

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 968**

51 Int. Cl.:

**B01D 63/00** (2006.01)

**B01D 19/00** (2006.01)

**B01D 63/02** (2006.01)

**B41J 2/19** (2006.01)

**C08G 59/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2017 PCT/JP2017/023502**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018 WO18003774**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2017 E 17820128 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3479890**

54 Título: **Módulo de membrana de fibra hueca, uso del mismo y procedimiento de producción del mismo**

30 Prioridad:

**29.06.2016 JP 2016128865**

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

**03.10.2024**

73 Titular/es:

**DIC CORPORATION (100.0%)  
35-58, Sakashita 3-chome, Itabashi-ku  
Tokyo 174-8520, JP**

72 Inventor/es:

**SUGANUMA YOUHEI;  
OI KAZUMI;  
TOMURA TSUGIO y  
KIMURA MAKOTO**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 980 968 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

Módulo de membrana de fibra hueca, uso del mismo y procedimiento de producción del mismo

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un módulo de membrana de fibra hueca utilizado para separar un líquido de otra sustancia o mezclar un líquido con otra sustancia a través de membranas de fibra hueca, específicamente para separación gas-líquido, mezcla gas-líquido, separación sólido-líquido, mezcla sólido-líquido, separación líquido-líquido, mezcla líquido-líquido, o similares. La presente invención también se refiere a un procedimiento para producir el módulo de membrana de fibra hueca.

**Antecedentes de la técnica**

10 Un módulo de membrana de fibra hueca tiene típicamente una estructura obtenida alojando ambos extremos de múltiples membranas de fibra hueca en un cuerpo tubular con un sellador, uniendo o asegurando dos porciones de extremo a la pared interior del cuerpo tubular, y luego tapando ambos extremos del cuerpo tubular con tapas. Un módulo de membrana de fibra hueca funciona de la siguiente manera. Un primer fluido y un segundo fluido están aislados entre sí, situados dentro y fuera de las membranas de fibra hueca. Entre los fluidos, una de las sustancias o  
15 un componente incluido en una de las sustancias migra a través de las membranas de fibra hueca hacia la otra y, en consecuencia, se consigue la separación o la mezcla.

Los módulos de membrana de fibra hueca que incluyen dichas membranas de fibra hueca se han utilizado en diversos campos en los últimos años. Los campos son diversos, y ejemplos de los mismos incluyen campos industriales de, por ejemplo, membranas de tratamiento de agua para purificadores de agua domésticos, purificadores de agua  
20 industriales, y similares, campos médicos de membranas de tratamiento de sangre para pulmones artificiales y similares, membranas para disolver gas de dióxido de carbono, gas amoníaco o similares en agua purificada, que se utilizan en la limpieza, troceado y similares de obleas de silicio en producción, y membranas para la desgasificación de productos químicos líquidos para procesos de desarrollo de semiconductores, impresoras de chorro de tinta, procesos de producción de cristal líquido y similares. Además, también se desea ampliar los tipos de componentes  
25 líquidos que pueden tratarse, y existe una demanda creciente de durabilidad frente a disolventes orgánicos que han sido intratables en el pasado por la razón de que los disolventes penetran en la porción de sellado, que es un componente de un módulo de membrana de fibra hueca, y provocan hinchazón.

Por ejemplo, se propone un módulo de membrana de desgasificación para agentes de desarrollo de semiconductores (Literatura de Patentes 1), que es un ejemplo del campo técnico relacionado con las tecnologías de desgasificación  
30 de un producto químico líquido para eliminar el gas disuelto mediante el uso de membranas de fibra hueca. En la bibliografía de patentes 1 se desvela un módulo de membrana de fibra hueca para desgasificación en el que la sección de carcasa y/o las secciones de tapa de extremo, las membranas de separación de fibra hueca y al menos la porción de contacto con el líquido de la porción de cierre de extremo están hechas de un material que tiene resistencia a un agente revelador. La porción de sellado del módulo de membrana de fibra hueca para desgasificación está formada  
35 por una composición de resina curable que incluye una resina epoxi. En el material, se incluye una resina epoxi de tipo éter glicidílico de bisfenol A, que es líquida a temperatura ambiente, como resina epoxi, y un agente de curado de resina de amina de poliamida o un agente de curado de resina de poliamina cicloalifática como agente de curado.

Sin embargo, aunque el material presenta un cierto grado de durabilidad frente a productos químicos líquidos alcalinos, tales como los agentes de revelado de semiconductores, no se considera que el material tenga suficiente durabilidad  
40 frente al alcohol, la fotorresistencia, la tinta para impresoras de chorro de tinta y los productos químicos líquidos utilizados para cristales líquidos o similares, y ha habido algunos casos en los que la porción de sellado, que se forma mediante el uso y curado del material, experimenta hinchazón, lo que provoca grietas en el cuerpo tubular al que está fijada la porción de sellado y da lugar a fugas del producto químico líquido.

En vista de lo anterior, se ha propuesto un módulo de membrana de fibra hueca (Bibliografía de Patentes 2) en el que la porción de sellado está formada por un material que incluye una resina epoxi modificada con polisulfuro, una resina epoxi con bisfenol A y un complejo de amina modificado con BF<sub>3</sub>. Se sabe que el módulo de membrana de fibra hueca exhibe una excelente resistencia química a un diluyente fotorresistente (éter monometílico de propilenglicol/acetato monometílico de éter de propilenglicol = 70/30 (% en peso)), que tiene un fuerte efecto para provocar el hinchamiento de las porciones de sellado. Sin embargo, ni siquiera se ha considerado que el material tenga suficiente durabilidad  
50 porque, en los últimos años, los productos químicos líquidos utilizados han contenido a menudo un componente que es diferente del producto químico líquido antes mencionado (disolvente orgánico) y que tiene un efecto en la causa de la disolución o hinchazón de las porciones de sellado. Entre los ejemplos del componente se incluyen los compuestos polimerizables por radicales, tales como el (me)acrilato y los compuestos de n-vinilo. Como resultado, ha habido ocasiones en las que, cuando se utiliza durante un largo período de tiempo o en condiciones de tratamiento duras, la  
55 porción de sellado experimenta hinchazón, lo que provoca grietas en el cuerpo tubular al que está fijada la porción de sellado y da lugar a fugas del producto químico líquido.

**Lista de citas**

**Bibliografía de patente**

PTL 1: Solicitud de patente japonesa no examinada Publicación nº 9-187629  
PTL 2: Solicitud de patente japonesa no examinada Publicación nº 2000-342934

5 También los documentos EP1174175A1 JP H02-293025 A, JP H05-57152 A, JP 2010-036183 A, JP 2012-193217 Ay JP 20011-92435 A proporcionan antecedentes artísticos.

**Sumario de la invención**

**Problema técnico**

10 Un objeto de la presente invención es proporcionar un módulo de membrana de fibra hueca que incluya al menos un cuerpo tubular, tapas, membranas de fibra hueca y porciones de sellado de los extremos, teniendo el módulo de membrana de fibra hueca una excelente durabilidad tal que, incluso cuando se utiliza un componente que tiene un efecto en causar la disolución o hinchazón de la porción de sellado, tal como un compuesto polimerizable radical, la disolución y la hinchazón de la porción del sello se inhibe y por consiguiente la ocurrencia de agrietarse en el cuerpo tubular se inhibe, y otro objeto es proporcionar un procedimiento para producir el módulo de la membrana de la fibra del hueco de una manera altamente productiva.

**Solución al problema**

20 Los presentes inventores realizaron diligentemente pruebas y estudios para resolver los problemas descritos anteriormente y, como resultado, descubrieron que los problemas descritos anteriormente pueden resolverse formando al menos la porción de contacto con el líquido de la porción de sellado final a partir del producto curado de una composición de resina curable que contiene un poliglicidil éter de un policondensado de un compuesto aromático que contiene un grupo hidroxilo fenólico y un compuesto aromático que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico. En consecuencia, se realizó la presente invención.

25 Es decir, la presente invención se refiere a un módulo de membrana de fibra hueca que incluye al menos un cuerpo tubular, una tapa, una membrana de fibra hueca y una porción de sellado final. En el módulo de membrana de fibra hueca, al menos una porción de contacto con el líquido de la porción de sellado del extremo se sella con un producto curado de una composición de resina curable que incluye una resina epoxi, y la resina epoxi incluye un éter poliglicídilico de un policondensado de un compuesto aromático que contiene un grupo hidroxilo fenólico y un compuesto aromático que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico.

30 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un módulo de membrana de fibra hueca que incluye al menos un cuerpo tubular, tapas, una membrana de fibra hueca y porciones de sellado de los extremos, el procedimiento incluye cargar la membrana de fibra hueca en el cuerpo tubular, sellar las porciones de los extremos de la membrana de fibra hueca al cuerpo tubular curando una composición de resina curable que incluye una resina epoxi, y fijar las tapas a ambos extremos del cuerpo tubular. En la composición de resina curable, la resina epoxi incluye un poliglicidil éter de un policondensado de un compuesto aromático que contiene un grupo hidroxilo fenólico, por ejemplo fenol, y un compuesto aromático que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico, por ejemplo hidroxibenzaldehído.

40 Además, la presente invención se refiere a una resina epoxi para su uso en un módulo de membrana de fibra hueca que incluye al menos un cuerpo tubular, una tapa, una membrana de fibra hueca y una porción de sellado final, siendo la resina epoxi para su uso en el sellado de una porción final de la membrana de fibra hueca al cuerpo tubular. La resina epoxi incluye un poliglicidil éter de un policondensado de fenol e hidroxibenzaldehído. Efectos ventajosos de la invención

45 La presente invención proporciona un módulo de membrana de fibra hueca que incluye al menos un cuerpo tubular, tapas, membranas de fibra hueca y porciones de sellado de los extremos, el módulo de membrana de fibra hueca que tiene una excelente durabilidad tal que, incluso cuando se utiliza un componente que tiene un fuerte efecto en causar la disolución o hinchazón de la porción de sellado, tal como un compuesto polimerizable radical, se inhibe la disolución y la hinchazón de la porción de sellado y, en consecuencia, se inhibe la aparición de grietas en el cuerpo tubular, y la presente invención proporciona un procedimiento para producir el módulo de membrana de fibra hueca de una manera altamente productiva.

