupo - (alquilen(C₁₋₃)-NR₅-alquilen(C₁₋₃))- opcionalmente sustituido en el que R₅ es H o alquilo C₁₋₄. Agentes de reticulación especialmente preferidos que se pueden usar como componente (b) son N,N'-metilenbis(met)acrilamida, N,N'-etilenbis(met)acrilamida, N,N'-propilenbis(met)acrilamida, N,N'-(1,2-dihidroxi-etil)bis-(met)acrilamida, triacriloil-tris(2-aminoetil)amina y triacroidietilentriamina.

20 Preferiblemente, la relación molar de (b):(a) es menor de 0,02, más preferiblemente menor de 0,01, especialmente cero (es decir, la composición está libre de agentes de reticulación). Preferiblemente, la composición comprende de 0 a 3% en peso de componente (b), más preferiblemente de 0 a 1% en peso, especialmente de 0 a 0,1% en peso.

25 La composición comprende además opcionalmente un disolvente inerte (c). El disolvente inerte (c) opcional puede ser cualquier disolvente que no se copolimerice con el componente (a) o (b) (cuando esté presente) durante el procedimiento. Un disolvente inerte que comprenda un disolvente orgánico inerte y agua es ventajoso, especialmente cuando algunos o todos los disolventes orgánicos inertes sean miscibles con agua. El agua es útil para disolver el componente (a) y el disolvente orgánico inerte es útil para disolver cualesquiera otros componentes orgánicos de la composición curable.

35 La inclusión de un disolvente inerte puede ser útil para reducir la viscosidad y/o la tensión superficial de la composición, haciendo el procedimiento de fabricación más fácil en algunos aspectos.

40 En una realización, el disolvente inerte comprende al menos 50% en peso de agua, más preferiblemente al menos 70% en peso de agua, con relación a la cantidad total de disolvente inerte. Así, el disolvente inerte comprende preferiblemente menos de 30% en peso de disolvente orgánico inerte y cualquier disolvente inerte restante es agua. En una realización, la composición está libre de disolventes orgánicos inertes, proporcionando ventajas medioambientales debido a la ausencia completa de disolventes orgánicos inertes (volátiles).

45 Preferiblemente, la composición comprende de 20 a 90% en peso, más preferiblemente de 30 a 85% en peso, lo más preferiblemente de 35 a 81% en peso de componente (c).

50 Disolventes orgánicos inertes preferidos incluyen alcoholes C₁₋₄ (p. ej. monooles tales como metanol, etanol y propan-2-ol); dioles (p. ej. etilenglicol y propilenglicol); trioles (p. ej. glicerol); carbonatos (p. ej. carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, dicarbonato de di-t-butilo y carbonato de glicerina); dimetilformamida; acetona; N-metil-2-pirrolidinona; y mezclas que comprenden dos o más de los precedentes. Un disolvente orgánico particularmente preferido es el propan-2-ol.

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

60 La composición curable puede comprender uno o más de un disolvente como componente (c).

65 En una realización, la composición está libre de iniciadores de radicales libres. Cuando la composición está libre de iniciadores de radicales libres, la composición se puede hacer reaccionar con la membrana cargada catiónicamente mediante un procedimiento que comprende irradiar la composición con radicación de haz electrónico.

Preferiblemente, la composición curable comprende uno o más de un iniciador de radicales libres (componente (d)).

Preferiblemente, la reacción se consigue térmicamente (p. ej. al irradiar la composición con luz infrarroja) o, más preferiblemente, al irradiar la composición con luz ultravioleta o un haz electrónico.

Para la reacción térmica, la composición comprende preferiblemente uno o más iniciadores de radicales libres térmicamente reactivos como componente (d). Ejemplos de iniciadores de radicales libres térmicamente reactivos incluyen peróxidos orgánicos, p. ej. peróxido de etilo y/o peróxido de bencilo; hidroperóxidos, p. ej. hidroperóxido de metilo, aciloínas, p. ej. benzoína; ciertos compuestos azoicos, p. ej. α,α' -azobisisobutironitrilo y/o γ,γ' -azobis(ácido γ -cianovalérico); persulfatos; peracetatos, p. ej. peracetato de metilo y/o peracetato de terc-butilo; peroxalatos, p. ej. peroxalato de dimetilo y/o peroxalato de di(terc-butilo); disulfuros, p. ej. disulfuro de dimetiltiuram y peróxido de cetona, p. ej. peróxido de metiletilcetona. Generalmente, se emplean temperaturas en el intervalo de aproximadamente 30°C a aproximadamente 150°C para el curado infrarrojo. Más a menudo, se usan temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 110°C.

Preferiblemente, la composición comprende 0 o de 0,01 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,05 a 5% en peso, especialmente de 0,1 a 2% en peso, de componente (d). El iniciador de radicales libres preferido es un fotoiniciador.

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

Cuando está presente un iniciador de radicales libres en la composición, preferiblemente, también se incluye un inhibidor de la polimerización (p. ej. en una cantidad de menos de 2% en peso). Este es útil para evitar el curado prematuro de la composición durante, por ejemplo, el almacenamiento. Inhibidores adecuados incluyen hidroquinona, éter monometílico de hidroquinona, 2,6-di-t-butil-4-metifenol, 4-t-butil-catecol, fenotiacina, radical libre de 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoloxi, radical libre de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoloxi, 2,6-dinitro-sec-butilfenol, sal de aluminio de tris(N-nitroso-N-fenilhidroxilamina), Omnistab™ IN 510 y mezclas que comprenden dos o más de los mismos.

