



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 374 056**

51 Int. Cl.:
H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08716318 .4**

96 Fecha de presentación : **06.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2137783**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.12.2009**

54

Título: **Membrana electrolítica polimérica con nanopartículas funcionalizadas.**

30

Prioridad: **08.03.2007 DE 10 2007 011 424**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.02.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.02.2012

73

Titular/es: **ELCOMAX MEMBRANES GmbH**
Bayerwaldstrasse 5
81737 München, DE
LANXESS DEUTSCHLAND GmbH y
RHEIN CHEMIE RHEINAU GmbH

72

Inventor/es: **Reiche, Annette;**
Melzner, Dieter;
Mähr, Ulrich;
Gronwald, Oliver;
Obrecht, Werner;
Früh, Thomas y
Ziser, Torsten

74

Agente: **Riera Blanco, Juan Carlos**

ES 2 374 056 T3

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

DESCRIPCIÓN

Membrana electrolítica polimérica con nanopartículas funcionalizadas.

5 La presente invención se refiere a una membrana electrolítica polimérica para pilas de combustible de alta temperatura que comprende una matriz polimérica de al menos un polímero básico y uno o varios agentes de dopado, en la que las partículas que comprenden grupos ionógenos con un diámetro de partícula promedio en el intervalo de nanómetros están embebidas en la matriz polimérica y las partículas que contienen grupos ionógenos están distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica en una concentración inferior al 50% con relación a la masa de la matriz polimérica, y a su preparación y a su uso, en particular en pilas de combustible de alta temperatura.

10 En el estado de la técnica son conocidas membranas electrolíticas poliméricas, por ejemplo, del tipo nafion a base de polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico perfluorados. No obstante, debido a la unión de la transferencia de carga en estas membranas a la presencia de agua el intervalo de operación de las pilas de combustible de membrana electrolítica polimérica correspondientes está limitado a un máximo de 100°C. Para alcanzar una temperatura de operación más alta, se han propuesto membranas para pilas de combustibles que presentan partículas inorgánicas (véanse los documentos DE 199 19 988 A1, DE 102 05 849 A1, WO 03/063266 A2 y WO 03/081691 A2). No se han conocido hasta la fecha membranas para pilas de combustible que usen otra clase de partículas.

15 El documento DE 10 2004 009 396 A1 describe membranas para pilas de combustible con propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas mejoradas en la operación de las pilas de combustible. Estas membranas están constituidas por un polímero, de modo particularmente preferente por un plástico, una sustancia natural, silicona o caucho y una sustancia conductora de protones. No obstante, las membranas de este tipo no presentan ninguna conductividad técnicamente significativa a temperatura ambiente y muestran una estabilidad mecánica reducida.

20 Por lo tanto, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar una membrana polimérica para pilas de combustible que destaque por una conductividad mejorada a temperatura ambiente y por una estabilidad elevada a largo plazo en la operación de pilas de combustible. Además, se proporciona una membrana polimérica para pilas de combustible que opera eficazmente a una temperatura de operación alta en pilas de combustible durante un período prolongado y presenta una conductividad de protones alta sin que la cantidad esencial del componente responsable de la conducción de protones en la operación en una pila de combustión se descargue.

Este objetivo técnico se logra proporcionando las formas de realización caracterizadas en las reivindicaciones.

25 En particular, según la presente invención se proporciona una membrana electrolítica polimérica para pilas de combustible que comprenden una matriz polimérica de al menos un polímero básico y uno o varios agentes de dopado, en la que las partículas que comprenden grupos ionógenos con un diámetro de partícula promedio en el intervalo de nanómetros están embebidas en la matriz polimérica y las partículas que contienen grupos ionógenos están distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica en una concentración inferior al 50% con relación a la masa de la matriz polimérica.

30 En la membrana electrolítica polimérica según la invención se encuentran distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica las partículas que contienen grupos ionógenos en una concentración inferior al 50% con relación a la masa de matriz polimérica. Con ello se logra que las partículas que contienen grupos ionógenos presentes en la matriz no estén esencialmente en contacto entre sí y estén rodeadas por el polímero que forma la matriz. Según una forma de realización preferente de la membrana electrolítica polimérica según la invención, las partículas que contienen grupos ionógenos se encuentran distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica en una concentración inferior al 40%, de modo particularmente preferente del 10 al 30%, con relación a la masa de matriz polimérica.

35 Por partículas que contienen grupos ionógenos se entiende según la presente invención, en particular, partículas oligoméricas y/o poliméricas que pueden presentar un límite de fase fijo con la matriz polimérica circundante, pero no debiendo presentarlo obligatoriamente. Una propiedad esencial de las partículas que contienen grupos ionógenos consiste sobre todo en que éstas no se descargan, como por ejemplo componentes conductores de protones de bajo peso molecular, de la matriz polimérica o de la membrana electrolítica polimérica. Partículas que contienen grupos ionógenos adecuadas son, sobre todo, partículas orgánicas que están compuestas principalmente por uno o varios polímero(s) y/u oligómero(s) orgánico(s). Los polímeros u oligómeros adecuados para las partículas orgánicas que contienen grupos ionógenos no están sometidos básicamente a ninguna limitación esencial. No obstante, es preferente que las partículas que contienen grupos ionógenos estén compuestas principalmente por un polímero u oligómero de tipo caucho o un polímero u oligómero que no es de tipo caucho, preferentemente un polímero u oligómero termoplástico. Las partículas que contienen grupos ionógenos pueden ser sustancias naturales oligoméricas y/o poliméricas.

40 Las partículas que contienen grupos ionógenos pueden estar compuestas, por ejemplo, principalmente de monómeros base con al menos un grupo polimerizable o copolimerizable, preferentemente al menos dos y de modo particularmente preferente de dos a cuatro grupos polimerizables o copolimerizables, en particular enlaces dobles C=C.

ES 2 374 056 T3

Monómeros base adecuados, que preferentemente presentan de uno a cuatro grupo(s) polimerizables o copolimerizables son, por ejemplo, butadieno, estireno, acrilonitrilo, isopreno, ésteres del ácido acrílico y metacrílico, tetrafluoroetileno, fluoruro de vinilideno, hexafluoropropeno, 2-clorobutadieno, 2,3-diclorobutadieno, ácidos carboxílicos que contienen enlaces dobles tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o ácido itacónico, ácidos sulfónicos que contienen enlaces dobles, ácidos fosfónicos que contienen enlaces dobles, compuestos hidroxilo que contienen enlaces dobles tales como metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato funcionalizado con aminas, diisopropenilbenceno, divinilbenceno, diviniléter, divinilsulfona, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenilendiamina, 2,4-toluidinbis (maleinimida) y/o trimelitato de trialilo. En particular, cuando se desea una reticulación transversal, se eligen monómeros base con dos a cuatro grupos polimerizables o copolimerizables. Además, las partículas que contienen grupos ionógenos pueden estar compuestas por acrilatos y/o metacrilatos de alcoholes preferentemente polihidroxílicos, de modo particularmente preferente dihidroxílicos a tetrahidroxílicos tales como etilenglicol, propanodiol-1-2, butanodiol, hexanodiol, polietilenglicol con 2 a 20, preferentemente 2 a 8 unidades oxietileno, neopentilglicol, bisfenol-A, clicerina, trimetilolpropano, pentaeritrol o sorbitol con poliésteres insaturados de di- y polioles alifáticos y ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico o mezclas de los mismos.

Ejemplos de monómeros base adecuados son, en particular, los compuestos siguientes:

vinilcarbazol, N-vinil-1-pirrolidinona, N-etil-urea, N-alil-tiourea, ésteres de ácido amino-(met)-acrílico secundarios tales como metacrilato de 2-terc-butilaminoetil 2-terc-butilaminoetilmetacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, metacrilato de 2-dimetilaminoetil, vinilimidazol tal como 1-vinilimidazol, vinilpiridina tal como 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina, acrilamida, ácido 2-acrilamidoglucónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, éster 2-(((butilamino)-carbonil)-oxil)etílico del ácido acrílico, éster 2-dietilaminoetílico del ácido acrílico, éster (2-dimetilamino)-etílico del ácido acrílico, éster (3-(dimetilamino)-propílico del ácido acrílico, sopropilamida del ácido acrílico, fenilamida del ácido acrílico, sal de potasio del éster 3-sulfopropílico del ácido acrílico, amida del ácido metacrílico, clorhidrato del éster 2-aminoetílico del ácido metacrílico, éster 2-(terc-butilamino)-etílico del ácido metacrílico, éster 2-dimetilamino-metílico del ácido metacrílico, 3-dimetilaminopropilamida del ácido metacrílico, isopropilamida del ácido metacrílico, sal de potasio del éster 3-sulfopropílico del ácido metacrílico, 3-vinilanilina, 4-vinilanilina, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, 1-vinil-2-pirrolidona, 5-viniluracilo.

Según una forma de realización preferente las partículas que contienen grupos ionógenos presentan en la superficie o en la totalidad de la partícula grupos ionógenos. Además, también pueden usarse grupos funcionales que después de una reacción química, por ejemplo una reacción de desprotección, una hidrólisis, una reacción de adición o una reacción de sustitución, puedan transformarse en grupos ionógenos, preferentemente grupos ácidos.

Los grupos ionógenos pueden introducirse, sobre todo, en la superficie de las partículas mediante reacción química de reactivos, que son reactivos, en particular, con enlaces dobles C=C, con grupos reactivos presentes en la superficie de una partícula polimérica u oligomérica reticulada o prerreticulada. Reactivos que pueden hacerse reaccionar con grupos reactivos presentes en la superficie de una partícula retícula o prerreticulada, en particular enlaces dobles C=C, son, por ejemplo, aldehídos, compuestos de hidroxilo, compuestos de carboxilo, compuestos de nitrilo, compuestos de azufre tales como compuestos con grupos mercapto, ditiocarbamato, polisulfuro, xantogenato, tiobenzotiazol y/o ácido ditioposfónico, ácidos carboxílicos o dicarboxílicos insaturados, ácidos sulfónicos insaturados, ácidos fosfónicos insaturados, N,N'-m-fenilendiamina, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilamida, metacrilamida, (met)acrilatos funcionalizados con aminas tales como acrilnitrilo, acroleína, N-vinil-2-pirrolidona, N-alil-urea y N-alil-tiourea y derivados y mezclas de los mismos.

Preferentemente, estas partículas que contienen grupos ionógenos en la superficie o en la totalidad de la partícula se funcionalizan por medio de grupos ionógenos, de modo particularmente preferente mediante grupos ácidos unidos covalentemente, por ejemplo grupos ácidos de ácidos mono- o polivalentes, siendo particularmente preferentes grupos ácidos de ácidos polivalentes. Los grupos ácidos unidos covalentemente a la superficie de la partícula o a la totalidad de la misma son, preferentemente, grupos de ácido carboxílico, ácido fosfónico y/o ácido fosfórico con uno o varios grupo(s) de ácido. No obstante, también es posible usar otros grupos ácidos con acidez similar a grupos funcionales que pueden transformarse en grupos ácidos. Según una forma de realización particularmente preferente, los grupos ionógenos se eligen de entre uno o varios de los grupos funcionales siguientes: -COOH, -SO₃H, -OSO₃H, -P(O)(OH)₂, -O-P(O)(OH)₂ y -O-P(O)(OH)₂ y/o sus sales y/o sus derivados, tales como, en particular, ésteres parciales de los mismos. Las sales representan las bases conjugadas a los grupos funcionales ácidos, es decir, -COO⁻, -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -P(O)₂(OH)⁻ o -P(O)₃³⁻, -O-P(O)₂²⁻ y -OP(O)₂(OH)⁻ o -OP(O)₃²⁻ en forma de sus sales metálicas, preferentemente sales de metal alcalino o de amonio.