**Breve descripción de los dibujos**

50 [Fig. 1] La Fig. 1 es un diagrama esquemático de una impresora de chorro de tinta de acuerdo con una realización.  
[Fig. 2] La Fig. 2 es una vista esquemática en sección transversal de un módulo de membrana de fibra hueca de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 3] La Fig. 3 es una vista parcialmente ampliada que ilustra un ejemplo de una porción de junta de una porción de junta de extremo ilustrada en la Fig. 2. La totalidad de la porción de sellado se sella con el producto curado de una composición de resina curable que incluye una resina epoxi de la presente invención.

5 [Fig. 4] La Fig. 4 es una vista parcialmente ampliada que ilustra un ejemplo de una porción de junta de la porción de junta de extremo ilustrada en la Fig. 2. La porción de contacto con el líquido de la porción de sellado se sella exclusivamente con el producto curado de una composición de resina curable que incluye una resina epoxi de la presente invención.

### **Descripción de realizaciones**

10 Un módulo de membrana de fibra hueca de la presente invención incluye al menos un cuerpo tubular, tapas, membranas de fibra hueca y porciones de sellado de los extremos. Al menos una porción de contacto con el líquido de la porción de sellado del extremo se sella con el producto curado de una composición de resina curable que incluye una resina epoxi. La resina epoxi incluye un poliglicidil éter de un policondensado de un compuesto aromático que contiene un grupo hidroxilo fenólico y un compuesto aromático que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico.

15 En primer lugar, se describirá el módulo de membrana de fibra hueca de la presente invención. El módulo de membrana de fibra hueca de la presente invención incluye al menos un cuerpo tubular, tapas, membranas de fibra hueca y porciones de sellado de los extremos. Al menos la porción de contacto con el líquido de la porción de sellado del extremo se sella con el producto curado de la composición de resina curable.

20 El cuerpo tubular es la parte en la que se alojarán las membranas de fibra hueca. El cuerpo tubular tiene forma cilíndrica y sus dos extremos están abiertos. En un extremo del cuerpo tubular hay una tapa unida a una porción de extremo abierto, y en el otro extremo del cuerpo tubular también hay una tapa unida a una porción de extremo abierto. La fijación de los tapones al cuerpo tubular puede realizarse, por ejemplo, por medio de rosca, encaje, unión adhesiva o similar. En una pared lateral del cuerpo tubular puede formarse una abertura para suministrar o descargar fluido hacia o desde el interior del módulo. La abertura formada en una pared lateral del cuerpo tubular puede tener forma cilíndrica y puede acoplarse a una tubería para suministrar o descargar fluido hacia o desde el módulo, por medio de acoplamiento roscado, acoplamiento por encaje, unión adhesiva o similar.

25 Ejemplos específicos de materiales que pueden utilizarse en el cuerpo tubular y/o las tapas del módulo de membrana de fibra hueca de la presente invención incluyen, como ejemplos representativos, resinas ABS, polietileno, polipropileno, poli-4-metil-penteno-1, resinas epoxi, poliacrilonitrilo, polisulfona, polietersulfona, polieterimida, polialil sulfona, polifenilenoéteres, poliestireno, cloruro de vinilo limpio, resinas de fluorocarbono y aceros inoxidable. Estos metales y plásticos tienen buenas propiedades mecánicas, resistencia a la fluencia e hidrolizabilidad y una gran resistencia a los ácidos y álcalis. Son preferentes la polisulfona, la polietersulfona, la polieterimida, la polialil sulfona, los éteres de polifenileno, el polipropileno, las resinas de fluorocarbono y similares. En particular, son preferentes los plásticos técnicos, tales como la polisulfona, la polietersulfona, la polieterimida, la polialil sulfona y los éteres de polifenileno, así como las resinas de fluorocarbono, dado que estos materiales no se disuelven en un líquido en grandes cantidades.

30 La membrana de fibra hueca incluida en el módulo de membrana de fibra hueca de la presente invención se fija, al menos en un extremo, a una carcasa a través de una porción de sellado (denominada porción de sellado final en la presente invención). La membrana de fibra hueca puede ser un haz de membranas de fibra hueca formado por una pluralidad de membranas de fibra hueca agrupadas en una extensión y alojadas en una carcasa.

35 La membrana de fibra hueca utilizada en la presente invención puede producirse a partir de una resina conocida en la técnica. Algunos ejemplos de resina son la polisulfona, la polietersulfona, las resinas de silicona, el poliacrilonitrilo, el polietileno, el polipropileno, el poli-4-metil-penteno-1 y las resinas de fluorocarbono (por ejemplo, el fluoruro de polivinilideno).

45 La estructura de membrana empleada para el módulo de membrana de fibra hueca de la presente invención puede ser cualquiera de las siguientes: una estructura porosa, una estructura homogénea y una estructura asimétrica. La estructura porosa tiene poros que se extienden sustancialmente desde la superficie interior de la fibra hueca hasta la superficie exterior de la misma. La estructura homogénea está libre de poros que se extienden sustancialmente desde la superficie interior de la fibra hueca hasta la superficie exterior de la misma. La estructura asimétrica es, por ejemplo, una estructura que tiene, en la superficie de una membrana porosa, una capa de piel libre de poros que se extienden sustancialmente a través de ella. Como se utiliza en la presente memoria, la "membrana asimétrica" es un término general para las membranas que tienen una estructura no simétrica, tales como las membranas no homogéneas que tienen una estructura de membrana no uniforme y las membranas compuestas hechas, por ejemplo, uniendo una membrana porosa y una membrana homogénea. Por ejemplo, en el caso de que la membrana de fibra hueca pueda utilizarse para la separación gas-líquido y la tensión interfacial de un líquido sea inferior a la del material de la membrana debido a la inclusión de, por ejemplo, un tensioactivo en el líquido, el líquido puede fluir a través de los poros que se extienden sustancialmente a través de ella y filtrarse por el lado de salida del gas. En tal caso, es preferente que la membrana de fibra hueca sea una membrana de estructura asimétrica o una membrana de estructura homogénea, cualquiera de las cuales está libre de poros que se extienden sustancialmente desde la superficie interior

de la membrana de fibra hueca hasta la superficie exterior de la misma. Además, en lo que respecta a las membranas homogéneas y las membranas asimétricas, las membranas per se suelen tener una baja tasa de permeación de gas en comparación con las membranas porosas y, por lo tanto, en vista del rendimiento de desgasificación, es preferente utilizar una membrana de fibra hueca formada a partir de un material que tenga una alta tasa de permeación de gas y, por ejemplo, son más preferentes una membrana de fibra hueca no homogénea de poli-4-metil-penteno-1 y una membrana compuesta de, por ejemplo, una membrana porosa y una resina de silicona.

En la presente invención, en la porción de sellado final, al menos la porción de contacto con el líquido está formada por el producto curado de una composición de resina curable que incluye una resina epoxi.

Las porciones de sellado de los extremos, formadas por el producto curado de la composición de resina curable que incluye una resina epoxi, fijan ambos extremos de las fibras huecas al cuerpo tubular, con las membranas de fibra hueca cargadas en el cuerpo tubular. En el caso de que el módulo de membrana de fibra hueca se utilice para la separación o mezcla de líquido-líquido, la porción de contacto con el líquido de la porción de sellado del extremo puede estar situada en la superficie del lado de la tapa o en la superficie del lado del cuerpo tubular. En el caso de que el módulo de membrana de fibra hueca se utilice para la separación o mezcla de líquido y gas, la porción de contacto con el líquido se encuentra, en el caso de los módulos de perfusión interna, en la superficie del lado de la tapa o, en el caso de los módulos de perfusión externa, en la superficie del lado del cuerpo tubular.

En la presente invención, la porción de contacto con el líquido, exclusivamente, puede sellarse con el producto curado de la composición de resina curable que incluye una resina epoxi, mientras que las otras regiones pueden sellarse además con cualquier material adecuado distinto de la composición de resina curable, para proporcionar resistencia mecánica y fuerza de unión del cuerpo tubular y la porción de sellado. Por supuesto, es posible realizar el sellado sólo con la resina utilizada para la parte en contacto con el líquido.

La resina epoxi incluida en la composición de resina curable utilizada para la porción de contacto líquido incluye un poliglicidil éter de un policondensado de un compuesto aromático (A) que contiene un grupo hidroxilo fenólico y un compuesto aromático (B) que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico.

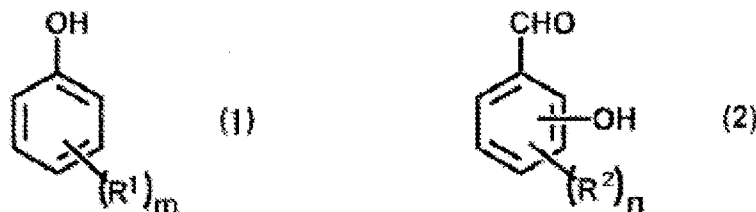
El compuesto aromático (A) que contiene un grupo hidroxilo fenólico (en lo sucesivo denominado simplemente "compuesto aromático (A)") puede ser un compuesto aromático que contiene un grupo hidroxilo enlazado a un átomo de carbono que es un constituyente del anillo aromático del compuesto.

Algunos ejemplos de anillos aromáticos son los anillos bencénicos, naftalénicos y antracénicos. El anillo aromático puede incluir además de un grupo hidroxilo, uno o más sustituyentes: grupos alquilo, grupos alcoxi y átomos de halógeno. No es que el "compuesto aromático (A) que contenga un grupo hidroxilo fenólico" excluya un compuesto aromático que contenga un grupo formilo enlazado a un átomo de carbono constituyente del anillo aromático.

El compuesto aromático (B) que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico (en lo sucesivo denominado simplemente "compuesto aromático (B)") puede ser un compuesto aromático que contiene un grupo hidroxilo y un grupo formilo enlazados a por lo menos dos átomos de carbono respectivos que son constituyentes del anillo aromático del compuesto. Algunos ejemplos de anillos aromáticos son los anillos bencénicos, naftalénicos y antracénicos. El anillo aromático puede incluir además de un grupo hidroxilo y un grupo formilo, uno o más sustituyentes: grupos alquilo, grupos alcoxi y átomos de halógeno.