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

Tensioactivos preferidos son como los descritos en el documento WO 2007/018425, página 20, línea 15 a página 22, línea 6, que se incorporan en la presente mediante referencia al mismo. Se prefieren particularmente los fluorotensioactivos, especialmente los fluorotensioactivos Zonyl® FSN y Capstone® (producidos por E.I. Du Pont). También se prefieren tensioactivos basados en polisiloxano, especialmente Surfynol de Air Products, tensioactivos Xiameter de DowCorning, tensioactivos TegoPren y TegoGlide de Evonik, tensioactivos Siltech y Silsurf de Siltech, y el tensioactivo de organosilicona Maxx de Sumitomo Chemical.

La membrana cargada catiónicamente se puede hacer reaccionar con la composición mediante un procedimiento que comprende irradiar y/o calentar la composición mientras la composición está en contacto con la membrana cargada catiónicamente.

Durante la reacción, la composición puede formar una capa sobre la membrana cargada catiónicamente o puede penetrar parcialmente en los poros de la membrana cargada catiónicamente. La composición se puede aplicar a una o ambas caras de la membrana cargada catiónicamente para alcanzar una membrana compuesta simétrica o asimétrica. En una realización preferida, la reacción comprende irradiar la composición presente sobre la membrana cargada catiónicamente con un haz electrónico o irradiación ultravioleta.

Típicamente, la membrana cargada catiónicamente (es decir la membrana no tratada) comprende un anverso y un reverso y solo uno del anverso y el reverso se hace reaccionar con composición o tanto el anverso como el reverso se hacen reaccionar con la composición.

La membrana no tratada y/o la membrana tratada superficialmente se pueden someter a un tratamiento de descarga en corona, tratamiento de descarga luminiscente plasmática, tratamiento a la llama, tratamiento por irradiación de luz ultravioleta, tratamiento químico o similares, p. ej. con el propósito de mejorar su humectabilidad y la adherencia.

El soporte, cuando esté presente, también se puede tratar para modificar su energía superficial, p. ej. hasta valores por encima de 45 mN/m, preferiblemente por encima de 55 mN/m.

Así, en un aspecto preferido de la presente invención, la composición comprende además un disolvente inerte (c) y la relación en peso de la cantidad total de componentes (a) y (b) al disolvente inerte es al menos 0,10, más preferiblemente al menos 0,12, especialmente de 0,15 a 1.

En una realización preferida, la composición comprende además (c) un disolvente inerte y:

- (i) la relación en peso de la cantidad total de componentes (a) y (b) a componente (c) es al menos 0,10; y
- (ii) el componente (a) forma una sal con un ion conjugado polivalente, en donde la relación molar del ion conjugado al componente (a) es de 0,1 a 0,6.

5 En una realización preferida adicional, la composición comprende:

(a) de 8 a 80 partes de monómero o monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales que forman una sal con un ion conjugado polivalente, en donde la relación molar del ion conjugado al monómero o los monómeros etilénicamente insaturados monofuncionales (a) es de 0,1 a 0,6; y

(b) de 0 a 5 partes de agente o agentes de reticulación que comprenden dos o más grupos etilénicamente insaturados;

10 (c) de 20 a 90 partes de disolvente o disolventes inertes; y

(d) de 0 a 5 partes de fotoiniciador o fotoiniciadores.

Preferiblemente, la relación molar de (b):(a) es menor de 0,04 o es cero y/o la relación en peso de la cantidad total de componentes (a) y (b) al componente (c) es al menos 0,10.

15 Preferiblemente, las membranas compuestas de la invención se obtienen mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar una membrana cargada catiónicamente con una composición que comprende:

(a) un monómero etilénicamente insaturado monofuncional que tiene una carga aniónica; y

(b) un agente de reticulación que comprende dos o más grupos etilénicamente insaturados; preferiblemente en el que la relación molar de (b):(a) es menor de 0,04 o es cero.

20 Preferiblemente, la composición es como se define y prefiere según se describe en el primer aspecto de la presente invención.

El procedimiento de la presente invención puede contener etapas adicionales si se desea, por ejemplo el lavado y/o el secado de la membrana compuesta resultante.

25 Cuando la membrana compuesta se lava, la cantidad de grupos aniónicos derivados del componente (a) y presentes sobre la membrana después del lavado está determinada en algún grado por las propiedades de la membrana cargada catiónicamente a la que se aplicaba la composición, especialmente por la cantidad de grupos reactivos (es decir etilénicamente insaturados) remanentes presentes en la membrana cargada catiónicamente que sean capaces de reaccionar con la composición. Además, el grado de hinchamiento de la membrana cargada catiónicamente también puede afectar a la cantidad restante de grupos aniónicos derivados del componente (a) presentes sobre la membrana. La cantidad de grupos reactivos restantes presentes sobre la membrana cargada catiónicamente a la que se aplicaba la composición y el grado de hinchamiento se pueden controlar mediante la elección de la composición usada en el procedimiento de la presente invención y mediante las condiciones de curado usadas para la preparación de la membrana cargada catiónicamente (es decir la membrana no tratada). Por ejemplo, al reducir la cantidad relativa de monómero de reticulación o al reducir la dosis de radiación en la etapa de curado usada para elaborar la membrana cargada catiónicamente (es decir la membrana no tratada) el grado de hinchamiento se incrementa, lo que puede dar como resultado una penetración superior de la composición en la membrana cargada catiónicamente. Cuando la dosis de radiación se disminuye, es probable que el número relativo de grupos reactivos remanentes después del curado se incremente. Estas modificaciones aplicadas a la membrana cargada catiónicamente tienen una influencia sobre la cantidad de grupos iónicos derivados del componente (a) y presentes sobre la membrana después del lavado y se pueden usar para ajustar finamente las propiedades de la membrana compuesta resultante. Además, la propia composición y la cantidad aplicada a la membrana cargada catiónicamente (es decir la membrana no tratada) se pueden ajustar para preparar una membrana compuesta que tenga las propiedades deseadas.