Las partículas que contienen grupos ionógenos pueden presentar, por lo tanto, grupos ionógenos en la superficie de las partículas y formar una estructura tipo núcleo-corteza o portar esencialmente en la totalidad de la partícula grupos ionógenos, es decir, estar funcionalizada de forma prácticamente homogénea o continua.

Los grupos ionógenos descritos anteriormente pueden introducirse mediante distintos procedimientos en la superficie o en la totalidad de las partículas.

No obstante, es preferente formar partículas que contienen grupos ionógenos mediante copolimerización de al menos uno de los monómeros base anteriores en presencia de al menos un monómero con grupos ionógenos, preferentemente grupos ácidos. No obstante, mediante este procedimiento que también puede describirse como procedimiento de una etapa, pueden obtenerse también partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos. La copolimerización en fase homogénea, por ejemplo en solución o en sustancia, es particularmente muy adecuada para la formación de partículas que contienen grupos ionógenos con los grupos ionógenos anteriores en la totalidad de la partícula. En la copolimerización mediante, por ejemplo, polimerización en emulsión, es decir, en el uso de una emulsión de un monómero o mezcla de monómeros en, por ejemplo, agua, pueden prepararse en particular partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos en las que los grupos ionógenos se localizan preferentemente en la superficie del microgel. No obstante, también es posible construir partículas oligoméricas o poliméricas partiendo de monómeros base con grupos ionógenos adecuados, preferentemente grupos ácidos o grupos que pueden convertirse en grupos ácidos. Por ejemplo, es posible reticular primeramente un monómero base que presenta grupos que pueden convertirse en grupos ácidos dando una partícula oligomérica o polimérica y sólo a continuación mediante modificación química, por ejemplo una reacción de desprotección, una hidrólisis, una reacción de adición o una reacción de sustitución, formar los grupos ionógenos deseados en la superficie de la partícula para generar particularmente propiedades conductoras de protones.

Además es preferente reticular primeramente al menos uno de los monómeros base anteriores de modo que se forme una partícula oligomérica, prepolimérica o polimérica y, a continuación, verter gota a gota un monómero con grupos ionógenos, preferentemente grupos ácidos, en la superficie de esta partícula, para formar una estructura de núcleo-corteza. Según esta forma de procedimiento que corresponde a un procedimiento de dos etapas, pueden prepararse las partículas que contienen grupos ionógenos oligoméricas o poliméricas que portan grupos ionógenos esencialmente sólo en la superficie o en una región cercana a la superficie. La forma de procedimiento en fase homogénea, por ejemplo en solución o en sustancia, es particularmente adecuada para la formación de partículas que contienen grupos ionógenos oligoméricas y la forma de procedimiento de la polimerización en emulsión es particularmente adecuada para la preparación de partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos. En este contexto es preferente que el vertido gota a gota de un monómero con grupos ionógenos dé un grado de recubrimiento alto con los grupos ionógenos en la superficie de la partícula. Preferentemente, la superficie de la partícula que contiene grupos ionógenos se funcionaliza de forma aproximadamente cuantitativa con grupos ionógenos, preferentemente grupos ácidos, lo que significa que en esencia cada grupo reactivo presente en la superficie de una partícula reticulada o prerreticulada reacciona con un monómero con grupos ionógenos.

Según una forma de realización preferente, los monómeros con grupos ionógenos son monómeros con grupos ácidos, tales como ácidos (met)acrílico, ácido maleico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico y/o ácido estireno-sulfónico, así como derivados o mezclas de los mismos. Según una forma de realización particularmente preferente, los grupos ionógenos se eligen de entre uno o varios de los grupos funcionales siguientes: $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2$ y $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ y/o sus sales y/o sus derivados, tales como, en particular, ésteres parciales de los mismos. Las sales representan las bases conjugadas a los grupos funcionales ácidos, es decir, $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{P}(\text{O})_2(\text{OH})^-$ o $-\text{P}(\text{O})_3^-$, $-\text{O}-\text{P}(\text{O})_2^{2-}$ y $-\text{OP}(\text{O})_2(\text{OH})^-$ o $-\text{OP}(\text{O})_3^{2-}$ en forma de sus sales metálicas, preferentemente sales de metal alcalino o de amonio.

Según una forma de realización preferente las partículas que contienen grupos ionógenos son polímeros y/o oligómeros que están preparados a partir de al menos poliestireno y ácido vinilsulfónico.

La formación de las partículas que contienen grupos ionógenos por polimerización o copolimerización se lleva a cabo mediante procedimientos habituales, por ejemplo de modo térmico, fotoquímico o por radicales, dado el caso con adición de un iniciador radical de tipo peróxido o de tipo azoico. Los iniciadores radicales adecuados de tipo peróxido o de tipo azoico son conocidos por el experto del campo técnico en cuestión y pueden seleccionarse de un modo adecuado.

El tamaño de partícula de las partículas que contienen grupos ionógenos no está sujeto básicamente a ninguna limitación esencial, siempre que se encuentre en el intervalo de los nanómetros. Las partículas que contienen grupos ionógenos presentan preferentemente un diámetro promedio en el intervalo de 5 nm a 500 nm, siendo particularmente preferente un intervalo de 20 nm a 400 nm y del modo más preferente un intervalo de 30 nm a 300 nm.

Cuando las partículas que contiene grupos ionógenos son sustancias naturales poliméricas, éstas pueden presentar un límite de fase fijo con la matriz polimérica circundante. No obstante, también es posible que éstas no presenten un límite de fase fijo con la matriz polimérica circundante. El tamaño de partícula de polímeros de este tipo que también pueden denominarse microgeles se encuentra preferentemente en un intervalo de aproximadamente 40 nm a aproximadamente 200 nm. Estas partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos se preparan preferentemente por polimerización en emulsión.

Por polimerización en emulsión, en el sentido de la presente invención, se entiende particularmente un procedimiento conocido por sí mismo en el que como medio de reacción se usa agua, polimerizándose los monómeros usados en presencia de emulsionantes y sustancias formadoras de radicales con formación de látices poliméricos acuosos (véase, entre otros, Rämpp Lexikon der Chemie. volumen 2, 10ª edición, 1997; P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley e hijos, ISBN: 0 471 96746 7; H. Gerrens, Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1, 234 (1959)). La polimerización en emulsión proporciona, a diferencia de la polimerización en suspensión o en dispersión, generalmente, partículas más finas, que posibilitan una distancia entre partículas más reducida en una

ES 2 374 056 T3

matriz. Las partículas más pequeñas se encuentran con su diámetro promedio reducido por debajo del tamaño crítico de imperfecciones, es decir, que las matrices que las contienen están sujetas sólo a efectos mecánicos perjudiciales reducidos, en el grado de dispersión correspondiente.

5 Mediante la elección de los monómeros se ajusta la temperatura de transición vítrea y la amplitud de la transición vítrea de la partícula polimérica. La determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) y la amplitud de la transición vítrea (ΔT_g) del microgel se realiza esencialmente en partículas poliméricas esféricas por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC), preferentemente tal como se describe a continuación. Para ello, se llevan a cabo dos ciclos de enfriamiento/calentamiento para la determinación de T_g y ΔT_g . T_g y ΔT_g se determinan en el segundo ciclo
10 de calentamiento. Para la determinación se usan 10-12 mg del microgel en un recipiente de muestra de DSC (caldera de aluminio estándar) de Perkin-Elmer. El primer ciclo de DSC se lleva a cabo enfriando primeramente la muestra con nitrógeno líquido a -100°C y después, a una velocidad de 20 K/min, se calienta a $+150^\circ\text{C}$. El segundo ciclo de DSC se inicia mediante un enfriamiento inmediato de la muestra tan pronto como se haya alcanzado una temperatura de muestra de $+150^\circ\text{C}$. El enfriamiento se realiza por enfriamiento súbito con nitrógeno líquido. En el segundo ciclo de calentamiento la muestra se calienta de nuevo, como en el primer ciclo, a $+150^\circ\text{C}$. La velocidad de calentamiento en
15 el segundo ciclo es de nuevo de 20 K/min. La T_g y ΔT_g se determinan gráficamente en la curva de DSC del segundo proceso de calentamiento. Para este fin se han dispuesto en la curva DSC tres líneas rectas. La primera línea recta se ha dispuesto en la parte de curva de la curva DSC por debajo de la T_g , la 2ª línea recta en el ramal de curva con punto de inflexión que discurre a través de T_g y la 3ª recta en el ramal de curva de la curva DSC por encima de la T_g . De este modo se obtienen tres rectas con dos puntos de corte.

Ambos puntos de corte se caracterizan, en cada caso, por una temperatura característica. La temperatura de transición vítrea T_g se obtiene como valor promedio de estas dos temperaturas y la amplitud de la transición vítrea ΔT_g se obtiene de la diferencia entre ambas temperaturas.
25

Las partículas poliméricas de caucho presentan, en general, una temperatura de transición vítrea $< 23^\circ\text{C}$. Las partículas poliméricas termoplásticas presentan, en general, una temperatura de transición vítrea $> 23^\circ\text{C}$.

La amplitud de transición vítrea es en las partículas poliméricas que se usan según la invención preferentemente superior a 5°C , más preferentemente superior a 10°C .
30

Las partículas poliméricas de tipo caucho son preferentemente las que son a base de dienos conjugados tales como butadieno, isopreno, 2-clorobutadieno y 2,3-diclorobutadieno tal como eteno, ésteres del ácido acrílico y metacrílico, acetato de vinilo, estireno o derivados del mismo, acrilnitrilo, acrilamidas, metacrilamidas, tetrafluoroetileno, fluoruro de vinilideno, hexafluoropropeno, compuestos de hidrófilo que contienen enlaces dobles tales como por ejemplo metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, acroleína o combinaciones de los mismos.
35

Los monómeros o combinaciones de monómeros preferentes incluyen: butadieno, isopreno, acrilnitrilo, estireno, α -metilostireno, cloropreno, 2,3-diclorobutadieno, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo, tetrafluoroetileno, fluoruro de vinilideno y hexafluoropropeno.
40

“A base”, en el presente documento, significa que las partículas poliméricas están compuestas preferentemente en más del 60% en peso, preferentemente en más del 70% en peso, más preferentemente en más del 90% en peso, por los monómeros mencionados.
45

Las partículas poliméricas pueden estar reticuladas o no reticuladas. En el caso de partículas poliméricas reticuladas se habla también de microgeles o partículas poliméricas sustancialmente esféricas. Las partículas poliméricas pueden ser, en particular, las que son a base de homopolímeros o copolímeros estadísticos. Los términos homopolímeros y copolímeros estadísticos son conocidos por el experto y, por ejemplo, se explican en Vollmert, Polymer Chemistry, Springer Verlag 1973.
50

Como bases poliméricas de partículas poliméricas de tipo caucho, reticuladas y no reticuladas, que contienen grupos ionógenos, pueden servir, en particular:
55

- BR: polibutadieno,
- ABR: copolímero de butadieno/éster alquílico C_{1-4} del ácido acrílico,
- 60 IR: poliisopreno,
- SBR: copolimerizado de estireno-butadieno con un contenido en estireno del 1 al 60, preferentemente del 5 al 50 por ciento en peso,
- 65 FKM: caucho de flúor,
- ACM: caucho de acrilato,

ES 2 374 056 T3

NBR: Copolimerizado de polibutadieno-acrilnitrilo con un contenido en acrilnitrilo del 5 al 60, preferentemente del 10 al 60 por ciento en peso,

CR: policloropreno,

EAM: copolímero de etileno/acrilato,

EVM: copolímero de etileno/acetato de vinilo.