Además, ejemplos específicos del compuesto aromático (A) y del compuesto aromático (B) están representados, respectivamente, por la fórmula general (1) y (2) a continuación.

[Fórmula química 1]



En las fórmulas, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, m es un número entero de 1 a 3, y n es un número entero de 1 a 4.

En la presente memoria, ejemplos del grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono incluyen grupos metilo, grupos etilo, grupos propilo y grupos butilo. Ejemplos del grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono incluyen grupos metoxi, grupos etoxi, grupos propoxi y grupos butoxi. Ejemplos del átomo halógeno incluyen un átomo

de flúor, un átomo de cloro y un átomo de bromo. De estos, es preferente que todos los R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> sean átomos de hidrógeno porque se puede obtener una resina epoxi que tenga un excelente equilibrio entre la viscosidad de fusión y la resistencia térmica del producto curado.

5 En el compuesto aromático (B), el grupo hidroxilo fenólico puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo formilo. De éstos, es preferente que el grupo hidroxilo esté en la posición orto con respecto al grupo formilo porque se consigue una alta reactividad con el compuesto aromático (A).

10 Es preferente que la reacción de polimerización entre el compuesto aromático (A) y el compuesto aromático (B) tenga lugar en presencia de un catalizador ácido porque la reacción procede eficientemente. Entre los ejemplos de catalizador ácido se incluyen ácidos inorgánicos, tales como los ácidos clorhídrico, sulfúrico y fosfórico; ácidos orgánicos, tales como los ácidos metanosulfónico, para-tolueno sulfónico y oxálico; y ácidos de Lewis, tales como el trifluoruro de boro, el cloruro de aluminio anhidro y el cloruro de cinc. En este caso, es preferente que la cantidad de catalizador de polimerización utilizada esté dentro de un intervalo de 0,1 a 5 % en masa en relación con la masa total de los ingredientes de la reacción.

15 Típicamente, la reacción de polimerización entre el compuesto aromático (A) y el compuesto aromático (B) se lleva a cabo en condiciones de temperatura de 100 a 200°C durante 1 a 20 horas. La reacción puede llevarse a cabo en un disolvente orgánico según sea necesario. El disolvente orgánico utilizado no está particularmente limitado, siempre que el disolvente orgánico pueda utilizarse en las condiciones de temperatura mencionadas. Específicamente, ejemplos del disolvente orgánico incluyen metilcelosol, etilcelosol, tolueno, xileno y metilisobutilcetona. En el caso de que se utilice un disolvente orgánico de este tipo, es preferente que el disolvente orgánico esté presente en una cantidad comprendida entre el 10 y el 500% en masa en relación con la masa total de los ingredientes de la reacción.

20 Con respecto a la relación de combinación entre el compuesto aromático (A) y el compuesto aromático (B) para la reacción de polimerización, es preferente que el compuesto aromático (B) esté presente en una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 a 0,9 moles por mol del compuesto aromático (A) porque puede obtenerse una resina epoxídica que tiene un equilibrio excelente de viscosidad de fusión y la resistencia térmica del producto curado.

25 En la reacción de polimerización entre el compuesto aromático (A) y el compuesto aromático (B), puede utilizarse cualquiera de una variedad de antioxidantes y agentes reductores para inhibir la coloración del producto de reacción. Entre los ejemplos de antioxidantes se incluyen los compuestos fenólicos impedidos, tales como los derivados de 2,6-dialquilfenol; los compuestos de azufre divalentes; y los compuestos de éster de fosfito, cada uno de los cuales contiene un átomo de fósforo trivalente. Entre los ejemplos de agente reductor se incluyen los ácidos hipofosforosos, los ácidos fosforosos, los ácidos tiosulfúricos, los ácidos sulfurosos, el hidrosulfito, las sales de éstos y el cinc.

30 Una vez finalizada la reacción de polimerización entre el compuesto aromático (A) y el compuesto aromático (B), pueden destilarse los ingredientes de la reacción que no hayan reaccionado, los subproductos y similares.

35 A continuación, el policondensado obtenido anteriormente se hace reaccionar con una epihalohidrina para obtener la resina epoxi objetivo, que incluye un poliglicidil éter del policondensado. A fin de la reacción de obtención del poliglicidil éter, un procedimiento puede ser el siguiente. Una epihalohidrina y el policondensado se utilizan en una proporción tal que, por ejemplo, la epihalohidrina está presente en una cantidad que oscila entre 2 y 10 moles por mol de grupos hidroxilo fenólicos en el policondensado. Se deja que la reacción tenga lugar a una temperatura de 20 a 120°C durante 0,5 a 10 horas mientras se añade un catalizador básico en una cantidad de 0,9 a 2,0 moles por mol de los grupos hidroxilo fenólicos a la vez o en varias veces.

40 Al poner en práctica la producción industrial, una o más epihalohidrinas utilizadas para la preparación son todas nuevas en el primer lote de la producción de resina epoxi, pero, en el lote siguiente y siguientes, es preferente utilizar la epihalohidrina recuperada del producto de reacción bruto en combinación con una o más epihalohidrinas nuevas, que están en una cantidad correspondiente a la cantidad de pérdida debida al consumo en la reacción. En la presente memoria, los ejemplos de la epihalohidrina a utilizar incluyen, pero no se limitan particularmente a, epiclorhidrina, epibromohidrina y β-metilepiclorhidrina. Entre otras, la epiclorhidrina es preferente por su disponibilidad industrial.

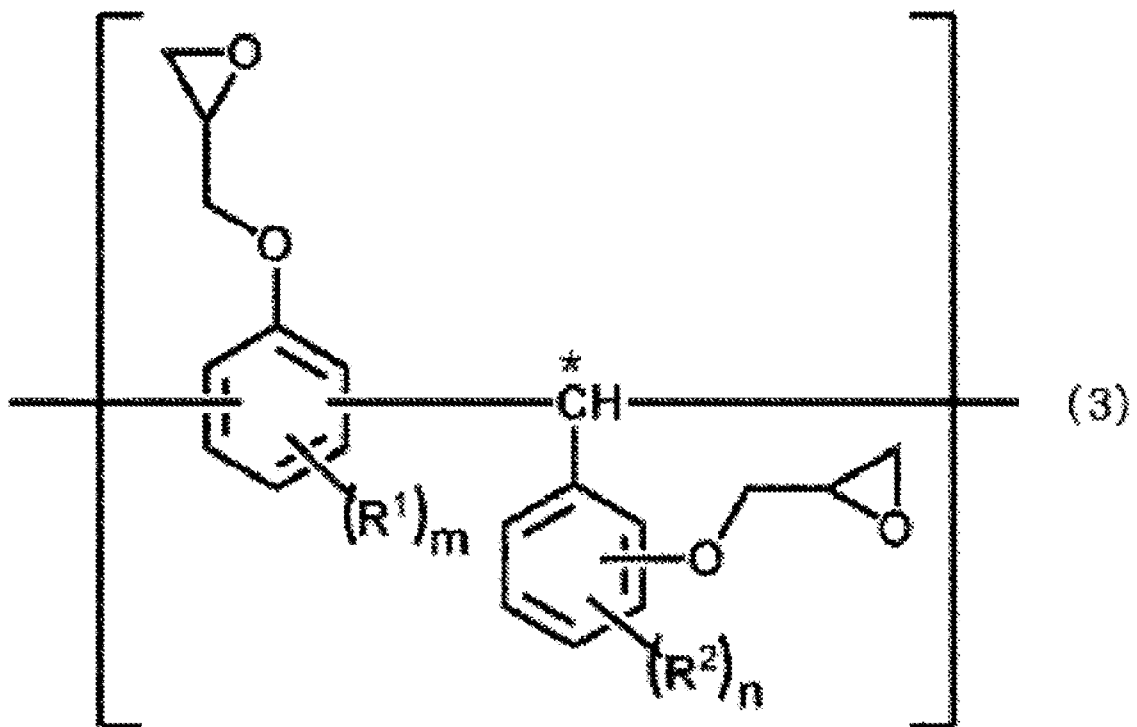
45 Específicamente, los ejemplos de catalizador básico incluyen hidróxidos de metales alcalinotérreos, sales de carbonato de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinos. Entre otros, los hidróxidos de metales alcalinos son preferentes por su excelente actividad catalítica. En concreto, son preferentes el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio, por ejemplo.

50 Es preferente que la reacción entre el policondensado y una epihalohidrina se lleve a cabo en presencia de un disolvente orgánico, lo que aumenta la velocidad de reacción y, por tanto, permite una producción eficiente. Ejemplos del disolvente orgánico utilizado aquí incluyen, pero no están particularmente limitados a, cetonas; tales como acetona y metiletilcetona; compuestos de alcohol, tales como metanol, etanol, alcohol 1-propílico, alcohol isopropílico, 1-butanol, butanol secundario y butanol terciario; celosoles, tales como metilcelosol y etilcelosol; compuestos de éter, tales como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,3-dioxano y dietoxietano; y disolventes polares apróticos, tales como acetónitrilo, dimetilsulfóxido y dimetilformamida. Estos disolventes orgánicos pueden utilizarse solos o en combinación de dos o más para ajustar la polaridad. También es posible utilizar agua y el disolvente orgánico en combinación.

Una vez finalizada la reacción, la mezcla de reacción puede lavarse con agua y, a continuación, la epihalohidrina que no ha reaccionado y el disolvente orgánico pueden destilarse por destilación en caliente y a presión reducida. Además, para reducir aún más los halógenos hidrolizables, el poliglicidil éter resultante del policondensado puede someterse a otra reacción disolviendo de nuevo el poliglicidil éter en un disolvente orgánico y añadiendo a éste una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. En el presente documento, para mejorar la velocidad de reacción, puede estar presente un catalizador de transferencia de fase, como una sal de amonio cuaternario o un éter de corona. En el caso de que se utilice un catalizador de transferencia de fase, es preferente que la cantidad de uso sea tal que el catalizador esté presente en una cantidad de 0,1 a 3,0 partes en masa por 100 partes en masa de la resina epoxídica. Una vez finalizada la reacción, la sal producida puede eliminarse, por ejemplo, por filtración o lavado con agua, y el disolvente orgánico puede destilarse bajo calentamiento y presión reducida. De este modo, puede obtenerse la resina epoxi que incluye un poliglicidil éter del policondensado.