45 Preferiblemente, el procedimiento comprende además la etapa de lavar la composición sin reaccionar de la membrana compuesta. Los experimentos de los presentes inventores indicaban que una gran proporción de la composición no reacciona con la membrana cargada catiónicamente y se retira en esta etapa de lavado. Este procedimiento hace mucho más fácil el procedimiento de revestimiento ya que no se requiere una dosificación estricta y permite una gran variación de técnicas de revestimiento para preparar la membrana compuesta. Siguiendo esta observación, los

presentes inventores encontraron que se pueden alcanzar resultados particularmente buenos cuando la composición está concentrada, es decir contiene una gran proporción de componente (a) y (b) cuando esté presente.

Aunque es posible preparar la membrana compuesta de la presente invención por lotes usando una membrana no tratada estacionaria, se prefiere mucho preparar la membrana compuesta continuamente usando una membrana no tratada móvil. La membrana no tratada puede estar en la forma de un rollo que se desenrolla continuamente o la membrana no tratada puede estar apoyada sobre una correa conducida continuamente (o una combinación de estos métodos). Usando estas técnicas la composición se puede aplicar a la membrana no tratada continuamente o se puede aplicar por lotes grandes.

La composición curable se puede aplicar a la membrana no tratada mediante cualquier método adecuado, por ejemplo mediante revestimiento en cortina, revestimiento con paleta, revestimiento con cuchilla de aire, revestimiento con cuchilla sobre rodillo, revestimiento por deslizamiento, revestimiento con rodillos prensadores, revestimiento con rodillos directo, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento con microrrodillos, revestimiento por inmersión, revestimiento en fular, revestimiento con rodillos rozantes, revestimiento con barras o revestimiento por pulverización. Típicamente, la composición curable forma una capa pelicular continua sobre la membrana cargada catiónicamente. El revestimiento de múltiples capas se puede realizar simultáneamente o consecutivamente. Cuando se revisten múltiples capas, las composiciones curables pueden ser iguales o diferentes.

Así, la etapa de aplicación se puede realizar más de una vez, bien realizándose curado entre cada aplicación o bien no. Cuando se aplica a diferentes caras, la membrana compuesta resultante puede ser simétrica o asimétrica.

Así, en un procedimiento preferido, la composición se aplica continuamente a una membrana no tratada móvil, preferiblemente por medio de una unidad de fabricación que comprende una o más estaciones de aplicación de la composición, una o más fuentes de irradiación para curar la composición, una estación de recogida de la membrana compuesta y medios para mover la membrana no tratada desde la estación o las estaciones de aplicación de la composición curable hasta la fuente o las fuentes de irradiación y hasta la estación de recogida de la membrana.

La estación o las estaciones de aplicación de la composición pueden estar situadas en una posición aguas arriba con relación a la fuente o las fuentes de irradiación y la fuente o las fuentes de irradiación están situadas en una posición aguas arriba con relación a la estación de recogida de la membrana.

A fin de producir una composición suficientemente fluida para la aplicación mediante una máquina de revestimiento de alta velocidad, se prefiere que la composición tenga una viscosidad por debajo de 5000 mPa.s cuando se mide a 35°C, más preferiblemente de 1 a 1500 mPa.s cuando se mide a 35°C. Lo más preferiblemente, la viscosidad de la composición es de 2 a 500 mPa.s cuando se mide a 35°C. Para métodos de revestimiento tales como revestimiento con cuentas deslizantes, la viscosidad preferida es de 2 a 150 mPa.s cuando se mide a 35°C.

Con técnicas de revestimiento adecuadas, la composición se puede aplicar a una membrana no tratada móvil a una velocidad por encima de 1 m/min, p. ej. 5 m/min, preferiblemente por encima de 10 m/min, más preferiblemente por encima de 15 m/min, p. ej. más de 20 m/min, o incluso se pueden alcanzar velocidades superiores, tales como 60 m/min, 120 m/min o hasta 400 m/min.

La reacción de la membrana no tratada y la composición se realiza preferiblemente mediante polimerización radicalica, preferiblemente usando radiación electromagnética. La fuente de radiación puede ser cualquier fuente que proporcione la longitud de onda y la intensidad de radiación necesarias para curar la composición. Un ejemplo típico de una fuente de luz UV para curado es una bombilla D con una potencia de 240 W/cm (600 vatios/pulgada) como la suministrada por Fusion UV Systems. Alternativas son la bombilla V y la bombilla H del mismo proveedor.

Cuando no se incluye fotoiniciador en la composición, la composición se puede curar mediante una exposición a un haz electrónico, p. ej. usando una exposición de 50 a 300 keV. La reacción también se puede conseguir mediante exposición a plasma o en corona.

Durante la reacción, los componentes (a) y (b) (cuando esté presente) típicamente se polimerizan para formar una capa muy delgada de material cargado opuestamente sobre la membrana cargada catiónicamente. Además, es posible que no se forme una capa visiblemente distinta sino que la superficie de la membrana cargada catiónicamente se modifique (p. ej. se 'modifique superficialmente') por la reacción con la composición. La reacción (o curado) se puede llevar a cabo mediante cualquier medio adecuado, p. ej. mediante irradiación y/o calentamiento. Preferiblemente, la reacción se produce de modo suficientemente rápido para formar una membrana compuesta en menos de 30 segundos. Si se desea, se puede aplicar posteriormente un curado adicional para el acabado, aunque generalmente esto no es necesario.