Las partículas poliméricas que no son de tipo caucho según la invención, en particular termoplásticos, presentan adecuadamente una temperatura de transición vítrea T_g superior a 23°C. La amplitud de la transición vítrea es superior, preferentemente, en las partículas poliméricas de tipo termoplástico, a 5°C (determinándose la T_g o la amplitud de la transición vítrea tal como se ha descrito anteriormente). Las partículas poliméricas que no son de tipo caucho, en particular termoplásticas, son preferentemente las que son a base de metacrilatos, en particular metacrilatos de metilo, estireno o derivados de estireno tales como α -metilestireno, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, vinilcarbazol o combinaciones de los mismos. "A base", en el presente documento, significa que las partículas poliméricas están compuestas preferentemente en más del 60% en peso, preferentemente en más del 70% en peso, más preferentemente en más del 90% en peso, por los monómeros mencionados.

Las partículas poliméricas termoplásticas preferentes son las que son a base de metacrilatos, en particular metacrilato de metilo, estireno, α -metilestireno y acrilnitrilo.

Las partículas poliméricas presentan, preferentemente, una geometría aproximadamente esférica.

Las partículas poliméricas que se usan según la invención presentan preferentemente un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 5 nm a 500 nm, de modo particularmente preferente de 20 nm a 400 nm, del modo más preferente de 30 nm a 300 nm. El diámetro de partícula promedio se determina mediante ultracentrifugación con el látex acuoso de la partícula polimérica a partir de la polimerización en emulsión. Los procedimientos proporcionan un valor promedio para el diámetro de partícula considerando aglomerados eventuales. (H. G. Müller (1996) Colloid Polymer Science 267: 1113-1116 y W. Scholtan, H. Lange (1972) Kolloid-Z u. Z. Polymere 250: 782). La ultracentrifugación tiene la ventaja de que la distribución de tamaño de partícula total puede caracterizarse y calcularse distintos valores promedios tales como el promedio en número, el promedio en peso a partir de la curva de distribución.

Los datos de diámetro promedio que se usan según la invención se refieren a promedio en peso.

Seguidamente se usan datos de diámetro tales como d_{10} , d_{50} y d_{80} . Estos datos significan que el 10, el 50 o el 80% en peso de las partículas poseen un diámetro que es inferior al del valor numérico correspondiente en "nm".

La determinación del diámetro realizada usando dispersión dinámica de luz da como resultado en una primera aproximación diámetros de partícula promedio comparativos. Se realiza también en el látex. Son habituales láseres que operan a 633 nm (rojo) y a 532 nm (verde). En la dispersión dinámica de luz no se caracteriza como en la ultracentrifugación la distribución de tamaño de partícula total, sino que se obtiene un valor promedio en el que se ponderan de forma sobreproporcional las partículas grandes.

Las partículas poliméricas que se usan según la invención presentan preferentemente un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 5 nm a 500 nm, preferentemente de 20 nm a 400 nm, de modo particularmente preferente de 30 nm a 300 nm.

Las partículas que contienen grupos ionógenos según la invención pueden prepararse mediante polimerización en emulsión, ajustándose por variación de los materiales de partida tal como la concentración de emulsionante, concentración del iniciador, proporción del baño de fase orgánica con respecto a fase acuosa, proporción de monómeros hidrófilos con respecto a hidrófobos, cantidad de monómeros que se va a reticular, temperatura de polimerización, etc., el tamaño de partícula en un intervalo de diámetro amplio.

Después de la polimerización pueden tratarse los látices por destilación al vacío o por tratamiento con vapor de agua sobrecalentado para separar componentes volátiles, en particular monómeros que no han reaccionado.

El procesamiento de las partículas poliméricas preparadas de este modo puede realizarse, por ejemplo, por evaporación, coagulación electrolítica, por cocoagulación con otro polímero de látex, por criocoagulación (véase el documento US 2.187.146) o por secado por pulverización.

Las partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos preparadas por polimerización en emulsión están, en una forma de realización preferente, al menos parcialmente reticuladas.

La reticulación de las partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos preparadas por polimerización en emulsión se realiza preferentemente mediante la adición de monómeros polifuncionales en la polimerización, tal como, por ejemplo, mediante la adición de compuestos con al menos dos, preferentemente 2 a 4 enlaces dobles C=C

ES 2 374 056 T3

copolimerizables tales como diisopropenilbenceno, divinilbenceno, diviniléter, divinilsulfona, ftalato de dialilo, danurato de dialilo, isocianurato de trialilo, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenilenmaleimida, 2,4-toluilenbis(maleimida), trimetilato de trialilo, acrilatos y metacrilatos de alcoholes C₂₋₁₀ polihidroxicos, preferentemente de dihidroxilicos a tetrahidroxilicos tales como etilenglicol, propanodiol-1,2, butanodiol, hexanodiol, polietilenglicol con 2 a 20, preferentemente de 2 a 8 unidades de oxietileno, neopentilglicol, bisfenol-A, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y poliésteres insaturados de dioles o polioles y ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico.

La reticulación de las partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos puede lograrse directamente durante la polimerización en emulsión, como por copolimerización con compuestos multifuncionales con actividad reticuladora o por reticulación posterior tal como se describe a continuación. La reticulación directa durante la polimerización en emulsión es preferente. Los comonomeros multifuncionales preferentes son compuestos con al menos dos, preferentemente de 2 a 4 enlaces dobles C=C copolimerizables tales como diisopropenilbenceno, divinilbenceno, diviniléteres, divinilsulfona, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenilenmaleimida, 2,4-toluilenbis(maleimida) y/o melitato de trialilo. Además se consideran los acrilatos y metacrilatos de alcoholes C₂₋₁₀ polihidroxicos, preferentemente de dihidroxilicos a tetrahidroxilicos tales como etilendiol, propanodiol-1,2, butanodiol, hexanodiol, polietilenglicol con 2 a 20, preferentemente de 2 a 8 unidades de oxietileno, neopentilglicol, bisfenol-A, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol con poliésteres insaturados de di- o polioles alifáticos y ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico.

La reticulación durante la polimerización en emulsión también puede realizarse continuando la polimerización hasta conversiones elevadas o en el procedimiento de alimentación de monómeros por polimerización con conversiones internas altas. Otra posibilidad consiste también en la realización de la polimerización en emulsión en presencia de reguladores.

Para la reticulación de partículas poliméricas no reticuladas o débilmente reticuladas a continuación de la polimerización en emulsión lo mejor es usar los látices que se obtienen en la polimerización en emulsión.

Productos químicos adecuados con actividad reticulante son por ejemplo peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, bis-(t-butil-peroxi-isopropil)benceno, peróxido de di-t-butilo, peróxido de 2,5-dimetilhexano, peróxido de 3,2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexina, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis-(2,4-diclorobenzoilo), perbenzoato de t-butilo, así como compuestos azo orgánicos, tales como azo-bis-isobutironitrilo y azo-bis-ciclohexanonitrilo, así como compuestos di- y polimercaptos, como dimercaptoetano, 1,6-dimercaptohexano, 1,3,5-trimercaptotriazina, y cauchos de polisulfuro terminados en mercapto, tales como productos de reacción terminados en mercapto de bis-cloroetilformal con polisulfuro de sodio.

La temperatura óptima para la realización de la reticulación es según la naturaleza dependiente de la reactividad del reticulante y puede realizarse a temperaturas de temperatura ambiente a aproximadamente 180°C, dado el caso a presión elevada (para ello, véase Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, volumen 14/2, página 848). Reticulantes particularmente adecuados son los peróxidos.

La reticulación de cauchos que contienen enlaces dobles C=C para dar microgeles también puede realizarse en dispersión o en emulsión por hidrogenación simultánea, parcial o dado el caso total del enlace doble C=C mediante hidrazina tal como se describe en el documento US 5.302.696 o US 5.442.009 o, dado el caso, otro agente de hidrogenación, por ejemplo, complejos de hidruros organometálicos.

Antes, durante o después de la postreticulación puede llevarse a cabo, dado el caso, un aumento de partícula mediante aglomeración.

Las partículas que contienen grupos ionógenos reticuladas que se usan según la invención presentan adecuadamente en tolueno a 23°C proporciones insolubles (contenido en gel) de al menos aproximadamente el 70% en peso, preferentemente al menos aproximadamente el 80% en peso, más preferentemente al menos aproximadamente el 90% en peso. A este respecto, las proporciones insolubles en tolueno se determinan a 23°C. A este respecto, se hinchan 250 mg de partículas poliméricas en 25 ml de tolueno 24 horas con agitación a 23°C. Tras centrifugación a 20.000 rpm se separa la fracción insoluble y se seca. El contenido en gel se calcula mediante el cociente del residuo seco y el peso líquido y se indica en porcentaje en peso.

Las partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos reticulados que se usan según la invención presentan además adecuadamente en tolueno a 23°C un índice de hinchamiento inferior a aproximadamente 80, preferentemente inferior a 60, más preferentemente inferior a 40. De este modo, los índices de hinchamiento de las partículas poliméricas (IH) se encuentran de modo particularmente preferente entre 1-15 y 1-10. El índice de hinchamiento se calcula a partir del peso de las partículas poliméricas que contienen disolvente hinchables en tolueno a 23°C durante 24 horas (tras centrifugación a 20.000 rpm) y el peso de las partículas poliméricas secas:

$$\text{IH} = \text{peso en húmedo de la partícula polimérica} / \text{peso en seco de la partícula polimérica}$$

Para la determinación de los índices de hinchamiento se pueden someter a (hinchamiento 250 mg de las partículas poliméricas en 25 ml de tolueno 24 horas con agitación. El gel se retira por centrifugación y se pesa, a continuación, a 70°C se seca hasta un peso constante y se pesa de nuevo.

ES 2 374 056 T3

Las partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos que se usan según la invención contienen grupos ionógenos que son iónicos o son capaces de formar grupos iónicos. Son capaces de este modo de ser conductoras de protones y/o aceptoras de protones.