El éter poliglicidílico obtenido de este modo del policondensado de un compuesto aromático que contiene un grupo hidroxilo fenólico y un compuesto aromático que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico es uno en el que el policondensado tiene unidades estructurales en cada una de las cuales un átomo de carbono que es un constituyente del anillo aromático del compuesto aromático (A) que contiene un grupo hidroxilo fenólico y/o del compuesto aromático (B) que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico está enlazado al átomo de carbono derivado del grupo formilo del compuesto aromático (B) que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico y en el que los grupos glicidilo se enlazan a través de los átomos de oxígeno derivados de los grupos hidroxilo fenólico del compuesto aromático (A) que contiene un grupo hidroxilo fenólico y/o del compuesto aromático (B) que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico. Se trata de una denominada resina e incluye diversos componentes, pero al menos incluye partes estructurales representadas por la fórmula estructural (3) que figura a continuación, que son unidades estructurales repetitivas.

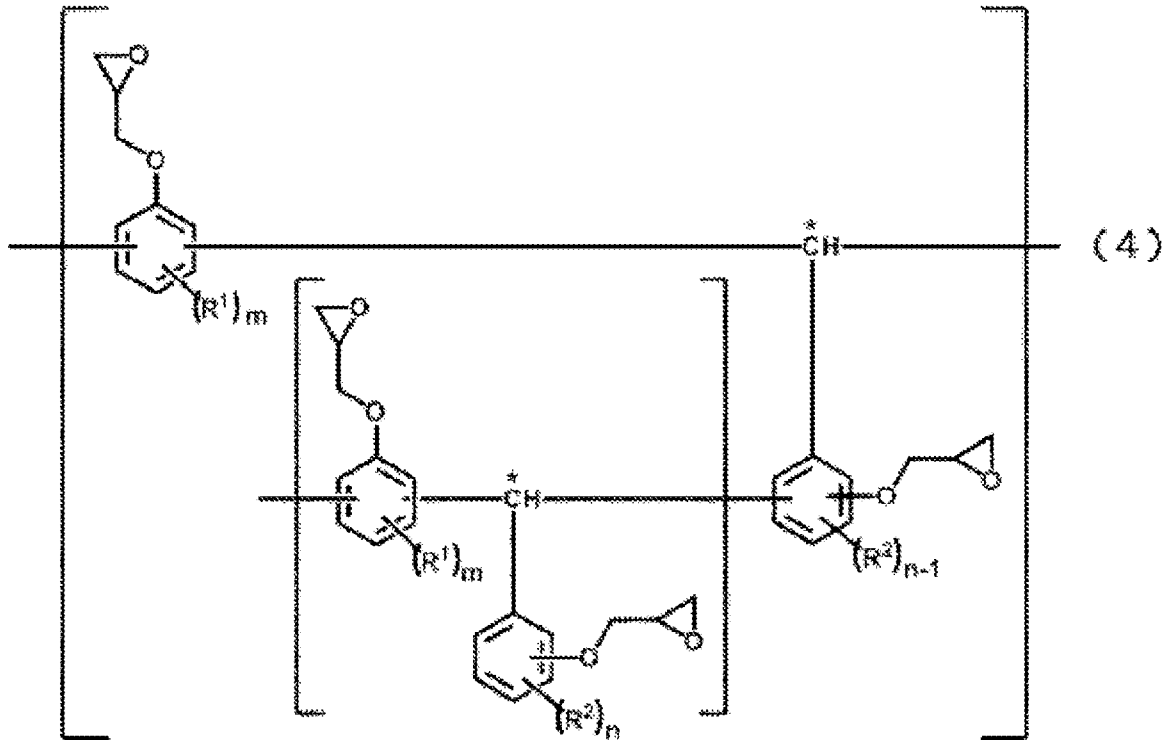
[Fórmula química 2]



[En la fórmula, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno como se ha descrito anteriormente. Se incluyen los puntos de enlace en los que las partes estructurales representadas por la fórmula estructural (3) están unidas entre sí a través del grupo metileno marcado con un asterisco, y m y n son cada uno como se ha descrito anteriormente]

El estado en el que "las partes estructurales representadas por la fórmula estructural (3) están unidas entre sí a través del grupo metileno marcado con un asterisco", se refiere a una estructura representada, por ejemplo, por la fórmula estructural (4) a continuación.

[Fórmula química 3]



[En la fórmula, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno como se ha descrito anteriormente. Se incluyen los puntos de enlace en los que las partes estructurales representadas por la fórmula estructural (3) están unidas entre sí a través del grupo metileno marcado con un asterisco, y m y n son cada uno como se ha descrito anteriormente]

La composición de resina curable utilizada para la presente invención puede incluir una o más resinas epoxi adicionales que sirvan como componentes de resina epoxi, además del poliglicidil éter del policondensado. La proporción de combinación entre la resina epoxídica de la presente invención y una o más resinas epoxídicas no está particularmente limitada; sin embargo, preferentemente, una o más resinas epoxídicas se incluyen de forma que la resina epoxídica de la presente invención está presente en una cantidad dentro de un intervalo de no menos del 30% en masa y preferentemente no menos del 40% en masa, en relación con la masa total de los componentes de resina epoxídica, de forma que los efectos de la presente invención se pueden producir suficientemente.

La otra u otras resinas epoxídicas pueden ser cualquiera de una variedad de resinas epoxídicas. Ejemplos de las mismas son las resinas epoxídicas que contienen un esqueleto de naftaleno, tales como el 2,7-diglicidiloxinaftaleno, las resinas epoxídicas de α-naftol novolac, las resinas epoxídicas de β-naftol novolac, los poliglicidiléteres de α-naftol/β-naftol co-condensado novolac, las resinas epoxídicas de naftol aralquil, los 1,1-bis(2,7-diglicidiloxi-1-naftil)alcanos; resinas epoxídicas de bisfenol, como las resinas epoxídicas de bisfenol A y las resinas epoxídicas de bisfenol F resinas epoxídicas de bifenilo, tales como resinas epoxídicas de bifenilo y resinas epoxídicas de tetrametilbifenilo; resinas epoxídicas novolac, tales como resinas epoxídicas novolac de fenol, resinas epoxídicas novolac de cresol, resinas epoxídicas novolac de bisfenol A y resinas epoxídicas novolac de bifenilo; resinas epoxídicas de tipo tetrafeniletano; resinas epoxídicas de tipo dicitropentadieno-reacción de adición de fenol; resinas epoxídicas de tipo fenol aralquil; y resinas epoxídicas que contienen átomos de fósforo. Entre los ejemplos de resina epoxídica que contiene átomos de fósforo se incluyen los productos epoxidados de óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfenantreno-10 (en lo sucesivo abreviado como "HCA"), los productos epoxidados de resinas fenólicas obtenidas haciendo reaccionar HCA con una quinona, resinas epoxídicas producidas modificando una resina epoxídica de novolac fenólica con HCA, resinas epoxídicas producidas modificando una resina epoxídica de novolac cresol con HCA, y resinas epoxídicas obtenidas modificando una resina epoxídica de bisfenol A con una resina fenólica obtenida haciendo reaccionar HCA con una quinona. Pueden utilizarse solos o en combinación de dos o más.

La viscosidad de fusión de la resina epoxídica utilizada para la presente invención no está particularmente limitada siempre que no disminuyan los efectos de la presente invención; sin embargo, para una excelente trabajabilidad en la producción y el equilibrio entre una excelente resistencia térmica del producto curado y una excelente resistencia química del mismo, el límite inferior de viscosidad de fusión (viscosidad ICI) a 150°C está preferentemente dentro de un intervalo no inferior a 1 mPa-s y más preferentemente no inferior a 10 mPa-s, mientras que el límite superior está más preferentemente dentro de un intervalo no superior a 500 mPa-s y particularmente preferentemente no superior a 250 mPa-s. Obsérvese que la "viscosidad de fusión (viscosidad ICI) a 150°C" se define como el valor medido de acuerdo con la norma ASTM D4287.