Preferiblemente, el curado de la composición empieza en menos de 3 minutos, más preferiblemente en menos de 60 segundos, después de que la composición se haya aplicado a la membrana cargada catiónicamente.

Preferiblemente, el curado se consigue al irradiar la composición durante menos de 30 segundos, más preferiblemente menos de 10 segundos, especialmente menos de 3 segundos, más especialmente menos de 2 segundos. En un

procedimiento continuo, la irradiación se produce continuamente y la velocidad a la que la composición se mueve a través del haz de irradiación es principalmente lo que determina el período de curado. El tiempo de exposición está determinado por el tiempo de irradiación por el haz concentrado; generalmente, la 'luz' difusa es demasiado débil para tener un efecto significativo.

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

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

El gasto energético de la fuente de irradiación es preferiblemente de 20 a 1000 W/cm, preferiblemente de 40 a 500 W/cm, pero puede ser superior o inferior con la condición de que se pueda conseguir la dosis de exposición deseada. La intensidad de la exposición es uno de los parámetros que se pueden usar para controlar el grado de curado que
20 influye en la estructura final de la membrana. Preferiblemente, la dosis de exposición es al menos 40 mJ/cm², más preferiblemente entre 40 y 1500 mJ/cm², lo más preferiblemente entre 70 y 900 mJ/cm² según se mide usando un radiómetro UV de alta energía (UV PowerMap™ de EIT, Inc) en el intervalo del UV-A y el UV-B indicado por el aparato.

Para alcanzar la dosis de exposición deseada a altas velocidades de revestimiento, se puede usar más de una lámpara UV, de modo que la composición curable se irradie más de una vez.
25

Se pueden incluir fotoiniciadores en la composición curable, según se menciona anteriormente, y habitualmente se requieren cuando el curado use radiación de luz UV o visible.

30 Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una membrana compuesta según el primer aspecto de la presente invención para la purificación de agua, especialmente para la retirada de iones nitrato del agua.

Aunque las membranas de la presente invención están destinadas principalmente al uso en la purificación de agua (p. ej., mediante electrodesionización o electrodiálisis, incluyendo electrodesionización continua (CEDI) y electrodiálisis
35 inversa (EDR)), también se pueden usar con otros propósitos que requieran membranas que tengan grupos iónicos, p. ej. desionización capacitiva usada, p. ej., en capacitores de flujo pasante (FTC), diálisis de Donnan o de difusión (DD), p. ej., para la retirada de fluoruro o la recuperación de ácidos, pervaporación para la deshidratación de disolventes orgánicos, pilas de combustible, electrólisis (EL) de agua o para la producción cloroalcalina, y electrodiálisis inversa (RED).

40 Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona una unidad de electrodiálisis o electrodiálisis inversa, un módulo de electrodesionización, un capacitor de flujo pasante, un aparato de diálisis por difusión, un módulo de destilación con membrana o un conjunto de electrodos de membrana, que comprende una o más membranas según el primer aspecto de la presente invención. Preferiblemente, el módulo de electrodesionización es
45 un módulo de electrodesionización continuo.

Preferiblemente, la unidad de electrodiálisis o electrodiálisis inversa o el módulo de electrodesionización o el capacitor de flujo pasante comprende al menos un ánodo, al menos un cátodo y dos o más membranas según el primer aspecto de la presente invención.
50

En una realización preferida, la unidad comprende al menos 1, más preferiblemente al menos 5, p. ej. 36, 64, 200, 600 o hasta 1500, pares de membranas según el primer aspecto de la presente invención, dependiendo el número de membranas de la aplicación. A modo de ejemplo, la membrana se puede usar en una configuración de placas y marcos o de discos apilados o en un diseño arrollado en espiral.
55

Un método adecuado para determinar la presencia de grupos aniónicos es una medida del potencial cero. Cuando la membrana no tratada está cargada positivamente (es decir catiónica) y el monómero etilénicamente insaturado monofuncional tiene una carga negativa (es decir aniónica), la membrana compuesta resultante tiene preferiblemente un potencial zeta menor de -8 mV, más preferiblemente menor de -10 mV. El potencial zeta se puede medir usando un analizador electrocinético SurPASS de Anton Paar según se ilustra en los Ejemplos.
60

El grado hasta el que la membrana compuesta comprende una carga superficial opuesta a la carga de la membrana subyacente (es decir una carga negativa) se puede expresar como la 'carga efectiva' de la membrana compuesta. Si se desea, la membrana compuesta resultante se puede lavar mediante un catión.
65

En los experimentos de los presentes inventores, una carga efectiva muy baja parecía ser muy eficaz para conseguir una buena selectividad monovalente sin incrementar significativamente la resistencia eléctrica de la membrana compuesta para iones monovalentes. Una alta resistencia eléctrica para iones monovalentes provocaría una alta resistencia del apilamiento y una baja densidad de corriente limitativa debido a que se reduce la velocidad de transporte global de iones. Preferiblemente, la membrana compuesta resultante tiene una carga efectiva de menos de $10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, especialmente menos de $5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. La carga efectiva se puede medir usando espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ("ICP-OES"), p. ej. al usar ICP-OES 5300DV de Perkin-Elmer, según se ilustra en los Ejemplos.