5 Según una forma de realización preferente los grupos ionógenos son grupos ácidos. Según una forma de realización particularmente preferente, los grupos ionógenos se eligen de entre uno o varios de los grupos funcionales siguientes: -COOH, -SO₃H, -OSO₃H, -P(O)(OH)₂, -O-P(OH)₂ y -O-P(O)(OH)₂ y/o sus sales y/o sus derivados, tales como, en particular, ésteres parciales de los mismos. Las sales representan las bases conjugadas a los grupos funcionales ácidos, es decir, -COO⁻, -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -P(O)₂(OH)⁻ o -P(O)₃³⁻, -O-P(O)₂²⁻ y -OP(O)₂(OH)⁻ o -OP(O)₃²⁻ en forma de sus sales metálicas, preferentemente sales de metal alcalino o de amonio.

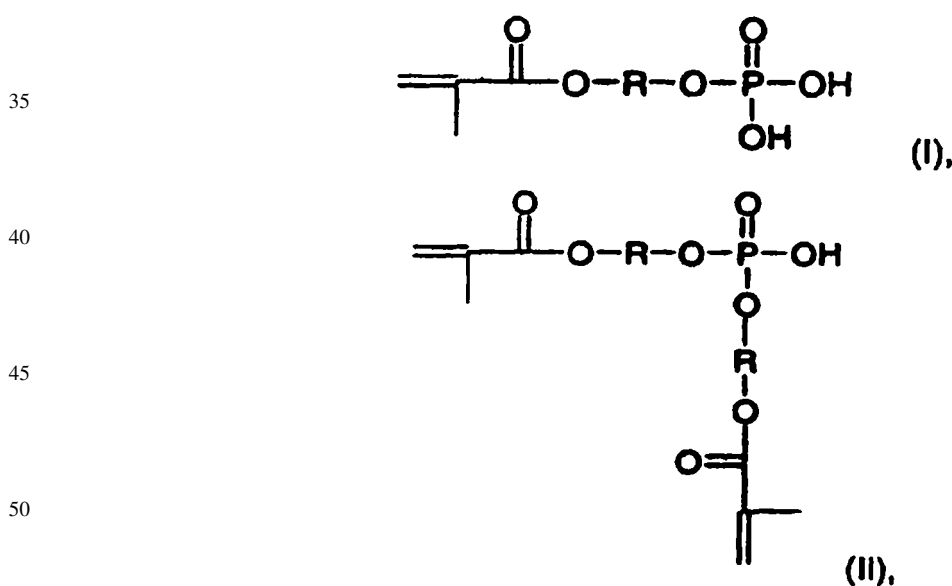
10 Los grupos ionógenos particularmente preferentes según la invención se seleccionan en el sentido de la invención de entre -SO₃H, -PO(OH)₂, -O-P(O)(OH)₂ y/o sus sales y/o sus derivados, tales como en particular, ésteres parciales de los mismos.

15 Los grupos ionógenos pueden estar según su modo de preparación fijos en la superficie y/o no fijos en la superficie.

20 Los grupos ionógenos pueden introducirse en las partículas poliméricas mediante polimerización sencilla de los monómeros correspondientemente funcionalizados y/o por modificación tras la polimerización.

25 Los monómeros funcionalizados se seleccionan, por ejemplo, del grupo constituido por: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilbenzoico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido protónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, monómeros que contienen grupos de ácido fosfónico o ácido fosfórico con enlaces dobles C=C polimerizables tales como ácido vinilfosfónico, ácido 2-fosfonometil-acrílico y amida de ácido fosfonometil-acrílico, ésteres de ácido fosfónico o ácido fosfórico de monómeros que presentan enlaces dobles C=C polimerizables hidroxifuncionales o sales o derivados de los mismos.

30 Los ésteres de ácido fosfórico de monómeros que presentan enlaces dobles C=C polimerizables hidroxifuncionales presentan preferentemente las fórmulas (I) o (II) siguientes de los compuestos de metacrilato siguientes:



55 en las que R es un grupo orgánico divalente tal como, por ejemplo, alquileo C₁₋₁₀. R es preferentemente un grupo alquileo C₂₋₄ (es decir, un grupo alcanodiilo C₂₋₄) tal como un grupo etileno o un grupo propileno. También pueden usarse sales de estos compuestos tales como, en particular, sales de metales alcalinos, preferentemente la sal de sodio o sales de amonio. También pueden usarse los acrilatos correspondientes. Además, pueden usarse ésteres parciales con otros ácidos carboxílicos saturados o insaturados de estos compuestos. La expresión ésteres parciales incluye según

60 la invención tanto el caso de que una parte de los grupos hidroxílicos ácidos del grupo ionógeno esté parcialmente esterificado como también el caso en el que en las partículas poliméricas una parte de los grupos hidroxílicos estén esterificados, no estando la otra parte esterificada.

65 La proporción de los monómeros funcionales que presentan grupos ionógenos es preferentemente del 0,1 al 100% en peso, preferentemente del 0,2 al 99,5%, con relación a la cantidad total de los monómeros. Esto significa que también pueden usarse homopolímeros de estos monómeros que portan grupos ionógenos. Por ejemplo, puede estar presente al menos el 10% en peso, al menos el 20% en peso o al menos el 30% en peso de estos monómeros.

ES 2 374 056 T3

Los grupos ionógenos $-\text{OSO}_3\text{H}$ y $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ pueden introducirse también en las partículas poliméricas, por ejemplo, mediante reacción de partículas poliméricas modificadas con hidroxilo (tales como partículas poliméricas obtenidas mediante polimerización sencilla de (met)acrilatos de hidroxialquilo) o mediante adición de ácido sulfúrico o ácido fosfórico a partículas poliméricas que contienen epóxido (por ejemplo partículas poliméricas que contienen metacrilato de glicidilo) con ácido sulfúrico o ácido fosfórico, mediante adición de ácido sulfúrico o ácido fosfórico a partículas poliméricas que contienen enlaces dobles, por disgregación de persulfatos o perfosfatos en presencia de partículas poliméricas que contienen dobles enlaces y por transesterificación después de la polimerización. Además, también pueden introducirse los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ mediante sulfonación o fosfonación de polímeros vinílicos aromáticos.

Además, también pueden prepararse los grupos ionógenos mediante reacción de partículas poliméricas modificadas con hidroxilo con epóxidos correspondientemente funcionalizados.

Además de los grupos ionógenos mencionados pueden introducirse otros grupos funcionales para controlar las propiedades, en particular en la superficie de las partículas poliméricas, tal como por reacción química de las partículas poliméricas ya reticuladas con productos químicos reactivos frente a enlaces dobles $\text{C}=\text{C}$. Estos productos químicos reactivos son, en particular, los compuestos con cuya ayuda pueden unirse químicamente a la partícula polimérica grupos polares tales como, por ejemplo, grupos aldehído, hidroxilo, carboxilo, nitrilo, etc. y grupos que contienen azufre, tales como, por ejemplo, grupos mercapto, ditiocarbamato, polisulfuro, xantogeno y/o ácido ditioposfórico y/o grupos de ácido dicarboxílico insaturado. El objetivo de la modificación es, en particular, la mejora de la tolerancia con un polímero de matriz o un material polimérico que forma una matriz, en el que se introducen las partículas poliméricas conductoras de protones para lograr, por ejemplo, una buena capacidad de distribución en la preparación y un buen acoplamiento.

Los procedimientos de modificación particularmente preferentes son el injerto de las partículas poliméricas con monómeros funcionales y la reacción con agentes de bajo peso molecular. De este modo también pueden introducirse en las partículas poliméricas, dado el caso, monómeros donadores de protones o aceptares de protones.

Para el injerto de las partículas poliméricas con monómeros funcionales se parte adecuadamente de la dispersión de microgel acuosa que se hace reaccionar en las condiciones de una polimerización en emulsión radical con monómeros polares tales como ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, (met)acrilato de hidroxietilo (el término "(met)acrilato" incluye en la presente solicitud tanto metacrilato como también acrilato) (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, acrilnitrilo, acrilamida, metacrilamida, acroleína, monómeros que contienen grupos de ácido fosfónico o de ácido fosfórico con enlaces dobles $\text{C}=\text{C}$ polimerizables tales como ácido vinilfosfónico, ácido 2-fosfonometilacrílico y amida de ácido 2-fosfonometilacrílico, ésteres de ácido fosfónico o de ácido fosfórico de monómeros que presentan enlaces dobles $\text{C}=\text{C}$ polimerizables hidroxifuncionales o sales o derivados tales como, en particular, ésteres parciales de los mismos. De este modo se obtienen partículas poliméricas con una morfología de núcleo-corteza. Es deseable que el monómero que se usa en la etapa de modificación se injerte del modo más cuantitativo posible en la partícula polimérica o microgel no modificados. Adecuadamente, los monómeros funcionales se dosifican antes de la reticulación total del microgel. También se considera una modificación de partículas poliméricas que contienen enlaces dobles tal como, por ejemplo, por ozonólisis.

En una forma de realización preferente, las partículas poliméricas, en particular los microgeles, se modifican mediante grupos hidroxilo, en particular también en la superficie de las mismas. El contenido de grupos hidroxilo de las partículas poliméricas, en particular de los microgeles, se determina por reacción con hidruro de acetano y valoración del ácido acético libre usado en la misma con KOH según la norma DIN 53240 como índice de hidroxilo con las unidades mg de KOM/g de polímero. El índice de hidroxilo de las partículas poliméricas, en particular de los microgeles se encuentra preferentemente entre 0,1 y 100, más preferentemente entre 0,5 y 50, mg de KOH/g de polímero.

La cantidad del agente de modificación que se usa depende de su actividad y de las exigencias de cada caso particular y se encuentra en el intervalo del 0,05 al 30 por ciento en peso con relación a la cantidad total de partículas poliméricas usadas, en particular microgel, de modo particularmente preferente es del 0,5 al 10% en peso con relación a la cantidad total de partículas poliméricas, en particular microgel.

Las reacciones de modificación pueden llevarse a cabo a temperaturas de 0-180°C. preferentemente de 20-95°C, dado el caso a presión de 100-3.000 kPa. Las modificaciones pueden realizarse en microgeles de caucho en sustancia o en forma de su dispersión, pudiendo usarse en este último caso disolventes inertes o también agua como medio de reacción. De modo particularmente preferente la modificación se realiza en dispersión acuosa del caucho reticulado.

En las matrices poliméricas, tales como en la forma de membranas, en particular membranas electrolíticas poliméricas para pilas de combustible, las partículas que contienen grupos ionógenos que se usan según la invención pueden estar contenidas en una proporción entre polímero de matriz y partículas que contienen grupos ionógenos de 1 : 99 a 99:1, preferentemente de 10: 90 a 90 : 10, de modo particularmente preferente de 20 : 80 a 80 : 20. La cantidad de partículas que contienen grupos ionógenos que se usan según la invención depende de las propiedades deseadas de la membrana tales como por ejemplo la capacidad conductora de protones de la membrana.

ES 2 374 056 T3

Según una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a una membrana electrolítica polimérica para pilas de combustible que comprende una matriz polimérica en la que están embebidas las partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos que presentan un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 5 nm a 500 nm (determinado mediante ultracentrifugación tal como se ha descrito anteriormente), que se preparan mediante polimerización en emulsión y que contienen grupos ionógenos que se seleccionan del grupo constituido por: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2$ y $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ y/o sus sales y/o derivados de los mismos. $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2$ y $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ y/o sus sales y/o sus derivados, tales como, en particular, ésteres parciales.