- Además, el peso equivalente de epoxi de la resina epoxi utilizada para la presente invención no está particularmente limitado siempre que no disminuyan los efectos de la presente invención; sin embargo, para una excelente trabajabilidad en la producción y el equilibrio entre una excelente resistencia térmica del producto curado y una excelente resistencia química del mismo, el límite superior está preferentemente dentro de un intervalo no superior a 230 g/eq y más preferentemente no superior a 190 g/eq, mientras que el límite inferior está más preferentemente dentro de un intervalo no inferior a 150 g/eq. Obsérvese que el "peso equivalente de epoxi" se define como el valor medido de acuerdo con la norma JIS K 7236.
- La composición de resina curable utilizada para la presente invención incluye un agente de curado. El agente de curado puede ser uno conocido en la técnica como agente de curado para resinas epoxi. Entre los ejemplos del agente de curado se incluyen los agentes de curado de tipo amina, los agentes de curado de tipo resina fenólica, los agentes de curado de tipo anhídrido ácido y los agentes de curado latente. De estos, los agentes de curado de tipo amina son preferentes porque se puede conseguir el curado a temperatura ambiente o a bajas temperaturas, por ejemplo, entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 50°C, y por lo tanto se puede inhibir la degradación térmica de las fibras huecas durante el curado.
- El agente de curado de tipo amina puede ser uno conocido en la técnica. Algunos ejemplos de agentes de curado de tipo amínico son las poliaminas alifáticas, las poliaminas aromáticas, las poliaminas heterocíclicas, sus aductos epoxidícos, sus productos modificados por Mannich y sus productos modificados por poliamida. Específicamente, los ejemplos incluyen dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, m-xilendiamina, trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, isoforonediamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, norborneno diamina, 1,2-diaminociclohexano, diaminodifenilmetano, m-fenilenodiamina, diaminodifenil sulfona, dietil tolueno diamina, bis(4-aminobenzoato) de trimetileno y politetrametileno óxido-di-p-aminobenzoato. De ellos, la m-xilendiamina y el 1,3-bis(aminometil)ciclohexano pueden ser particularmente preferentes por sus excelentes propiedades de curado.
- El agente de curado de tipo resina fenólica puede ser uno conocido en la técnica, y ejemplos del mismo incluyen bisfenoles, tales como bisfenol A, bisfenol F y bifenol; compuestos fenólicos trifuncionales, tales como trihidroxifenilmetano y 1,1,1-tris(hidroxifenil)etano; novolac fenólico; y novolac cresol.
- El agente de curado de tipo anhídrido ácido puede ser uno conocido en la técnica, y ejemplos del mismo incluyen anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico, anhídrido maleico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido metilnádico, anhídrido hexahidroftálico y anhídrido metilhexahidroftálico.
- Estos agentes de curado pueden utilizarse solos o en combinación de dos o más. Además, también puede utilizarse adecuadamente un acelerador de curado en una medida que no disminuya los efectos de la presente invención. El acelerador de curado puede ser cualquiera de una variedad de aceleradores de curado, ejemplos de los cuales incluyen compuestos de fósforo, aminas terciarias, imidazoles, sales metálicas de un ácido orgánico, ácidos de Lewis y sales complejas de amina.
- La composición de resina curable de la presente invención puede someterse a una reacción de curado en ausencia de un disolvente o en presencia de un disolvente. Algunos ejemplos de disolvente son benceno, tolueno, xileno, acetato de etilo, acetona, metiletilcetona, éter dietílico, tetrahidrofurano, acetato de metilo, acetonitrilo, cloroformo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, tetracloroetileno, N-metilpirrolidona, alcohol isopropílico, isobutanol y alcohol t-butílico.
- En la composición de resina curable utilizada para la presente invención, es preferente que la relación de combinación entre la resina epoxi y el agente de curado sea tal que los grupos activos en el agente de curado estén presentes en una cantidad de 0,7 a 1,5 pesos equivalentes por peso equivalente de grupos epoxi totales en el componente de resina epoxi, porque se consiguen excelentes propiedades de curado y se puede obtener un producto curado que tenga excelente resistencia térmica y resistencia química.
- Es preferente que la composición de resina curable utilizada para la presente invención esté en forma líquida a presión normal y a una temperatura que oscile entre temperatura ambiente y 80°C porque la trabajabilidad en la producción es excelente. Además, es más preferente que la composición de resina curable esté en forma líquida a presión normal y temperatura ambiente. Por consiguiente, el procedimiento de curado puede ser a temperatura ambiente o térmico.
- El módulo de membrana de fibra hueca de la presente invención puede fabricarse como sigue. Las membranas de fibra hueca se cargan en el cuerpo tubular, ambos extremos de las membranas de fibra hueca y el cuerpo tubular se sellan entre sí mediante el uso de la composición de resina curable que incluye la resina epoxi descrita anteriormente y curando la composición, y las tapas se fijan a ambos extremos del cuerpo tubular.
- En el procedimiento de producción de la presente invención, en primer lugar, las membranas de fibra hueca se cargan en el cuerpo tubular. El procedimiento de carga puede ser uno de los siguientes: las fibras huecas se agrupan de forma que se obtenga un área de membrana predeterminada y, a continuación, se cargan; o las fibras huecas se disponen para formar una pantalla en forma de caña y se enrollan de forma que se obtenga un área de membrana predeterminada y, a continuación, se cargan.

A continuación, para asegurar ambas porciones finales de las fibras huecas al cuerpo tubular, ambos extremos de las fibras huecas y el cuerpo tubular se sellan juntos con la composición de resina curable. Se puede emplear cualquiera de una variedad de procedimientos, ejemplos de los cuales incluyen procedimientos que implican el curado a temperatura ambiente y el posterior postcurado (tratamiento posterior al curado), procedimientos que implican el curado térmico a una temperatura mayor o igual a 50°C, procedimientos que implican la adición de un acelerador de reacción para el curado, y combinaciones de cualquiera de ellos. Los procedimientos que implican el curado a temperatura ambiente y el posterior postcurado (tratamiento posterior al curado) pueden ser procedimientos preferentes porque pueden mejorarse la Tg y la densidad de reticulación del producto curado de la composición de resina curable. El poscurado (tratamiento posterior al curado), si se lleva a cabo, puede realizarse a una temperatura dentro de un intervalo no inferior a 45°C o, preferentemente, no inferior a 60°C, y, para garantizar que se mantiene la estructura porosa de las membranas de fibra hueca, en particular el diámetro de los poros de la membrana, el poscurado puede realizarse a una temperatura dentro de un intervalo no superior a 150°C, no superior a 80°C o, preferentemente, no superior a 70°C.

El procedimiento para sellar las porciones de sellado para asegurar ambas porciones finales de las fibras huecas al cuerpo tubular puede ser moldeo centrífugo o moldeo estacionario. En el moldeo centrífugo, el moldeo se lleva a cabo vertiendo la composición de resina curable en el cuerpo tubular, en el que se aloja y carga el haz de fibras huecas, mientras se aplica una fuerza centrífuga en dirección longitudinal del haz de fibras huecas. En el moldeo estacionario, la composición de resina curable se vierte en el cuerpo tubular en un estado en el que el haz de fibras huecas se carga y se mantiene estacionario en el cuerpo tubular.

En el caso de sellar la porción de contacto con el líquido, exclusivamente, de la porción de sellado del extremo con el producto curado de la composición de resina curable de la presente invención, el procedimiento puede ser, por ejemplo, el siguiente. Mientras las membranas de fibra hueca se mantienen verticales, la periferia de una porción de extremo de las membranas de fibra hueca se coloca en un recipiente que tiene un diámetro interior menor que el diámetro interior de la carcasa y que está hecho de un material que tiene altas propiedades de liberación, tal como el caucho de silicona. Se vierte un sellador distinto de la composición de resina curable de la presente invención y se deja reposar para fijarlo. A continuación, la membrana de fibra hueca, con la porción del extremo asegurada con el sellador diferente, se inserta en la carcasa, y la composición de resina curable de la presente invención se vierte y se cura.

Las tapas pueden fijarse a ambos extremos del cuerpo tubular fabricado como se ha descrito anteriormente. La fijación de los tapones a las tapas puede realizarse, por ejemplo, por medio de roscado, encaje, unión adhesiva o similares. El tapón puede tener una forma cónica en la que el diámetro disminuye al aumentar la distancia desde el cuerpo tubular. Además, una abertura para suministrar o descargar un fluido puede estar formada en una porción del extremo del tapón.

En el módulo de membrana de fibra hueca de la presente invención, al menos la porción de contacto con el líquido de la porción de sellado final está formada por el producto curado de la composición de resina curable que incluye la resina epoxi, que tiene una viscosidad de fusión que proporciona una excelente trabajabilidad y, por lo tanto, la composición de resina curable tiene una alta capacidad para penetrar entre las membranas de fibra hueca agrupadas y, por lo tanto, se consigue una carga uniforme de los componentes de resina. Además, la densidad de reticulación y la resistencia térmica (temperatura de transición vítrea) son altas, y como resultado, cuando se realiza la separación o mezcla líquido-líquido o gas-líquido, incluso si se trata un componente, tal como un compuesto polimerizable radical, que tiene un fuerte efecto en causar la disolución o hinchazón de la resina que forma la porción de sellado, se impide que la porción en contacto con el líquido tenga una resistencia térmica reducida y que se disuelva o hinche, lo que de otro modo podría ser causado por un componente como un disolvente orgánico o un compuesto polimerizable radical, y por lo tanto se inhibe la aparición de grietas en la porción de sellado.

El módulo de membrana de fibra hueca de la presente invención tiene las características descritas anteriormente y, por lo tanto, es adecuado para su uso como módulo de desgasificación para su uso en una impresora de chorro de tinta. Como se ilustra en la Fig. 1, una impresora de chorro de tinta 11, utilizada para la presente invención, incluye principalmente un depósito de tinta 12, un cabezal de chorro de tinta 13, un primer tubo de suministro de tinta 14, un segundo tubo de suministro de tinta 15, un módulo de membrana de fibra hueca 1, una bomba de succión 16 y un tubo de entrada 17. El depósito de tinta 12 está configurado para almacenar tinta y puede ser un tanque de tinta, por ejemplo. El cabezal de chorro de tinta 13 está configurado para expulsar directamente gotas de tinta sobre un soporte de impresión. El primer tubo de suministro de tinta 14 está configurado para recibir tinta suministrada desde el depósito de tinta 12. El segundo tubo de suministro de tinta 15 está configurado para suministrar tinta al cabezal de chorro de tinta 13. El módulo de membrana de fibra hueca 1, de acuerdo con una realización, está unido al primer tubo de suministro de tinta 14 y al segundo tubo de suministro de tinta 15 y está configurado para desgasificar la tinta. La bomba de aspiración 16 está configurada para realizar la evacuación. El tubo de entrada 17 conecta la bomba de aspiración 16 con el módulo de desgasificación 1. El primer tubo de suministro de tinta 14 y el segundo tubo de suministro de tinta 15 forman una trayectoria de flujo de tinta que se extiende desde el depósito de tinta 12 hasta el cabezal de chorro de tinta 13. La tinta utilizada en la impresora de chorro de tinta 11 no está particularmente limitada. Ejemplos de la tinta incluyen tintas acuosas, tintas UV, tintas solventes y tintas cerámicas. Las tintas con disolventes orgánicos y las tintas cerámicas pueden ser particularmente preferentes porque, como se ha descrito anteriormente, incluso cuando se trata con un disolvente orgánico, se inhibe el hinchamiento del producto curado debido a la

disminución de la temperatura de transición vítrea de la porción de contacto con el líquido y se inhibe la aparición de grietas en la porción de sellado.