La densidad de corriente limitativa, la selectividad para iones monovalentes y la eficacia de retirada de iones de la membrana compuesta se pueden medir mediante los métodos descritos posteriormente en los Ejemplos. Preferiblemente, la membrana compuesta resultante tiene una densidad de corriente limitativa ("LCD") de al menos $18 \text{ A}/\text{m}^2$, más preferiblemente al menos $20 \text{ A}/\text{m}^2$. La LCD se puede medir mediante el método descrito posteriormente en los Ejemplos.

La presente invención proporciona membranas compuestas que tienen una buena selectividad para iones monovalentes sobre los iones multivalentes. Esta selectividad se puede expresar en cuanto al número de transporte de la membrana compuesta para iones nitrato con relación a iones sulfato (P_{SO4}^{NO3}). Preferiblemente, la membrana compuesta tiene un P_{SO4}^{NO3} de al menos 2, más preferiblemente al menos 3. El número de transporte se puede determinar mediante el método descrito posteriormente en los Ejemplos.

Por otra parte, la membrana compuesta preferiblemente tiene una eficacia de retirada de nitrato de al menos 40%, más preferiblemente al menos 50%. La eficacia de retirada de nitrato se puede medir mediante el método descrito posteriormente en los Ejemplos.

A menudo, las membranas de la técnica anterior tienen una gran resistencia eléctrica que contribuye a una alta resistencia del apilamiento del dispositivo de electrodiálisis. Preferiblemente, las membranas compuestas de la presente invención son tales que la resistencia eléctrica de un apilamiento modélico que contiene 10 pares de pilas de membranas compuestas según la presente invención de una superficie de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ es menor de 200 ohm, más preferiblemente menor de 150 ohm, especialmente menor de 100 ohm.

Las membranas compuestas de la invención son particularmente útiles para la retirada de iones nitrato del agua.

La invención se ilustrará ahora con Ejemplos no limitativos en los que todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique otra cosa.

En los Ejemplos, se midieron las siguientes propiedades mediante los métodos descritos posteriormente.

Medida de la Carga Efectiva mediante ICP-OES

La carga efectiva de las membranas bajo prueba se midió como sigue. Las pruebas se realizaron cuatro veces sobre cada membrana y los resultados proporcionados posteriormente son el promedio de cuatro medidas:

Cada membrana bajo prueba se cortó para proporcionar cuatro muestras circulares de membrana, teniendo cada una un diámetro de 7,0 cm y una superficie de $38,5 \text{ cm}^2$ en cada cara. A continuación, las cuatro muestras se sometieron a un número de procedimientos de lavado usando agua (WW), una solución de NaCl (NW) y a continuación una solución de KCl (KW) como sigue:

1. Procedimiento de lavado con agua (WW) – cada una de las cuatro muestras se puso en una taza que contenía agua pura (100 cm^3) y se agitó durante la noche a una velocidad de 120 rpm. A continuación, las muestras se retiraron del agua y se lavaron con agua corriente pura.
2. Procedimiento de lavado con NaCl (NW) – cada una de las cuatro muestras se puso en una taza que contenía solución de NaCl (100 cm^3 , NaCl 0,5 M) y a continuación se agitó suavemente durante la noche a una velocidad de 120 rpm. A continuación, las muestras se retiraron de la solución y se lavaron con agua corriente pura.
3. Procedimiento de lavado con KCl (KW) – cada una de las cuatro muestras se puso en un tubo limpio de 50 cm^3 de volumen, cargado con solución de KCl (10 cm^3 , KCl 0,5 M, base de metales vestigiales 99,999% de Sigma Aldrich) y a continuación se agitó durante la noche a una velocidad de 120 rpm. A continuación, las muestras se retiraron de la solución. Los lavados con KCl se analizaron según se describe posteriormente.

El procedimiento de lavado usado, en orden, era WW, NW, NW, WW, WW y KW

Cada uno de los lavados con KCl se diluyó 50 veces en ácido nítrico al 1%

5 A continuación, cada lavado con KCl se analizó usando un dispositivo de ICP-OES 5300DV de Perkin-Elmer empleando un nebulizador de flujo cruzado junto con una cámara de pulverización de Scott. La cantidad de sodio (Na) se determinó usando las líneas de emisión atómica de 588,995 y 589,592 nm y constituye la cantidad que se lava de la membrana mediante KCl 0,5 M. Esta cantidad corresponde a la 'carga efectiva'.

10 Se usó itrio como un patrón interno para todas las soluciones de KCl diluidas hasta una concentración de 0,10 mg/l. Se usó la línea espectral del itrio 371,029 nm.

15 Se estableció una curva de calibración en el intervalo de 0 - 10 mg/l usando 6 patrones (0,00, 0,10, 0,50, 1,00, 5,00, 10,00). Los patrones se diluyeron desde el patrón de múltiples elementos de ICP IV de Merck KGaA. Este patrón contenía los elementos Ag; Al; B; Ba; Bi; Ca; Cd; Co; Cr; Cu; Fe; Ga; In; K; Li; Mg; Mn; Na; Ni; Pb; Sr; Tl y Zn, cada uno en una concentración de 1000 mg/l.

Se realizó una prueba de recuperación y agregación y todas las líneas espectrales se comprobaron con respecto a las interferencias de matriz.