La proporción de los grupos ionógenos mencionados en las partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,1 al 95% en peso, preferentemente del 1 al 90% en peso, con relación a la cantidad total de partículas poliméricas.

Las sales adecuadas de las partículas poliméricas incluyen sales metálicas o de amonio, en particular sales de metal alcalino, sales de metal alcalinotérreo, etc.

Los derivados adecuados de partículas poliméricas incluyen particularmente ésteres y ésteres parciales de los grupos ionógenos mencionados.

Cuando las partículas que contiene grupos ionógenos son sustancias naturales oligoméricas, éstas no presentan ningún límite de fase fijo con la matriz polimérica circundante. El tamaño de partícula de oligómeros de este tipo que también pueden denominarse oligómeros estrella, se encuentra preferentemente en un intervalo de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 10 nm. Estas partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos se preparan preferentemente por polimerización o copolimerización en solución o en sustancia.

Independientemente de ello, si las partículas que contienen grupos ionógenos son sustancias naturales poliméricas u oligoméricas, los grupos ionógenos, en partículas los grupos ácidos, pueden estar presentes bien en la superficie, es decir en el sentido de una estructura de tipo núcleo-corteza o bien en la totalidad de la partícula.

Las partículas que contienen grupos ionógenos presentan preferentemente una forma esencialmente esférica (microgel) o esencialmente en forma de estrella, no debiendo presentar, sin embargo, de modo necesario, ningún límite de fase con la matriz polimérica circundante. También es posible que las partículas que contienen grupos ionógenos presenten una forma desviada de una forma esencialmente esférica o esencialmente de estrella. Según una forma de realización preferente, las partículas que contienen grupos ionógenos son partículas sólidas que preferentemente presentan un tamaño de partícula en el intervalo de nanómetros.

El tipo de preparación de las partículas que contienen grupos ionógenos no está sujeto a ninguna limitación especial. Las partículas que contienen grupos ionógenos pueden prepararse mediante polimerización o copolimerización en solución o en sustancia, mediante polimerización en emulsión o mediante polimerización en suspensión. Las partículas que contienen grupos ionógenos se preparan, no obstante, preferentemente mediante polimerización en emulsión, en particular cuando se desean partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos.

La matriz polimérica comprende al menos un polímero básico. Dado el caso pueden embeberse en la matriz polimérica coadyuvantes habituales. Además, también puede introducirse al menos un polímero no básico en la matriz polimérica, para que influya, por ejemplo, sobre las propiedades térmicas o mecánicas, cuando esto se desee.

Los agentes de dopado adecuados para la membrana electrolítica polimérica según la invención que contiene la matriz polimérica son conocidos por el experto. Por ejemplo, pueden mencionarse ácido fosfórico, derivados de ácido fosfórico, ácido fosfónico, derivados de ácido fosfónico, ácido sulfúrico, derivados de ácido sulfúrico, ácido sulfónico o derivados de ácido sulfónico. Además, son agentes de dopado preferentes los que son el producto de reacción de un ácido inorgánico al menos dibásico con un compuesto orgánico, presentando el producto de reacción un grupo ácido que no ha reaccionado. El grado de dopado es preferentemente de entre el 60 y el 95%, de modo particularmente preferente de entre el 65 y el 90%, con relación a la masa de la matriz polimérica no dopada.

Como coadyuvantes pueden usarse los aditivos habituales usados en membranas para pilas de combustible. Un experto en el campo técnico correspondiente es capaz de elegir coadyuvantes adecuados.

Los polímeros básicos se eligen, preferentemente, del grupo que comprende polibenzimidazol, polipiridina, polipirimidina, poliimidazoles, polibenzotiazoles, polibenzoxazoles, polioxadiazoles, poliquinoxalinas, politiadiazoles, poli(tetrazapirenos) o una combinación de dos o más de los mismos, siendo particularmente preferente el polibenzimidazol. No obstante, además también puede introducirse otros polímeros en la matriz polimérica, para modificar las propiedades mecánicas o térmicas.

La membrana electrolítica polimérica según la invención ya presenta en presencia de agua una conductividad de protones sobresaliente y proporciona también, sin embargo, en estado exento de agua una conductividad técnicamente relevante. Según una forma de realización preferente, la membrana electrolítica polimérica según la invención presenta una conductividad de al menos 2,5 S/m a una temperatura de 25°C, siendo preferente una conductividad de al menos 3,1 S/m a una temperatura de 25°C.

ES 2 374 056 T3

Además, se proporciona un procedimiento para la preparación de una membrana electrolítica polimérica para pilas de combustible, en particular según la presente invención y las formas de realización preferentes descritas en el presente documento, que comprende las etapas:

- 5 (a) Preparar una solución de moldeo de membrana que comprende al menos un disolvente un polímero básico formador de matriz y partículas que contienen grupos ionógenos tal como se ha descrito anteriormente,
- (b) Verter la solución de moldeo de membrana en un molde de membrana y
- 10 (c) Eliminar el disolvente.

Las partículas que contienen grupos ionógenos se dispersan según la etapa a) según la invención en una solución del polímero básico formador de matriz. Una dispersión u homogeneización óptima de las partículas que contienen grupos ionógenos en una solución de polímero básico es posible de modo particularmente preferente según los documentos WO 2005033186 A1 y WO 2005030843 A1 y asegura que las partículas que contienen grupos ionógenos después de la etapa c) no entren en contacto entre sí según la invención en la matriz polimérica.

En otra etapa d), la membrana según la etapa c) se carga con al menos un agente de dopado.

El disolvente no está sujeto a ninguna limitación esencial siempre que el polímero básico que forma la matriz y/o las partículas que contienen grupos ionógenos se puedan disolver o dispersar de modo adecuado para posibilitar la formación de la membrana deseada. El disolvente se selecciona del grupo que comprende N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMAc) y mezclas discrecionales de los mismos.

La eliminación del disolvente se realiza por medios habituales, siendo preferente una eliminación mediante calentamiento de la solución de moldeo de membrana vertida y/o mediante aplicación de vacío.

Además, el uso de la membrana electrolítica definida anteriormente o de la membrana electrolítica polimérica que puede obtenerse según el procedimiento anterior en pilas de combustible se facilita preferentemente en pilas de combustible de alta temperatura en un intervalo de temperatura de hasta aproximadamente 200°C.

La membrana electrolítica polimérica según la invención puede facilitar en pilas de combustible, tales como pilas de combustible de alta temperatura en un intervalo de temperatura de hasta aproximadamente 200°C, durante un período largo una conductividad de protones sobresaliente.

Los ejemplos siguientes se indican para explicar la presente invención adicionalmente sin limitar con ello el ámbito de protección del objeto reivindicado en la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

Ejemplos de preparación para microgeles o partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos esencialmente esféricas

A continuación se describe la preparación de microgeles que se pueden usar con partículas que contienen grupos ionógenos para la preparación de la membrana electrolítica polimérica según la invención para pilas de combustible.

Los microgeles se prepararon mediante polimerización en emulsión. Las combinaciones de monómeros usadas para la preparación de los microgeles y los componentes esenciales de la receta se resumen en las tablas 1) y 2). Los componentes restantes de la receta se refieren a 100 partes en peso de la mezcla monomérica.

En la tabla 1) se resumen las pruebas en las que se usó como emulsionante Mersolat® H95 de Lanxess Deutschland GmbH. Mersolat® H95 es la sal de sodio de una mezcla de alquilsulfonatos (C16-C18) de cadena larga.

En la tabla 2) se resumen las pruebas en las que se usa como emulsionante una mezcla de ácido resínico desproporcionada (Dresinate® 731 al 70% de Abieta) y ácido graso (Edenor® HTICI N de la empresa Oleo Chemicals al 10% en agua). En estas pruebas se añadió además 0,6 partes en peso de hidróxido de potasio (tabla 2)). Con la cantidad de hidróxido de potasio se neutralizó un formal de ácido resínico y ácido graso al 150%.

Para la preparación de los microgeles indicados en las tablas 1) y 2) se usaron los monómeros siguientes:

Estireno (al 98%) de KMF Labor Chemie Handels GmbH Butadieno (al 99%, desestabilizado) de Lanxess Deutschland GmbH.

ES 2 374 056 T3

Trimetacrilato de trimetilolpropano (al 90%) de Aldrich; número de producto: 24684-0 (abreviatura: TMPTMA).

Metacrilato de hidroxietilo (al 96%) de Acros; número de producto: 156330010 (abreviatura: HEMA).

5 Vinilsulfonato de sodio; en solución acuosa al 30% de Fluka; número de producto: 95061 (abreviatura: NaVS).

Estirenosulfonato de sodio (al 90%) de Fluka; número de producto: 94904 (abreviatura: NaSS).

10 Ácido vinilfosfónico (al 95%) de Fluka, número de producto: 95014 (abreviatura: H₂VP).

Fosfato de 2-(metacrililoiloxi)etilo de Aldrich, número de producto: 463337 (abreviatura: H₂MOOEP).

TABLA 1

Receptores de microgel a base del emulsionante Mersolat® H95

Denominación del microgel	Estireno [partes en peso]	Butadieno [partes en peso]	TMPTMA [partes en peso]	NaVS [partes en peso]	Na ₂ VP ¹⁾ [partes en peso]	NaSS [partes en peso]	H ₂ MOOEP ²⁾ [partes en peso]	Mersolat® H95 ³⁾ [partes en peso]	Cantidad de agua ⁴⁾ [partes en peso]
OBR 1290-2	88,5	-	1,5	10	-	-	-	0,7	400
OBR 1290-4	88,5	-	1,5	10	-	-	-	4,0	400
OBR 1293-1	84	-	6	10	-	-	-	2,5	400
OBR 1291-1	84	-	6	10	-	-	-	1,5	400
OBR 1297-1	88,5	-	1,5	-	10	-	-	2,5	400
OBR 1294-1	93,5	-	1,5	-	-	5	-	2,5	400
OBR 1361-B	-	84	6	10	-	-	-	2,5	400
OBR 1438	86,9	-	5	-	-	-	8,1	2,5	400

1) Na₂VP se obtuvo a partir de H₂VP mediante neutralización *in situ* con 2 equivalentes de NaOH. Los datos en peso se refieren a la sal de sodio del ácido vinilfosfónico (Na₂VP)

2) Los datos en peso del fosfato de 2-(metacrililoiloxi)etilo se refieren al ácido libre (H₂MOOEP); antes de la iniciación de la polimerización se neutralizó H₂MOOEP mediante

la adición de 2 equivalentes de KOH, de tal modo que en la preparación de reacción estaba presente la sal de dipotasio correspondiente (K₂MOOEP)

3) Los datos de cantidades se refieren a la cantidad total de Mersolat® H95 en la preparación de reacción

4) Los datos de cantidades se refieren a la cantidad total de agua en la preparación de reacción

ES 2 374 056 T3

TABLA 2

Receptores de microgel a base de un sistema de emulsionantes de ácido resínico/ácido graso

Denominación del microgel	Estireno [partes en peso]	Butadieno [partes en peso]	TMPTMA [partes en peso]	HEMA [partes en peso]	Dresinate® 731* [partes en peso]	Edenor HTICT N* [partes en peso]	KOH [partes en peso]	Cantidad de agua total [partes en peso]
OBR 1435-4	91	-	1,5	7,5	4,0	1,0	0,6	230
OBR 1327 B	67	22,5	3	7,5	4,0	1,0	0,6	400
OBR 1330 I	81,4	11,5	4	3,0	4,0	1,0	0,6	400
* Datos de cantidades para el 100 % de material								
Dresinate®: ácido desproporcionado (Dresinate® 731 al 70 % de la empresa Abieta)								
Edenor® HTICT N: ácido graso desproporcionado de la empresa Oleo Chemicals (al 12 % en agua)								

Los productos OBR 1290-2, OBR 1290-4, OBR 1293-1, OBR 1291-1, OBR 1297-1, OBR 1294-1 y OBR 1438-1 (tabla 1)) se prepararon en un reactor de vidrio de 6 litros con agitador, mientras que los productos OBR 1361-B, OBR 1435-4, OBR 1327 B y OBR 1330 I (tabla 1) y tabla 2)) se prepararon en un autoclave de acero de 20 litros con agitador.