El procedimiento para desgasificar la tinta utilizando el módulo de desgasificación de fibra hueca 1 es el siguiente. Específicamente, la tinta suministrada desde el depósito de tinta 12 al primer tubo de suministro de tinta 14 se suministra al interior de una primera tapa 6 a través de un puerto de suministro 6a, ilustrado en la Fig. 2. La tinta suministrada al interior de la primera tapa 6 se suministra a una porción hueca 3c del haz de membranas a través de un puerto de comunicación 8a. La tinta suministrada a la porción hueca 3c del haz de membranas fluye hacia el exterior en dirección radial de un cuerpo tubular 5, a través de espacios entre las membranas de fibra hueca 2, que forman un haz de membranas de fibra hueca 3. Es decir, en el cuerpo tubular 5, la tinta suministrada a la porción hueca 3c del haz de membranas se suministra al exterior de las membranas de fibra hueca 2. Durante este tiempo, accionando la bomba de succión 16 para aplicar succión al interior de un módulo 4 a través de un puerto de entrada 7a, el interior de las membranas de fibra hueca 2 se despresuriza. Por consiguiente, mientras la tinta pasa a través de los espacios entre las membranas de fibra hueca 2, el gas disuelto y las burbujas de gas en la tinta son atraídos hacia el interior de las membranas de fibra hueca 2. De este modo, se lleva a cabo la desgasificación de la tinta.

Posteriormente, la tinta desgasificada fluye hacia el segundo tubo de suministro de tinta 15 a través de un puerto de descarga 5d y se suministra al cabezal de chorro de tinta 13 desde el segundo tubo de suministro de tinta 15. Una impresora de chorro de tinta 11 en la que la tinta se suministra desde el depósito de tinta 12 al cabezal de chorro de tinta 13 puede estar equipada con el módulo de desgasificación de fibra hueca 1 para que la tinta pueda suministrarse al cabezal de chorro de tinta 13 utilizando el peso de la tinta.

En la presente memoria, los ejemplos de compuestos polimerizables radicales que pueden utilizarse en la tinta incluyen compuestos de (me)acrilato y compuestos de N-vinilo. Entre los ejemplos de compuestos de (me)acrilato se incluyen el acrilato de 2-fenoxietilo, el acrilato formal de trimetilolpropano cíclico, el acrilato de t-butilciclohexilo, el triacrilato de trimetilolpropano y el acrilato de etoxietoxi etilo. Ejemplos del compuesto N-vinilo incluyen compuestos que contienen un grupo N-vinilo ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}<$ ), tales como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilvalerolactama y N-vinilimidazol.

En la presente memoria, el disolvente orgánico utilizado en la tinta no está particularmente limitado siempre que los efectos de la presente invención no disminuyan y puede ser uno conocido en el arte. Los ejemplos específicos de disolventes orgánicos incluyen glicoles tal como etilenglicol, dietilenglicol, y trietilenglicol; monoalquil éteres de glicol, tal como 3-metoxi-3-metilbutanol y 3-metoxibutanol; dialquil éteres de glicol tal como dietil éter de dietilenglicol, metil etil éter de dietilenglicol, butil metil éter de dietilenglicol, metil butil éter de trietilenglicol, y dimetil éter de tetraetilenglicol; monoacetatos de glicol tal como monobutil éter acetato de etilenglicol, monobutil éter acetato de dietilenglicol, y monometil éter acetato de propilenglicol; diacetatos de glicol; alcoholes tal como etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, y 2-metil-1-propanol; cetonas tal como acetona, metil etil cetona, metil-n-propil cetona, metil-isopropil-cetona, metil-n-butil cetona, metil-isobutil-cetona, metil-n-amil cetona, metil isoamil cetona, dietil cetona, etil n-propil cetona, etil isopropil cetona, etil-n-butil cetona, etil-isobutil cetona, di-n-propil cetona, diisobutil cetona, ciclohexanona, metilciclohexanona, e isoforona; ésteres de ácido acético tal como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de hexilo, acetato de octilo, acetato de 2-metilpropilo, y acetato de 3-metilbutilo; ésteres de ácido láctico tal como lactato de metilo, lactato de etilo y lactato de butilo; hidrocarburos saturados tal como n-hexano, isohexano, n-nonano, isononano, dodecano, isododecano y; hidrocarburos insaturados tal como 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno; hidrocarburos saturados cíclicos tal como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y decalina; hidrocarburos insaturados cíclicos tal como ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, 1,1,3,5,7-ciclooctatetraeno, y ciclododeceno; hidrocarburos aromáticos tal como benceno, tolueno, y xileno; terpenos; imidas cíclicas; 3-alkuil-2-oxazolidinona tal como 3-metil-2-oxazolidinona y 3-etil-2-oxazolidinona; N-alkuil pirrolidona tal como N-metil-2-pirrolidona y N-etil-2-pirrolidona; lactonas tal como  $\gamma$ -butirolactona y  $\epsilon$ -caprolactona; y nitrógeno que contiene disolventes tal como  $\beta$ -alcoxiopropionamida.

La tinta utilizada para la presente invención puede incluir, según sea necesario, además de los componentes descritos anteriormente, uno o más componentes conocidos en la técnica. Ejemplos de tales componentes son los colorantes (pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos y tintes), dispersantes, iniciadores de polimerización, tales como los iniciadores de polimerización radical, inhibidores de polimerización, sensibilizadores, cosensibilizadores, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes antidecoloración, sales conductoras de electricidad, fundentes, compuestos poliméricos, compuestos básicos, tensioactivos, aditivos de nivelación y agentes mateantes.

El ejemplo anteriormente descrito del módulo de desgasificación de fibra hueca 1 de acuerdo con la presente realización es del tipo de perfusión externa, en el que se suministra tinta al exterior de las membranas de fibra hueca 2 y el interior de las membranas de fibra hueca 2 se despresuriza para de este modo desgasificar la tinta. Alternativamente, el módulo de desgasificación de fibras huecas 1 puede ser del tipo de perfusión interna, en el que se suministra tinta al interior de las membranas de fibras huecas y se despresuriza el exterior de las membranas de fibras huecas, para de este modo desgasificar la tinta.

**Ejemplos**

A continuación, son descritos ejemplos de la invención, pero la invención no está limitada a los siguientes ejemplos.

**(Procedimientos de ensayo) Medición de la Tg y de la densidad de reticulación**

5 Mediante el uso de muestras de prueba, se midió la Tg por DSC y la densidad de reticulación por DMA. Las condiciones para la medición DSC de Tg fueron las siguientes. Instrumento Mettler Toledo DSC822e, fabricado por Mettler Toledo International Inc.  
Temperatura de medición

Condición 1	35 a 0°C
1ª carrera	0 a 260°C 10°C/min
2ª carrera	0 a 200°C 10°C/min
Condición 2	1ª carrera -30 a 180°C 10°C/min
2ª carrera	-30 a 180°C 10°C/min

10 Muestra sartén SII aluminio  
Peso medido 5 mg  
Atmósfera nitrógeno Las condiciones para la medición DMA de la densidad de reticulación fueron las siguientes.

Instrumento DMS6100-2, fabricado por Hitachi High-Tech Science Corporation  
Condiciones de medición

15 Intervalo de temperatura de medición: de temperatura ambiente a 150°C  
Velocidad de aumento de la temperatura 3°C/min  
Control de tensión 25 µm  
Frecuencia 1 Hz

Nitrógeno atmosférico (200 ml/min)  
Se midió la viscoelasticidad dinámica del producto curado en un modo de flexión en voladizo doble, y se midió la densidad de reticulación (mmol/ml) del producto curado.

20 **(Procedimiento de ensayo) Ensayo de inmersión de la muestra**

Las muestras de ensayo se sumergieron en tres tipos de productos químicos líquidos a 45°C durante 90 días. Se midieron los pesos antes y después de la inmersión y se calculó la tasa de cambio del peso en relación con el peso antes de la inmersión.

25 Líquido A: MEK  
Líquido B: Tinta de chorro de tinta curable UV (contiene 27 partes en masa de acrilato de 2-fenoxietilo, 50 partes en masa de N-vinilcaprolactama, 7 partes en masa de diacrilato de neopentilglicol propoxilado, 3 partes en masa de triacrilato de trimetilopropano etoxilado, 3 partes en masa de Irgacure 907 (fabricado por Ciba Japan K.K.), 5 partes en masa de Irgacure 819 y 5 partes en masa de un colorante (negro de humo).

**(Ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos 1 y 2)**

30 Se prepararon composiciones de resina curables que contenían resinas base y un agente de curado mostrado en la Tabla 1 y se mantuvieron a 25°C durante 17 horas para su curado. A continuación, para el tratamiento posterior al curado, se calentó a 60°C durante 17 horas para obtener muestras de ensayo de 4 mm × 50 mm × 2 mm.

Se realizó una medición DSC de Tg, una medición DMA de la densidad de reticulación y un ensayo de inmersión de la muestra en las muestras de ensayo obtenidas. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

35 Tabla 1

		Ejemplo					Ejemplo comparativo	
		1	2	3	4	5	1	2
Resina base	S1	30	30	30	20	50		

## ES 2 980 968 T3

	S2	70	70	70	80	50	100	34,5
	S3							65,5
Agente de curado	K1	19			19	32		
	K2		20					
	K3			29			28	
	K4							5
Tg (°C)		90	91	80	85	94	61	58
Densidad de reticulación		4,0	4,0	3,3	3,7	4,1	2,6	2,5
Inmersión (Índice de hinchamiento después de 90 días)	Líquido A	0,88	0,93	1,77	1,24	0,56	5,93	6,30
	Líquido B	0,50	0,53	1,01	0,71	0,32	3,39	3,6
	Líquido C	0,33	0,35	0,67	0,47	0,21	2,26	2,40

Las proporciones de composición de la tabla se expresan en partes en masa. Los componentes utilizados, indicados por medio de símbolos, son los siguientes.