20 El análisis se realizó dos veces y se usó la cifra media. Los ajustes del dispositivo de IPC-OES 5300DV de Perkin-Elmer se pueden resumir como sigue:

Ajustes del plasma:	plasma	15 l/min
	auxiliar	0,20 l/min
	nebulizador	0,70 l/min
	potencia	1350 vatios
	vista	Axial
	distancia de visión	15,0 mm
Procesamiento de datos:	algoritmo máximo	ajuste espectral para múltiples componentes
	punto por pico	3
Parámetros de la bomba	caudal de la muestra	1,50 ml/min
Parámetros de lavado	frecuencia	entre muestras
	localización	0
	solución	HNO ₃ al 0,1%
	velocidad	1,50 ml/min
	tiempo	75 s

Adición de la prueba de agregación y recuperación 0,25 mg/l

25 La carga efectiva se expresa como cargas elementales en μmol por m^2 de superficie de membrana y se puede convertir en la carga real usando la constante de Faraday ($1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ corresponde a $0,0965$ culombios/ m^2).

Medida del Potencial Zeta

Las medidas del potencial zeta se realizaron tres veces sobre cada muestra y los resultados apuntados posteriormente representan la media de los tres resultados.

30 Muestras de la membrana bajo prueba se almacenaron en solución de KCl (1 mM, pH=5, ajustado usando HCl 0,05 M) durante al menos una noche antes de medir su potencial zeta.

Las medidas del potencial zeta se realizaron usando un analizador electrocinético SurPASS de Anton Paar con el software Attract 2.0 usando los siguientes ajustes:

35

Pila:	Pila de Hueco Ajustable
Tamaño de la muestra:	20 x 10 mm
Tipo:	medida individual

Ajustes de los parámetros para la medida automatizada:

Preparación:	Enjuague
Presión de Enjuague Buscada/mbar:	300
Límites de Tiempo/s:	900
Presión Gradual Buscada/mbar:	400
Tiempo Gradual Máx./s:	20
Medida:	Corriente de Flujo
Electrolito:	Solución de KCl (1 mM, pH=5 en agua ultrapura milli-Q)

5 Después de rellenar cada pila, se enjuagó durante aproximadamente 10 min. Al final del período de enjuague, la altura del hueco se ajustó hasta $100 \pm 2 \mu\text{m}$. Se realizó una comprobación del flujo a 400 mbar y se inició la medida.

Se realizó un procedimiento de limpieza después de cada medida.

Medida de ER en un Apilamiento de Electrodiálisis ("ER Apilamiento")

10 Se preparó un apilamiento de electrodiálisis modélico que comprende las membranas de intercambio aniónico compuestas bajo prueba, alternamente con membranas de intercambio catiónico disponibles comercialmente (membranas CMX compradas a Astom) con espaciadores entre ellas de 0,27 mm de grosor para proporcionar un total de 22 compartimentos alternos, 10 de los cuales eran diluido y 10 de los cuales eran compartimentos de concentrado y dos de los cuales se usaron como compartimentos para electrodos. Cada membrana tenía una superficie efectiva de 36 cm^2 . Los compartimentos para electrodos en la parte superior e inferior del apilamiento comprendían electrodos de malla de óxido metálico mixto montados sobre placas de titanio. El apilamiento estaba comprendido entre placas extremas de plástico y fijado con tornillos. Los canales de flujo a través del apilamiento se mantenían abiertos mediante los espaciadores de forma rectangular (41 mm de anchura y 89 mm de longitud) que incluían una red (fibras de PET tejidas que tenían un diámetro de $150 \mu\text{m}$). El apilamiento comprendía dos entradas en una cara y dos salidas en la otra cara.

20 Se elaboró una solución de alimentación de prueba al disolver NaCl (3300 mg), Na_2SO_4 (1480 mg) y NaNO_3 (1370 mg) en 10 litros de agua pura. La solución de alimentación de prueba se alimentó a los compartimentos tanto para diluido como para concentrado del apilamiento. Se elaboró una solución para electrodos al disolver $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (16,5 g) y $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (21,1 g) en un litro de agua pura y esta solución para electrodos se hizo circular a través de los compartimentos para electrodos.

30 La solución de alimentación de prueba se alimentó a través de las entradas de los compartimentos para diluido y concentrado a un caudal de $250 \text{ cm}^3/\text{min}$ (correspondiente a una velocidad de flujo lineal de 4,6 cm/s) y las soluciones que salen de los compartimentos para diluido y concentrado se recogieron separadamente.

La ER del apilamiento modélico se midió al registrar el voltaje V para una corriente constante de 0,11 A aproximadamente 1 minuto después de iniciar la medida.

35 La ER del apilamiento se calculó al realizar el cálculo:

$$\text{ER} = [\text{V}]/[0,11]$$

Medida de la Densidad de Corriente Limitativa (LCD)

40 La LCD se midió mediante el método descrito por N. Káňavová y cols. en Chemical Papers 68 (3) 324-329 (2014), usando la relación entre la corriente y el potencial correspondiente. Como LCD se tomó el punto en el que la curva de corriente-voltaje en el que la pendiente cambiaba desde la región óhmica a la región de corriente limitativa debido a la disociación de agua.

Medida de la Velocidad de Retirada de Nitrato

45 La velocidad de retirada de nitrato se midió usando el susodicho apilamiento de electrodiálisis modélico como sigue: una corriente fija de 0,11 A se aplicó continuamente a través del apilamiento modélico a medida que las susodichas soluciones de alimentación de prueba se hacían pasar a través de los compartimentos tanto para diluido como para concentrado del apilamiento. Muestras de las soluciones que salen de los compartimentos para diluido y concentrado se recogieron separadamente a los 10, 15 y 20 minutos después del comienzo. Todas las muestras incluyendo las

5 muestras de referencia (es decir solución de alimentación no tratada) se analizaron mediante cromatografía iónica para cuantificar la concentración de iones nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) y cloruro (Cl^-) presentes. El sistema de cromatografía iónica era un ICS5000 (Dionex) con una columna de seguridad AG19 y una columna analítica AS19 (Dionex), y la detección se realizó mediante conductividad. Se usó para la separación una solución en gradiente de KOH preparada como generador de eluyente. La velocidad de retirada de nitrato se calculó basándose en la comparación con la solución de alimentación no tratada al calcular la disminución de concentración en el compartimento para diluido y el incremento de concentración en el compartimento para concentrado como sigue.