En la realización de la polimerización en emulsión en el reactor de vidrio se dispusieron en cada caso 3,93 kg de agua y se purgaron con una corriente de nitrógeno. En el modelo en agua se añadió una parte de la cantidad total de mersolato y se disolvió. En la preparación de OBR 1290-2 se añadieron 5,3 g de Mersolat® H95; en la de OBR 1291-1 13,7 g de Mersolat® H95; en la de OBR 1293-1, OBR 1297-1, OBR 1294-1, OBR 1361-B y OBR 1438-1 se añadieron 24,2 g de Mersolat® H95 y en la de OBR 1290-4 se añadieron 40,0 g de Mersolat® H95 en el agua y se disolvieron. A continuación se añadieron 1000 g de la mezcla de monómeros indicada en la tabla 1) con 0,08 g de 4-metoxifenol (Arcos Organics, número de artículo 126001000, al 99%) al recipiente de reacción. Tras calentamiento de la mezcla de reacción a 30-40°C se añadió una solución de premezcla acuosa al 4% recién preparada. Esta solución de premezcla estaba constituida por:

0,169 g de ácido etilendiaminotetraacético (Fluka, número de artículo 03620),

0,135 g de sulfato de hierro (II)-7H₂O (Riedel de Haen, número de artículo. 12354), (sin calcular el agua de cristalización) 0,347 g de Rongalit C, 2-hidrato de sulfoxilato de Na-formaldehído (Merck-Schuchardt, número de artículo 8.06455) (sin calcular el agua de cristalización) y

0,524 g de fosfato de trisodio-12H₂O (Acros, número de artículo 206520010) (sin calcular el agua de cristalización) dosificados.

Para la activación de la polimerización se preparó una solución de activador a partir de 0,56 g de hidroperóxido de p-mentano (Trigonox® NT 50 de Akzo-Degussa) en 50 g de agua y la cantidad restante de Mersolat® H95 (2,1 g).

La mitad de la solución de activación acuosa se añadió 5 min después de la adición de la solución de premezcla al recipiente de reacción. Con ello se inició la polimerización. Después de 2,5 horas de tiempo de reacción se aumentó la temperatura de reacción a 40-50°C. Después de otra hora se añadió la segunda mitad de la solución de activador acuosa. Al lograr una preparación de polimerización > 90% (habitualmente: 95%-100%) la polimerización se detiene con la adición de una solución acuosa de 2,35 g de dietilhidroxilamina (DEHA, Aldrich, número de artículo 03620).

La preparación de OBR 1361-B, OBR 1327 B y OBR 1330 I se llevó a cabo de modo análogo en un autoclave de 20 litros con agitador. En las preparaciones del autoclave se usan en cada caso 3,5 kg de la mezcla de monómero y una cantidad total de agua de 14 kg. La otra realización de la prueba se realizó de modo análogo a como se describe las pruebas realizadas en el reactor de vidrio.

Después de detener las reacciones de polimerización se eliminaron los monómeros no reaccionados y componentes volátiles mediante destilación con arrastre con vapor de agua del látex.

ES 2 374 056 T3

Los látices de las tablas 1) y 2) se filtraron y se añadió estabilizante tal como en el ejemplo 2 del documento US 6.399.706, se coagularon y se secaron.

Los genes se caracterizaron tanto en estado de látex mediante ultracentrifugación (UC) y mediante dispersión dinámica de la luz (DLS) con relación al diámetro de partícula y como sólido con relación a la solubilidad en tolueno (contenido en gel, índice de hinchamiento/IH) y mediante OSC (temperatura de transición vítrea/Tg y amplitud del grado de Tg).

Los datos característicos de los microgeles que se describen en la tabla 1) y 2) se resumen en la tabla 3).

TABLA 3

Datos característicos de microgeles (de las tablas 1) y 2))

Denominación del microgel	Datos de diámetro				Contenido de gel [% en peso]	Índice de hinchamiento	Tg [°C]	ΔTg [°C]
	d ₁₀ [nm]	d ₅₀ [nm]	d ₈₀ [nm]	d _{DLS} [nm]				
OBR 1290-2	154,9	195,8	240,2	-	99,9	5,9	112	6,4
OBR 1290-4	-	-	-	35	82,5	9,8	111	7,6
OBR 1293-1	27,5	39,2	47,2	-	99,9	8,2	124,5	12,2
OBR 1291-1	-	-	-	155	99,1	4,0	120	14,2
OBR 1297-1	-	-	-	171	100,0	6,5	112	6,0
OBR 1294-1	63,1	78,7	88,1	-	99,6	9,2	112	8,0
OBR 1361-B	-	-	-	137	95,6	5,1	-78	10,4
OBR 1435-4	-	-	-	48,3	93,1	9,4	103,5	9,8
OBR 1327 B	30,7	40,3	46,1	-	94,2	6,4	36	21,8
OBR 1330 I	35,1	47,6	53,3	-	91,2	11,3	62	20
OBR 1438-1	-	-	-	250	99,9	5,4	116	15,6

En la tabla 3) significan: d₁₀, d₅₀ y d₈₀: Los diámetros de partícula se determinaron al detener la reacción y con el látex sometido a destilación con arrastre de vapor mediante ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, "Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Latices mit der Ultrazentrifuge", Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere (1972) volumen 250, fascículo 8). Los látices tienen una distribución de tamaño de partícula característica que se describen por medio de los datos de diámetro d₁₀, d₅₀ y d₈₀.

Estos datos de diámetros significan que en cada caso el 10 % en peso (d₁₀), el 50 % en peso (d₅₀) y el 80 % en peso (d₈₀) de las partículas poseen un diámetro inferior al valor numérico indicado. El tamaño de partícula de los microgeles en el látex y en los productos sólidos aislados del látex tal como se usa en las composiciones según la invención, son prácticamente idénticos.

d_{DLS}: diámetro de partícula determinado en el látex se obtiene mediante dispersión dinámica de la luz (DLS). Para la determinación se usó un instrumento Zetasizer® Nano (número de modelo: Nano ZS) de Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, Inglaterra, Reino Unido. Por medio de la dispersión dinámica de la luz se obtiene un diámetro de partícula promedio.

Tg: Temperatura de transición vítrea

ΔTg: Amplitud del grado de Tg

ES 2 374 056 T3

Para la determinación de Tg y ΔTg se usó el aparato DSC-2 de Perkin-Elmer. En el primer ciclo de medición la muestra se enfría con nitrógeno líquido súbitamente a -130°C y se calienta con una velocidad de 20 K/min a 150°C . En el segundo ciclo de medición se enfría de nuevo a -130°C y se calienta a 20 K/min. Tg y ΔTg se determinan en el 2º ciclo de medición.

Los microgeles se caracterizan mediante la proporción no disuelta y mediante el grado de hinchamiento de la proporción no disuelta. La proporción no disuelta y el grado de hinchamiento se determinan en tolueno. A este respecto, se hinchan 250 mg de partículas poliméricas en 25 ml de tolueno 24 horas con agitación a 23°C . Tras centrifugación a 20.000 rpm se separa la fracción insoluble y se seca. El contenido en gel se calcula mediante el cociente de la masa del residuo secado a 70°C hasta peso constante y el pesado y se indica en porcentaje en peso.

IH: El índice de hinchamiento se define como peso en húmedo del microgel/peso en seco del microgel.

El índice de hinchamiento se calcula a partir del peso del microgel que contiene disolvente hinchable en tolueno a 23°C durante 24 horas ($MG_{\text{húmedo}}$) (tras centrifugación a 20.000 rpm) y el peso del microgel seco (MG_{seco}):

$$IH = \frac{MG_{\text{húmedo}}}{MG_{\text{seco}}}$$

El contenido de gel se calcula como la proporción porcentual de la proporción de microgel no soluble en tolueno (MG_{seco}) con relación a la pesada de microgel (250 mg):

$$\text{Contenido en gel [\%]} = 100 \times \frac{MG_{\text{seco}}}{250}$$

Ejemplo 2

Dispersiones de microgeles para la preparación de membranas poliméricas para pilas de combustible

Se dispersan microgeles que portan distintos grupos ácidos en una solución del 16% en peso de polibenzimidazol (PBI, producto de la empresa Sartorius AG) y el 84% en peso de dimetilacetamida (DMAc al 99%, de la empresa Aldrich) (tabla 4), solución de PBI (al 16%).

En la tabla 4) se indica la composición de la dispersión:

TABLA 4

Composición de la dispersión de microgel, PBI y disolvente

Material	% en peso	Receta en g
Solución de PBI (16 %)	33,33	200
DMAc	54,17	325
Microgel (OBR 1294-1, OBR 1297-1 u OBR 1290-4 según la tabla 5))	12,5	75
Suma	100	600

Para la preparación de los microgeles OBR 1294-1, OBR 1297-1 y 1290-4 indicados en las tablas 5) y 6) se usaron los eductos siguientes en las proporciones en peso siguientes. La preparación de microgeles se realiza tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

ES 2 374 056 T3

TABLA 5)

Recetas para la preparación de microgeles OBR 1294-1 y OBR 1297-1, OBR 1290-4

Microgel	Estireno	TMPTA	NaSS	NaVS	Na ₂ VP
OBR	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
1294-1	93,5	1,5	5	-	-
1297-1	88,5	1,5	-	-	10
1290-4	88,5	1,5	-	10	-

Explicación:

Estireno: (al 98 %) de KMF Labor HandelsGmbH,

TMPTMA: Trimetacrilato de trimetilolpropano (al 90 %) de Aldrich; número de producto: 24684-0,

NaSS) Estirenosulfonato de sodio (al 90 %) de Fluka; número de producto: 94904,

NaVS) Vinilsulfonato de sodio; en solución acuosa al 30 % de Fluka; número de producto: 95061,

Na₂VP: Sal de sodio del ácido vinilfosfónico H₂VP (al 95 %) de Fluka;

Número de producto: 95014. El Na₂VP se obtiene a partir de H₂VP mediante neutralización *in situ* con dos equivalentes de NaOH

Los datos característicos de los geles se resumen en la tabla 6).