S1 Descrito en "(Ejemplo de producción)" más abajo. (peso equivalente de epoxi 164 g/eq)

S2 EPICOAT 828, resina epoxi de bisfenol fabricada por Yuka-Shell Epoxy Co., Ltd. (peso equivalente de epoxi 188 g/eq)

S3 FLEP 10, resina epoxídica modificada con polisulfuro fabricada por Toray Thiokol Co., Ltd

K1 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (peso equivalente de hidrógeno activo 35,5 g/eq)

K2 m-xilendiamina (peso equivalente de hidrógeno activo 34 g/eq)

K3 PACM, agente de curado de poliamina cicloalifática fabricado por BTR Japón (peso equivalente de hidrógeno activo 52,6 g/eq) K4 Anchor 1170, complejo de amina modificado con BF3 fabricado por BTR Japón

### (Procedimiento de medición) Ensayo destructivo del módulo de membrana de fibra hueca por medio de tinta

Mediante el uso de una impresora de chorro de tinta como se ilustra en la Fig. 1, se introdujeron tres tipos de productos químicos líquidos, que eran los mismos que los descritos anteriormente, en módulos de membrana de fibra hueca preparados. La temperatura del líquido en el momento del tratamiento de desgasificación en las membranas de fibra hueca se fijó en 80°C, y se midió el tiempo transcurrido hasta que se produjo el agrietamiento.

### (Ejemplos 6 a 10 y ejemplos comparativos 3 y 4)

Se preparó un haz de 72000 membranas de fibra hueca no homogéneas, hechas de poli-4-metil-penteno-1, cada una de las cuales tenía un diámetro interior de 100 µm, un diámetro exterior de 190 µm y una longitud de 230 mm, y el haz se cargó en un cuerpo tubular (hecho de éter de polifenileno) que tenía un diámetro interior de 77 mm φ, un diámetro exterior de 89 mm φ y una longitud de 230 mm.

A continuación, ambas porciones de los extremos se sellaron con una composición de resina curable y se fijaron. Específicamente, en cada una de las composiciones de resina curable se utilizaron resinas base y un agente de curado mostrado en la Tabla 2, que se vertió en una de las porciones finales a temperatura ambiente y luego se dejó reposar y se dejó curar durante aproximadamente 3 horas. A continuación, la composición de resina curable se vertió en la otra porción del extremo y se dejó curar de manera similar. Posteriormente, se realizó el postcurado a 60°C durante 15 horas. A continuación, en la porción final del haz de membranas de fibra hueca, se cortó perpendicularmente a la dirección longitudinal del haz de fibras una porción firmemente fijada con el producto curado de la composición de resina curable y se abrió.

Las tapas (hechas de éter de polifenileno) se fijaron al cuerpo tubular en el que se cargaron las membranas de fibra hueca, para de este modo producir un módulo de membrana de fibra hueca de tipo perfusión externa como el ilustrado en la Fig. 2. Se realizaron pruebas destructivas de un módulo de membrana de fibra hueca mediante el uso de tinta en los módulos de membrana de fibra hueca preparados. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

		Ejemplo					Ejemplo comparativo	
		6	7	8	9	10	3	4
Resina base	S1	30	30	30	20	50		
	S2	70	70	70	80	50	100	34,5
	S3							65,5
Agente de curado	K1	19			19	32		
	K2		20					
	K3			29			28	
	K4							5
Tiempo transcurrido hasta que se produjo la fisuración	Líquido A	19 días	18 días	11 días	12 días	19 días	4 días	4 días
	Líquido B	45 días	44 días	25 días	40 días	47 días	7 días	7 días
	Líquido C	30 días	31 días	22 días	26 días	35 días	3 días	3 días

**(Ejemplo de producción) producción de resina epoxi S1 -Medición del peso equivalente de epoxi**

La medición se realizó de acuerdo con la norma JIS K 7236.

**-Procedimiento de medición de la viscosidad de la masa fundida a 150°C**

5 La medición se realizó con un viscosímetro ICI de acuerdo con la norma ASTM D4287.

**-Condiciones de medición de la GPC**

Instrumento: HLC-8220 GPC, fabricado por Tosoh Corporation  
 Columna: HXL-L, columna de guarda fabricada por Tosoh Corporation

10 +TSK-GEL G2000HXL, fabricado por Tosoh Corporation  
 +TSK-GEL G2000HXL, fabricado por Tosoh Corporation  
 +TSK-GEL G3000HXL, fabricado por Tosoh Corporation  
 +TSK-GEL G4000HXL, fabricado por Tosoh Corporation

15 Detector: RI (refractómetro diferencial)  
 Procesamiento de datos: GPC-8020 Modelo II Versión 4.10, fabricado por Tosoh Corporation  
 Condiciones de medición:

Temperatura de la columna 40°C  
 Disolvente de desarrollo tetrahidrofurano  
 Caudal 1,0 ml/min

20 Estándar: Se utilizaron los siguientes poliestirenos monodispersos, cuyos pesos moleculares son conocidos, de acuerdo con el manual de medición del GPC-8020 Modelo II versión 4.10, mencionado anteriormente.

(Poliestirenos utilizados)

25 A-500, fabricado por Tosoh Corporation  
 A-1000, fabricado por Tosoh Corporation  
 A-2500, fabricado por Tosoh Corporation  
 A-5000, fabricado por Tosoh Corporation  
 F-1, fabricado por Tosoh Corporation  
 F-2, fabricado por Tosoh Corporation  
 F-4, fabricado por Tosoh Corporation  
 F-10, fabricado por Tosoh Corporation

F-20, fabricado por Tosoh Corporation  
 F-40, fabricado por Tosoh Corporation  
 F-80, fabricado por Tosoh Corporation  
 F-128, fabricado por Tosoh Corporation

- 5 Muestra: se filtró una solución de tetrahidrofurano al 1,0 % en masa (sobre una base de sólidos de resina) a través de un microfiltro para obtener muestras (50 µl).

**-Producción de resina de tipo trifenilmetano (1)**

10 Bajo purga de gas nitrógeno, en un matraz equipado con un termómetro, un embudo de goteo, un tubo condensador y un agitador se cargaron 122 g de salicilaldehído, 940 g de fenol y 2,4 g de ácido p-toluenosulfónico. Se aumentó la temperatura a 100°C y se dejó reaccionar durante 5 horas con agitación. Después de la reacción, se bajó la temperatura a 80°C y, a continuación, se añadieron 1,4 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 49% en masa para neutralizar el catalizador, con lo que la reacción quedó completamente terminada. A continuación, se destiló el exceso de fenol a presión reducida para obtener 280 g de una resina de tipo trifenilmetano (1). El punto de ablandamiento de la resina de tipo trifenilmetano (1) resultante era de 117°C, y el peso equivalente del grupo hidroxilo de la misma era de 97 g/eq.

**-Producción de resina epoxi S1**

20 Bajo purga de gas nitrógeno, en un matraz equipado con un termómetro, un tubo condensador y un agitador se cargaron 97 g de la resina de tipo trifenilmetano (1) (contenido de grupo hidroxilo: 1 mol), 555 g (6,0 moles) de epíclorhidrina, 111 g de n-butanol y 17 g de agua, que se disolvieron. Después de aumentar la temperatura a 50°C, se añadieron 220 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20 % en masa (cantidad de hidróxido de sodio: 1.10 moles) se añadió durante 3 horas y se hizo reaccionar a 50°C durante 1 hora. Tras la reacción, la epíclorhidrina sin reaccionar se destiló a 150°C a presión reducida para obtener un producto bruto. Se añadieron 300 g de metil isobutil cetona y 50 g de n-butanol al producto bruto resultante y se disolvieron, a continuación se añadieron 15 g de una solución acuosa al 10% en masa de hidróxido de sodio y se llevó a cabo una reacción a 80°C durante 2 horas. Una vez finalizada la reacción, se realizaron tres lavados con 100 g de agua y se confirmó que el pH de la solución de lavado era neutro. A continuación, el sistema se deshidrató por medio de destilación azeotrópica y se sometió a microfiltración, y el disolvente se destiló en condiciones de presión reducida para obtener 150 g de una resina epoxi (1). El peso equivalente epoxi de la resina epoxi (1) era de 164 g/eq, y su viscosidad ICI a 150°C era de 60 mPa-s.

**Lista de signos de referencia**

30 1...Módulo desgasificador de fibra hueca, 2...Membrana de fibra hueca, 3...Haz de membrana de fibra hueca, 3a...Superficie circunferencial interior, 3b...Porción hueca, 3c...Cara extrema del primer lado, 3d...Cara extrema del segundo lado, 3e...Porción extrema del haz de membrana del primer lado, 3f... Porción del extremo del haz de membranas del segundo lado, 4...Carcasa, 5... Cuerpo tubular, 5a...Porción de extremo abierto del primer lado, 5b...Porción de extremo abierto del segundo lado, 5c...Pared lateral, 5d... Puerto de descarga, 5e... Porción de conexión, 5f... Rosca interior, 6...Primera tapa, 6a...Boca de entrada, 6b...Porción de conexión, 6c...Rosca interior, 7...Segunda tapa, 7a...Boca de entrada, 7b... Porción de conexión, 7c...Rosca interna, 8...Porción de sellado (porción de contacto con el líquido), 8'...Porción de sellado (porción de no contacto con el líquido), 8a...Puerto de comunicación, 9...Porción de sellado, 10...Soporte, 101...Porción lineal, 101a...Primera porción lineal, 101b...Segunda porción lineal, 102.....Malla, 11...Impresora de chorro de tinta, 12...Depósito de tinta, 13...Cabezal de chorro de tinta, 14...Primer tubo de suministro de tinta, 15...Segundo tubo de suministro de tinta, 16...Bomba de aspiración, 17...Tubo de entrada, L...Dirección axial, L1...Eje central del haz de membranas de fibra hueca, L2...Eje central del cuerpo tubular