Para las muestras de diluido:

10
$$\left[100\% - \left(\frac{\text{Concentración de } \text{NO}_3^- \text{ analizada en diluido tratado}}{\text{concentración de } \text{NO}_3^- \text{ en solución de alimentación no tratada}} \right) \right]$$
.

Para las muestras de concentrado:

$$\left[\left(\frac{\text{Concentración de } \text{NO}_3^- \text{ analizada en concentrado tratado}}{\text{concentración de } \text{NO}_3^- \text{ en solución de alimentación no tratada}} \right) - 100\% \right]$$
.

15 Los 6 valores (a los 10, 15, 20 minutos para las muestras tanto de diluido como de concentrado) se calcularon y promediaron.

Medida de la Selectividad $P_{\text{SO}_4}^{\text{NO}_3}$

20 La selectividad P nitrato/sulfato se midió usando el susodicho apilamiento modélico. Las velocidades de retirada de sulfato se calcularon mediante el mismo método que se usaba para la velocidad de retirada de nitrato para las concentraciones de sulfato medidas. La selectividad se calculó mediante $\left[\frac{\text{velocidad de retirada de nitrato}}{\text{velocidad de retirada de sulfato}} \right]$.

Los siguientes ingredientes se usaron para preparar las membranas compuestas:

- 25 MBA es N,N'-metilénbisacrilamida de Sigma Aldrich.
- AMPS es Ácido 2-acrilóilamido-2-metilpropanosulfónico de Hang-Zhou (China).
- CEA es Acrilato de 2-carboxietilo de Sigma Aldrich.
- 30 DABCO es 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (trietilendiamina) de Sigma Aldrich.
- DMAPAA-Q es una solución acuosa al 75% en peso de cloruro de 3-acrilamidopropiltrimetilamonio de Kohjin.
- 35 Darocur™ 1173 es 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, un fotoiniciador de BASF Resins, Paint & Coatings.
- MeHQ es éter monometílico de hidroquinona, un inhibidor de la polimerización de Merck.
- 40 IPA es 2-propanol de Shell (un disolvente orgánico inerte).
- LiNO₃ es nitrato de litio de Sigma Aldrich.
- LiOH.H₂O es monohidrato de hidróxido de litio de Chemetall.
- 45 NaOH es hidróxido sódico de Sigma Aldrich.
- Viledon® Novatexx 2223-10 es un soporte poroso poliolefínico no tejido de Freudenberg Filtration Technologies.
- 50 Viledon® Novatexx 2226-14E es un sustrato poroso poliolefínico no tejido de Freudenberg Filtration Technologies.
- PW es agua pura (un disolvente inerte).
- 55 Tensioactivo un polietersiloxano de Evonik.

Preparación de la Membrana No Tratada 1 ("UM1")

Una composición que contenía los ingredientes indicados en la Tabla 1 en la que todas las cantidades son en % en peso con relación al peso total de la composición se aplicó a mano a un portador subterráneo de aluminio usando una barra de alambre arrollado de 150 μm , a una velocidad de aproximadamente 5 m/min, seguido por la aplicación de un soporte no tejido Viledon® Novatexx 2223-10. El exceso de composición se rasó usando una barra de alambre (barra Standard K N° 0 con alambre de 0,05 mm de diámetro, de RK Print Coat Instruments Ltd) y el soporte impregnado se curó mediante irradiación con luz UV (bombilla D) con una dosis de 0,43 J/cm² en una cara y posteriormente con 0,43 J/cm² sobre la otra cara.

10 Tabla 1 - Preparación de Membranas No Tratadas

ingrediente	% en peso
DMPAA-Q	53,20
MBA	9,90
agua	7,00
IPA	8,40
Darocur™ 1173	0,50
MEHQ	0,05
LiNO ₃	19,95
Tensioactivo	1,00

Preparación de la Membrana No Tratada 2 ("UM2")

Se repitió el método descrito para UM1 excepto que dicha dosis de UV era 0,21 J/cm² en lugar de 0,43 J/cm².

15 Preparación de la Membrana No Tratada 3 ("UM3")

Se repitió el método descrito para UM1, excepto que en lugar de Viledon® Novatexx 2223-10 se usó Viledon® Novatexx 2226-14E y la lámpara UV se hizo funcionar con una dosis de 0,58 J/cm².

Las membranas UM1 a UM3 resultantes se almacenaron en una bolsa cerrada a temperatura ambiente.

20 Preparación de Composiciones para la Reacción con las Membranas No Modificadas

Las composiciones se prepararon al mezclar los ingredientes indicados en la Tabla 2 posteriormente:

Tabla 2 – Composiciones

ingrediente	Comp. A	Comp. B	Comp. C	Comp. D	Comp. E
AMPS	40,0	15,0	0	5,0	40,0
DABCO	0	4,0	0	0	0
CEA	0	0	21,5	0	0
MBA	0	0	0	2,0	1,6
Agua*	54,6	80,1	73,1	81,1	53,0
IPA	0	0	0	10,0	0
LiOH.H ₂ O	4,5	0	0	1,0	4,5
NaOH	0	0	4,5	0	0
Darocur™ 1173	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tensioactivo	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

* Se incluía en el agua 0,01% en peso de inhibidor (4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo).