TABLA 6

Propiedades de OBR 1294-1, OBR 1297-1 y OBR 1290-4

Microgel	Datos analíticos				
	T _g /°C	Contenido en gel / % en peso	QI	Amplitud ΔT _g /°C	Contenido de azufre o fósforo / %
OBR 1294-1	112	99,6	9,2	8,0	0,70 % de S
OBR 1297-1	112	100	6,5	6,0	0,24 % de P
OBR 1290-4	111	82,5	9,8	7,6	0,30 % de S

Explicación:

T_g = temperatura de transición vítrea

IH = índice de hinchamiento

Para la preparación de las dispersiones de microgel según la invención según la tabla 4) se dispusieron 200 g de la solución de PBI con un porcentaje en peso de 16 y se añadieron 75 g (correspondientes al 12,5% en peso según la tabla 4) de microgel con agitación por medio de un agitador de hélice. Se añade una parte de los 325 g de dimetilacetamida según la tabla 4), mientras que se precise la viscosidad del proceso de agitación con hélice.

A continuación se añade la cantidad restante de los 325 g de dimetilacetamida. La mezcla se deja reposar durante 24 h a temperatura ambiente y después se procesa adicionalmente con un homogeneizador de alta presión (tipo APV 1000 o APV 2000 de APV Deutschland GmbH (invensys)). La mezcla según la tabla 4) se alimenta a temperatura ambiente al homogeneizador y se añade a través del homogeneizador seis veces a de 90.000 a 100.000 kPa. Para fomentar la mezcla a través del homogeneizador son necesarios hasta 500 kPa. La temperatura de procesamiento se encuentra entre 40°C y 70°C.

ES 2 374 056 T3

Ejemplo 3

Preparación de una solución de membrana con microgel 1297-1

5 En 50 g de una dispersión de microgel 1297-1, PBI y dimetilacetamida según la tabla 4) se introducen 310 g de una solución PBI con un porcentaje en peso de 19,1 en DMAc con agitación. Con la adición de 55 g de dimetilacetamida (DMAc) se reduce el contenido sólido de PBI en la solución a un porcentaje en peso de 15. La solución se mezcla a temperatura ambiente durante 0,5 a 1 h por medio de un eje de agitación de media luna de PTFE. A continuación se desgasifica durante 1 h a temperatura ambiente y a 3 kPa. La tabla 7) contiene la composición de la solución de moldeo alternativa que se usa para la preparación de la membrana.

TABLA 7

Componentes de solución de moldeo para la preparación de membranas

Tipo de microgel	Cantidad de microgel - dispersión	Cantidad de PBI - solución en DMAc	Contenido sólido de PBI en DMAc - solución	Cantidad del DMAc añadido opcionalmente
1290-4	50 g	300 g	19,2 %	60 g
1297-1	50 g	310 g	19,1 %	55 g
1297-1	150 g	250 g	19,1 %	-
1297-1	150 g	150 g	19,1 %	-
1294-1	40 g	280 g	16,8 %	30 g
1294-1	65 g	220 g	16,8 %	6 g
1294-1	120 g	260 g	16,8 %	-
1294-1	140 g	160 g	16,8 %	-

La tabla 8) contiene las propiedades físicas de las soluciones de moldeo preparadas según el ejemplo 3 y la tabla 7):

TABLA 8

Propiedades físicas de las soluciones de moldeo

Tipo de microgel	Proporción de microgel*	Cantidad de PBI - solución en DMAc	Contenido sólido de PBI en DMAc - solución	Cantidad del DMAc añadido opcionalmente
1290-4	10 %	3300 mPas	15,0 %	300 µg
1297-1	10 %	5000 mPas	15,0 %	300 µg
1297-1	30 %	7900 mPas	14,0 %	300 µg
1297-1	50 %	6800 mPas	12,5 %	300 µg
1294-1	10 %	10400 mPas	14,5 %	340 µg
1294-1	20 %	13800 mPas	14,5 %	340 µg
1294-1	30 %	13400 mPas	14,0 %	340 µg
1294-1	50 %	10800 mPas	12,6 %	340 µg

*Contenido en microgel en % en peso con relación al contenido de polibenzimidazol en % según la tabla 8). Un contenido en microgel del 10 % corresponde a un contenido de PBI del 15,0 % a una proporción de masa del 1,5 % de microgel en la solución de moldeo

ES 2 374 056 T3

Ejemplo 4

Preparación de membranas poliméricas según la invención con partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos

Las soluciones de moldeo preparadas de forma correspondiente con el ejemplo 3 y la tabla 7) se aplican en una máquina estiradora técnica con espesores de capa de entre 300 y 340 μm sobre una lámina de poliéster y se secan a 65°C. La membrana se separa de la lámina portadora y a continuación se seca adicionalmente durante 4 h a 250°C. La membrana polimérica que no contiene ningún microgel como precursor de partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos se preparó como ejemplo comparativo según el mismo procedimiento.

Ejemplo 5

Mediciones del esfuerzo de tracción

Para evaluar la estabilidad mecánica de las membranas poliméricas se llevaron a cabo mediciones del esfuerzo de tracción. Muestras de membrana con una longitud de 10 cm y una anchura de 2 cm se fijaron en un aparato de medición Z 2.5 de la empresa Zwick GmbH & Co. y se sometieron a temperatura ambiente y a una velocidad de 5 mm/min a un ensayo de esfuerzo de tracción. Una membrana polimérica no dopada preparada según el ejemplo 4 (10% de OBR 1294-1*) tiene un módulo E de aproximadamente 4700 N/mm² y superior y se rompe en comparación con la membrana polimérica de PBI sin partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos a un esfuerzo de tracción de 125 N/mm² y una dilatación del 4 al 5%. Los resultados se resumen en la Tabla 9.

TABLA 9

Mediciones de esfuerzo de tracción en membranas poliméricas

	Esfuerzo de tracción máximo	Dilatación	Módulo E
PBU sin microgel	142 N/mm²	5 %	5500 N/mm²
OBR 1294-1* al 10 %	125 N/mm²	5 %	4700 N/mm²
OBR 1294-1* al 10 %	117 N/mm²	4 %	4700 N/mm²
OBR 1294-1* al 10 %	113 N/mm²	4 %	4700 N/mm²
OBR 1294-1* al 10 %	65 N/mm²	2 %	4000 N/mm²
*Contenido en microgel en % en peso con relación al contenido de polibenzimidazol en % según la tabla 8).			

Ejemplo 6

Dopado con ácido fosfórico

Para evaluar el poder de captación por el agente de dopado se disponen muestras de membrana de tamaño 11,8 cm x 13,5 cm en ácido fosfórico de un porcentaje en peso de 85 a 130°C durante 30 min y después de limpiar el ácido fosfórico adherido se determina el aumento de masa gravimétricamente de forma correspondiente a la fórmula siguiente (véase la tabla 10).

$$\text{(Masa dopada - Masa anterior) / Masa dopada} \times 100 = \text{Grado de dopado [\%]}$$

Ejemplo 7

Medición de la conductividad de protones

5 Para evaluar la conductividad de protones se cortan membranas poliméricas dopadas y no dopadas en trozos de 4,5 cm x 2 cm, se determina el espesor promedio mediante medición en al menos 3 puntos y se incorporan a una pila de medición. La pila de medición está constituida por 4 electrodos y la determinación de la resistencia se lleva a cabo a temperatura ambiente con exclusión de la humedad ambiental mediante espectroscopia de impedancia. En comparación con una membrana de PBI pura que no contiene partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos, las membranas poliméricas según la invención después del dopado presentan una conductividad σ de 2,5 S/m a temperatura ambiente. Las membranas poliméricas con distintos contenidos de partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos presentan en el estado no dopado sólo una conductividad de protones muy reducida.

15

TABLA 10

Medición de la conductividad con membranas dopadas con ácido fosfórico

20

25

30

35

40

45

Membrana polimérica	Grado de dopado con H ₃ PO ₄	σ (temperatura ambiente)
PBI puro	81 % en peso	3,2 S/m
PBI puro	sin dopar (0 % en peso)	$< 10^{-5}$ S/m
OGR 1290-4* al 10 %	87 % en peso	4,0 S/m
OBR 1297-1* al 10 %	86 % en peso	4,4 S/m
OBR 1297-1* al 10 %	sin dopar (0 % en peso)	4×10^{-4} S/m
OBR 1297-1* al 30 %	86 % en peso	3,5 S/m
OBR 1297-1* al 30 %	sin dopar (0 % en peso)	3×10^{-4} S/m
OBR 1297-1* al 50 %	89 % en peso	3,6 S/m
OBR 1297-1* al 50 %	sin dopar (0 % en peso)	2×10^{-4} S/m
OBR 1294-1* al 10 %	82 % en peso	3,7 S/m
OBR 1294-1* al 20 %	84 % en peso	3,9 S/m
OBR 1294-1* al 30 %	79 % en peso	3,1 S/m
OBR 1294-1* al 50 %	78 % en peso	2,6 S/m
*Contenido en microgel en % en peso con relación al contenido de PBI en % según la tabla 8).		

50 Ejemplo 8

Medición de las propiedades dinámico-mecánicas

55 Los análisis dinámico-mecánico (DMA) en membranas no dopadas se llevaron a cabo con una DMA 242 C de la empresa Netsch Gerätebau. Las mediciones se realizaron en modo tracción con los parámetros de medición siguientes: Intervalo de temperatura -50 a 480°C, velocidad de calentamiento 3 K/min, frecuencia 1 Hz, factor de proporcionalidad 1,1, fuerza dinámica máxima: 7,1 N, fuerza previa estática adicional: 0 N, amplitud: 40 μ m. Para la determinación de la temperatura de transición vítrea se consultan los máximos de las curvas $\tan \delta$. La tabla 11) y la figura 1 expresan los resultados de las mediciones.

60

Como precursor para la generación de partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos en el polímero PBI se usa el microgel OBR-1297-1.

65 Para PBI puro que no contiene partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos, puede determinarse una temperatura de transición vítrea de 420°C. A esta temperatura el volumen libre dentro del polímero alcanza una extensión que posibilita una movilidad de grandes partes de la cadena polimérica y las propiedades de material del polímero pueden pasar de estado vítreo duro a estado gomoso. La presencia de partículas poliméricas que contienen grupos

ionógenos en proporciones en peso de 10 y 30 por ciento en peso en la matriz PBI provoca una disminución de la temperatura de transición vítrea a 340 o a 295°C por medio del efecto plastificante de las partículas poliméricas. Por el contrario, una proporción de más del 50 por ciento en peso de partículas poliméricas no provoca ninguna reducción adicional de temperatura de transición vítrea para el polímero de matriz PBI, siendo visible, no obstante, en el caso de un porcentaje en peso de 50 una transición vítrea destacada del material de partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos a una temperatura de 89°C. Este fenómeno puede indicar, por el contrario, que a una proporción superior al 50 por ciento en peso se sobrepase el límite de percolación de las partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos y que se haya formado una fase coherente de partículas poliméricas en contacto entre sí, mientras que en una proporción inferior al 50 por ciento en peso (en particular inferior al 40% en peso) de partículas poliméricas que contiene grupos ionógenos las últimas están presentes embebidas en la matriz de PBI aisladas unas de otras.

TABLA 11

Mediciones de DMA en membranas poliméricas según la invención

Membrana polimérica	Partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos Tg[°C]	Matriz de PBI Tg[°C]
PBI solo	---	420 °C
OBR 1297-1* al 10 %	---	340 °C
OBR 1297-1* al 30 %	---	295 °C
OBR 1297-1* al 30 %	89 °C	295 °C
*Contenido en microgel en % en peso con relación al contenido de polibenzimidazol en % según la tabla 8).		