**REIVINDICACIONES**

1. Un módulo de membrana de fibra hueca (1) que comprende al menos:
  - un cuerpo tubular (5);
  - una tapa (6; 7);
  - 5 una membrana de fibra hueca (2); y
  - una porción de sellado de extremo (8; 8'; 9),
  - en la que al menos una porción de contacto con el líquido de la porción de sellado del extremo (8) está sellada con un producto curado de una composición de resina curable que incluye una resina epoxi, y
  - 10 en la que la resina epoxi incluye un poliglicidil éter de un policondensado de un compuesto aromático que contiene un grupo hidroxilo fenólico y un compuesto aromático que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico.
2. El módulo de membrana de fibra hueca (1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina epoxi tiene una viscosidad ICI medida de acuerdo con ASTM D4287 a 150°C que oscila entre 1 y 500 mPa-s.
3. El módulo de membrana de fibra hueca (1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina epoxi tiene un peso equivalente de epoxi medido de acuerdo con JIS K 7236 dentro de un intervalo de 230 g/eq o menos.
- 15 4. El módulo de membrana de fibra hueca (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición de resina curable comprende un agente de curado.
5. Uso del módulo de membrana de fibra hueca (1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para desgasificar una tinta de chorro de tinta que incluye un disolvente orgánico.
- 20 6. El uso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el disolvente orgánico comprende al menos uno de glicoles, glicol monoalquil éteres, glicol dialquil éteres, monoacetatos de glicol, diacetatos de glicol, alcoholes, cetonas, ésteres de ácido acético, ésteres de ácido láctico, hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, hidrocarburos saturados cíclicos, hidrocarburos insaturados cíclicos, hidrocarburos aromáticos, terpenos y disolventes que contienen nitrógeno.
- 25 7. Uso del módulo de membrana de fibra hueca (1) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para desgasificar una tinta de chorro de tinta que incluye un compuesto polimerizable radical.
8. El uso según la reivindicación 7, en el que el compuesto polimerizable por radicales comprende un compuesto de (me)acrilato o un compuesto de N-vinilo.
- 30 9. Un procedimiento para producir un módulo de membrana de fibra hueca (1) que incluye al menos un cuerpo tubular (5), tapas (6; 7), una membrana de fibra hueca (2), y porciones de sellado de los extremos (8; 8'; 9), el procedimiento comprende:
  - cargar la membrana de fibra hueca (2) en el cuerpo tubular (5);
  - sellar las porciones extremas (8; 8'; 9) de la membrana de fibra hueca (2) al cuerpo tubular (5) por medio del curado de una composición de resina curable que incluye una resina epoxi; y
  - 35 fijar los tapones (6; 7) a ambos extremos del cuerpo tubular (5),
  - en la que la resina epoxi incluye un poliglicidil éter de un policondensado de un compuesto aromático que contiene un grupo hidroxilo fenólico y un compuesto aromático que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico.
- 40 10. El procedimiento de producción de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el poliglicidil éter de un policondensado de un compuesto aromático que contiene un grupo hidroxilo fenólico y un compuesto aromático que contiene un grupo formilo y un grupo hidroxilo fenólico es un poliglicidil éter de un policondensado de fenol e hidroxibenzaldehído.
11. El procedimiento de producción de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que la composición de resina curable se cura a temperatura ambiente y se somete posteriormente a un postcurado a 50°C o más.

**Fig.1**

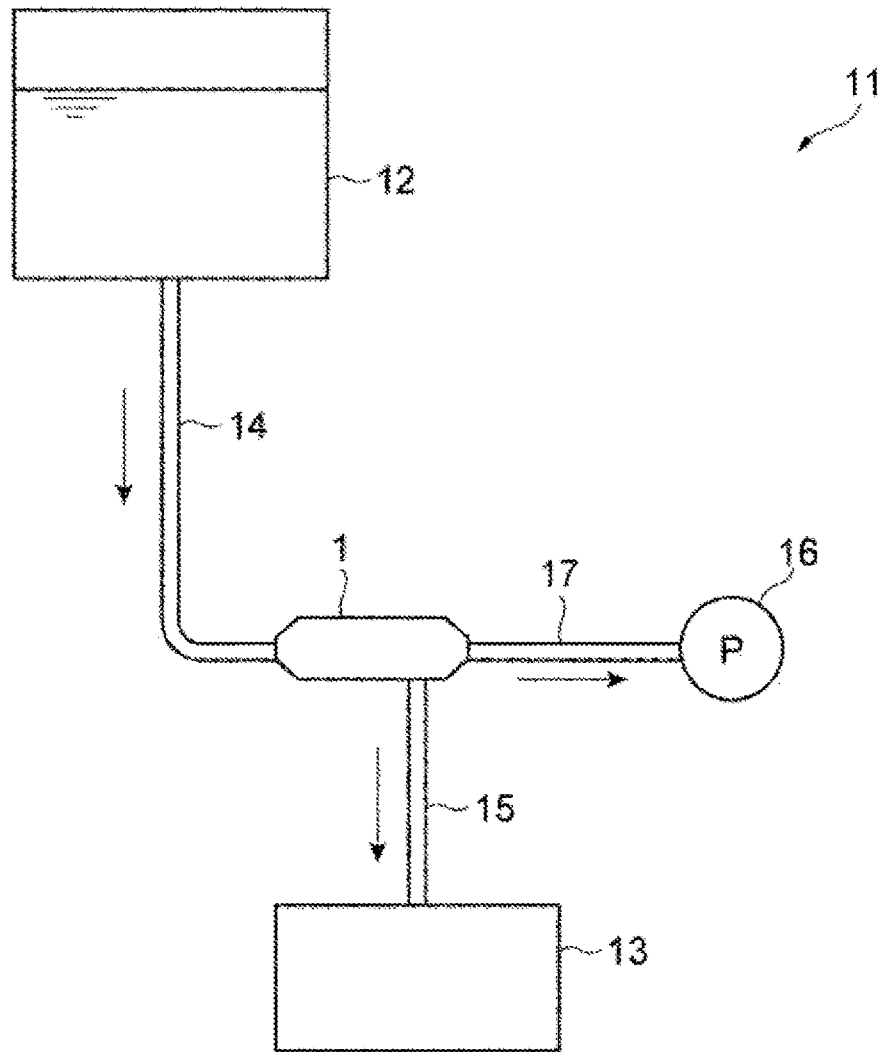
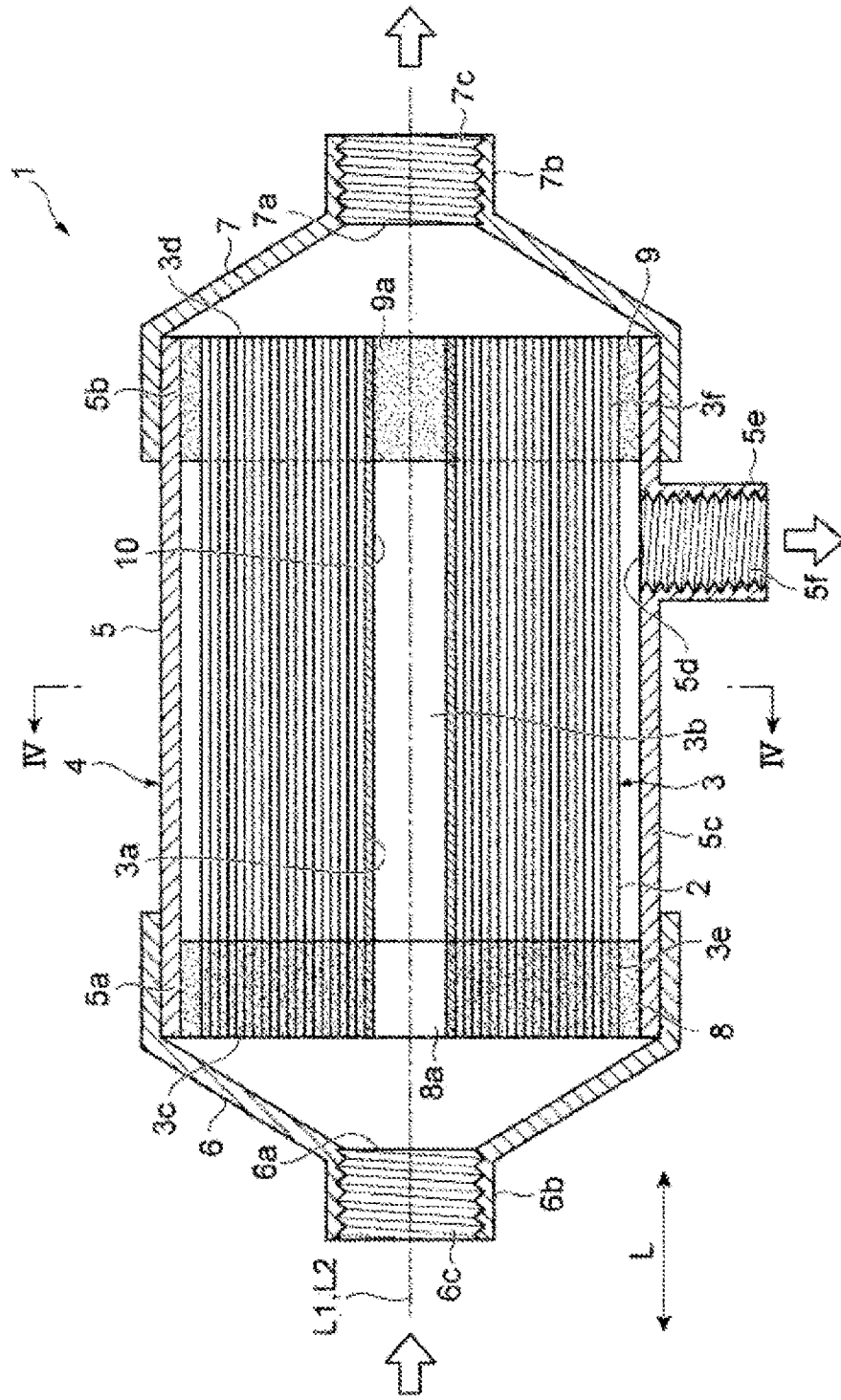
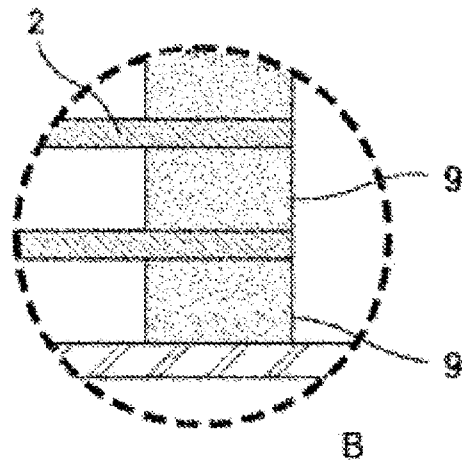


Fig. 2



**Fig.3**



**Fig.4**