Preparación de Membranas Compuestas

Las composiciones indicadas en la Tabla 3 posteriormente se aplicaron a una cara de las membranas no modificadas indicadas mediante revestimiento con rodillo rozante seguido por la retirada del exceso de composición para proporcionar un grosor en húmedo de 24 μm usando una barra de alambre (barra Standard K N^o 3 con alambre de 0,31 mm de diámetro, de RK Print Coat Instruments Ltd). Las composiciones se irradiaron usando UV (bombilla H, 0,4 J/cm²) y a continuación se secaron a 140°C durante 10 segundos en un horno.

A continuación, las membranas resultantes se lavaron al embeber en NaCl 0,5 M a 25°C durante una noche para retirar composición sin reaccionar y se lavaron con agua pura antes de cada evaluación.

Las membranas resultantes eran como se muestra en la Tabla 3 posteriormente.

CEx3 y CEx4 son membranas no tratadas (es decir no se les aplicó composición) y se incluyen como referencia.

Tabla 3 - Membranas compuestas

Ejemplo	Membrana no tratada	Composición
1	UM1	A
2	UM1	B
3	UM1	C
4	UM2	A
5	UM3	A
Cex1	UM1	D
Cex2	UM1	E
Cex3	UM1	-
Cex4	UM3	-

Las membranas descritas en la Tabla 3 anteriormente se probaron usando los susodichos protocolos de prueba y los resultados se muestran en la Tabla 4:

Tabla 4 – Resultados de Prueba

Ejemplo	Potencial Zeta (mV)	Carga efectiva ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	LCD (A/m^2)	Velocidad de retirada de nitrato (%)	Selectividad $P_{\text{SO}_4}^{\text{NO}_3}$	ER apilamiento (ohm)
1	-13	1,9	27	53	4,4	82
2	-15	<1,4	35	54	3,6	43
3	-20	<1,4	28	51	4,0	76
4	-14	4,2	20	41	3,0	174
5	-10	7,0	25	48	3,4	81
Cex1	-12	7635	3	21	2,3	182
Cex2	-10	21254	12	35	1,4	129
Cex3 [#]	2	-	41	40	0,8	42
Cex4 [#]	4	-	40	40	0,8	45

significa que no es una membrana compuesta.

Los ejemplos comparativos CEx3 y CEx4 tenían un potencial zeta positivo, indicando que no estaba presente carga negativa sobre su superficie. La carga efectiva no se medía ya que se esperaba que no se detectaría carga.

Ejemplos 6 a 10

En una segunda serie de experimentos, las composiciones A, B y C indicadas en la Tabla 3 anteriormente se aplicaron a ambas caras de las membranas no modificadas indicadas en la Tabla 3 mediante revestimiento por inmersión. El

exceso de composición se retiró para proporcionar un grosor en húmedo de 24 μm al conducir la membrana revestida entre dos barras de alambre (barra Standard K N^o 3 con alambre de 0,31 mm de diámetro, de RK Print Coat Instruments Ltd). La composición sobre ambas caras de la membrana se irradió simultáneamente usando UV (lámpara H, 0,4 J/cm²) y a continuación se secó a 140°C durante 10 segundos en un horno.

5 A continuación, las membranas resultantes se lavaron mediante imbibición en NaCl 0,5 M a 25°C durante una noche para retirar cualquier composición sin reaccionar y a continuación la membrana se lavó con agua pura antes de cada evaluación.

10 Las propiedades de las membranas resultantes (que se habían revestido sobre ambas caras) no mostraban diferencias significativas en comparación con los equivalentes revestidos sobre una sola cara de los Ejemplos 1 a 5 anteriores y proporcionaban resultados similares a los descritos en la Tabla 4, excepto que los valores de la carga efectiva eran dos veces mayores que los de las membranas revestidas sobre una sola cara correspondientes de los Ejemplos 1 a 5.

15

REIVINDICACIONES

1. Una membrana de intercambio iónico compuesta que comprende una membrana cargada catiónicamente y un compuesto cargado opuestamente unido covalentemente a la misma, teniendo la membrana de intercambio iónico compuesta:
- 5 (i) un potencial zeta menor de -8 mV según se mide mediante el método de la descripción; y
- (ii) una carga efectiva menor de 20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ según se mide mediante el método de la descripción.
2. La membrana compuesta según la reivindicación 1, en donde la membrana cargada catiónicamente se ha obtenido mediante un procedimiento que comprende la polimerización de una composición que comprende un agente de reticulación y un monómero etilénicamente insaturado monofuncional que tiene una carga catiónica.
- 10 3. La membrana compuesta según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el compuesto cargado opuestamente comprende un grupo sulfuro.
4. La membrana compuesta según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la membrana cargada catiónicamente comprende además un soporte poroso.
- 15 5. La membrana compuesta según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene una carga efectiva de menos de 10 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$.
- 20 6. La membrana compuesta según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene:
- (i) un potencial zeta menor de -10 mV según se mide mediante el método de la descripción; y
- (ii) una carga efectiva menor de 10 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ según se mide mediante el método de la descripción.
7. Una membrana compuesta según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que solo una cara de la membrana cargada catiónicamente tiene un compuesto cargado opuestamente unido covalentemente a la misma.
- 25 8. Una membrana compuesta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que ambas caras de la membrana cargada catiónicamente tienen un compuesto cargado opuestamente unido a las mismas.
9. Un apilamiento de membranas que comprende dos o más membranas compuestas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 30 10. Uso de una membrana compuesta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o un apilamiento de membranas según la reivindicación 9 para la retirada de iones nitrato del agua.