Ejemplo 9

Fabricación de una pila de combustible

Las membranas preparadas según el ejemplo 4 se cortan en trozos cuadrados de 104 cm² de tamaño y se combinan con electrodos ELAT obtenidos en el mercado con una carga de Pt de 2,0 mg/cm² y una superficie de 50 cm² de la empresa E-TEK que se impregna en cada caso con 0,68 g de ácido fosfórico. El sándwich de electrodos de membrana se comprimen previamente entre placas planoparalelas durante 4 h a 160°C y 5000 kPa como unidades de electrodos de membrana. Las unidades de electrodos de membrana obtenidas de este modo se introducen en una disposición habitual en la pila de combustible de ensayo de la empresa Fuel Cell Technologies, Inc. y se cierran con una presión de compresión de 1500 kPa.

Ejemplo 10

Determinación del parámetro de conductividad de las pilas de combustible

Las pilas según el ejemplo 9 se conectan en un estado de ensayo de pilas de combustible habitual FCATS Advanced Screener de la empresa Hydrogenics Inc. y se añaden en el estado de operación a 160°C y 300 kPa (absoluta). La tabla 12) resume los parámetros de conductividad que se lograron con gases secos.

ES 2 374 056 T3

TABLA 12

Parámetros de rendimiento

	P a 0,6 V [W/cm ²]/(U ₀ [V] a 160 °C, 300 kPa)	Flujo gaseoso de H ₂ /aire sml/min	Permeación H ₂ en aire/nitrógeno
PBI puro	0,28 W/cm ² (0,79 V)	914/2900	3000/3000 ppm
OBR 1294-1 al 10 %	0,24 W/cm ² (0,98 V)	783/2486	0/0 ppm
OBR 1294-1 al 20 %	0,31 W/cm ² (1,02 V)	783/2486	0/0 ppm
	0,30 W/cm ² (1,03 V)	914/2900	
OBR 1294-1 al 30 %	0,34 W/cm ² (1,01 V)	914/2900	0/0 ppm
OBR 1294-1 al 50 %	0,29 W/cm ² (1,00 V)	783/2486	10/3000 ppm
OBR 1290-1 al 10 %	0,36 W/cm ² (1,05 V)	1044/3314	0/0 ppm
Explicación:			
P a 0,6 V: Potencia a una tensión de 0,6 voltios			
U₀ : Tensión de reposo sin captación de corriente			

Ejemplo 11

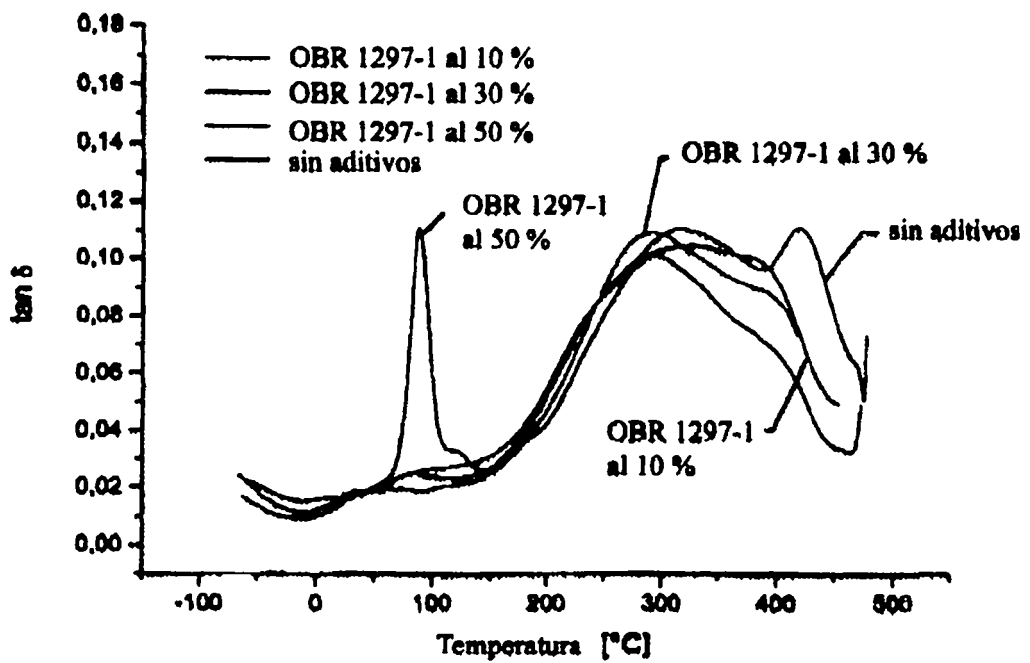
Determinación de la estabilidad a largo plazo de las pilas de combustible

La pila según el ejemplo 9 con una membrana electrolítica polimérica con partículas poliméricas a base de OBR 1290-4 (10% con relación a la matriz de PBI) se conecta en un estado de ensayo de pilas de combustible habitual a un FCATS Advanced Screener de la empresa Hydrogenics Inc. y se carga a 160°C y 300 kPa absolutos. La figura 2 representa el desarrollo de la tensión en función del tiempo a un punto de operación de 0,5 A/cm² y resume los parámetros de conducción que se lograron con gases secos. Se usan gases secos con un flujo de gas de 261 sml/min para hidrógeno y un flujo de gas de 829 sml/min para aire. Mediante una duración de la operación de 1100 h una unidad de electrodo de membrana a base de microgel OBR 1290-4 muestra una caída de la tensión de 48 μV/h. Una unidad de electrodos de membrana a base de PBI puro, cuya membrana electrolítica polimérica no contenga partículas poliméricas que contienen grupos ionógenos, muestra al comienzo de la operación sin corriente una tensión en reposo de 0,8 V y no es adecuada para la operación a largo plazo.

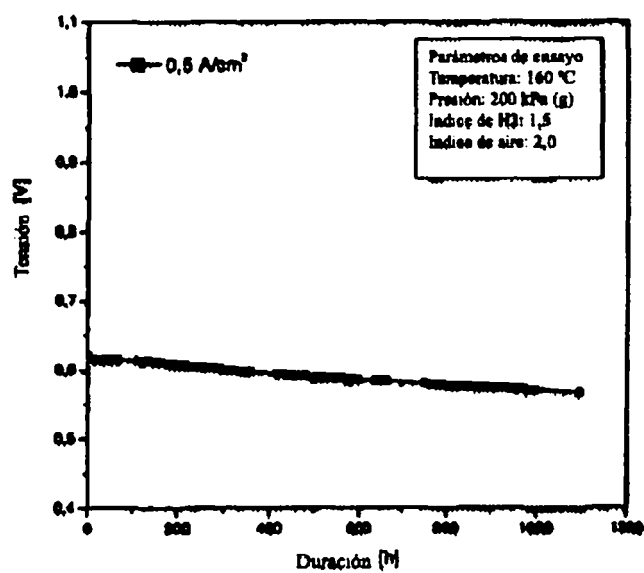
REIVINDICACIONES

- 5 1. Membrana electrolítica polimérica para pilas de combustible de alta temperatura en un intervalo de temperatura de hasta aproximadamente 200°C que comprenden una matriz polimérica de al menos un polímero básico y uno o varios agentes de dopado, en la que las partículas que comprenden grupos ionógenos con un diámetro de partícula promedio en el intervalo de nanómetros están embebidas en la matriz polimérica y las partículas que contienen grupos ionógenos están distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica en una concentración inferior al 50% con relación a la masa de la matriz polimérica.
- 10 2. Membrana electrolítica polimérica según la reivindicación 1, en la que las partículas que contienen grupos ionógenos están compuestas principalmente por uno o varios polímero(s) y/o oligómero(s) orgánico(s).
- 15 3. Membrana electrolítica polimérica según una de las reivindicación 1 a 2, en la que las partículas que contienen grupos ionógenos están compuestas principalmente por un polímero u oligómero de tipo caucho o un polímero u oligómero que no es de tipo caucho, preferentemente un polímero u oligómero termoplástico.
- 20 4. Membrana electrolítica polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que las partículas que contienen grupos ionógenos presentan en la superficie o en la totalidad de la partícula grupos ionógenos, preferentemente grupos ácidos unidos covalentemente.
- 25 5. Membrana electrolítica polimérica según la reivindicación 4, en la que los grupos ácidos son grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico y/o ácido fosfórico.
- 30 6. Membrana electrolítica polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que las partículas que contienen grupos ionógenos son polímeros y/u oligómeros orgánicos que están preparadas a partir de al menos poliestireno y ácido vinilsulfónico.
- 35 7. Membrana electrolítica polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que las partículas que contienen grupos ionógenos presentan un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 5 nm a 500 nm.
- 40 8. Membrana electrolítica polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que las partículas que contienen grupos ionógenos están preparadas mediante polimerización en emulsión.
- 45 9. Membrana electrolítica polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el o los polímero(s) básico(s) está(n) seleccionados del grupo que comprende polibencimidazol, polipiridina, polipirimidina, poliimidazol, polibenzotiazol, polibenzoxazol, polioxadiazol, poliquinoxalina, politiadiazol, poli(tetrazapireno) o una combinación de dos o más de los mismos.
- 50 10. Membrana electrolítica polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el agente de dopado está seleccionado del grupo que comprende ácido fosfórico, derivados de ácido fosfórico, ácido fosfónico, derivados de ácido fosfónico, ácido sulfúrico, derivados de ácido sulfúrico, ácido sulfónico, derivados de ácido sulfónico o una combinación de dos o más de los mismos y/o es el producto de reacción de un ácido inorgánico al menos dibásico con un compuesto orgánico y en la que el producto de reacción presenta un grupo ácido que no ha reaccionado.
- 55 11. Membrana electrolítica polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 10 que está esencialmente exenta de agua.
- 60 12. Membrana electrolítica polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 11 que presenta una conductividad de al menos 2,5 S/m a una temperatura de 25°C.
- 65 13. Procedimiento para la preparación de una membrana electrolítica polimérica para pilas de combustible de alta temperatura en un intervalo de temperatura de hasta aproximadamente 200°C según una de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende las etapas: (a) preparar una solución de moldeo de membrana que comprende al menos un disolvente, al menos un polímero básico que forma una matriz y partículas que contienen grupos ionógenos, (b) verter la solución de moldeo de membrana en un molde de membrana y (c) eliminar el disolvente, y en otra etapa (d) cargar la membrana con al menos un agente de dopado.
- 60 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el disolvente está seleccionado del grupo que comprende N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMAc) y mezclas discretionales de los mismos.
- 65 15. Uso de la membrana electrolítica polimérica definida en una de las reivindicaciones 1 a 12 o de la membrana electrolítica polimérica que puede obtenerse según el procedimiento de una de las reivindicaciones 13 a 14 en pilas de combustible de alta temperatura en un intervalo de temperatura de hasta 200°C.

Figura 1



Mediciones de DMA



Estabilidad a largo plazo de una membrana polimérica a base del microgel OBR 1290-4 en la unidad de electrodos de membrana de una pila de combustible