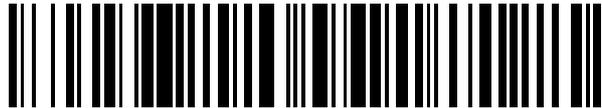


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 841**

21 Número de solicitud: 201231812

51 Int. Cl.:

C09K 19/34 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/62 (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.11.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.05.2014

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA (100.0%)
 C/ Pedro Cerbuna 12 - Edif. Interfacultades
 50009 Zaragoza ES**

72 Inventor/es:

**LEMUS GODOY, Francisco Javier;
 EGUIZÁBAL ALGUACIL, Adela y
 PINA IRITIA, María Pilar**

74 Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

54 Título: **Membranas reforzadas basadas en líquidos iónicos poliméricos para su aplicación en procesos de transporte de iones y métodos de fabricación de dichas membranas**

57 Resumen:

Membranas reforzadas basadas en líquidos iónicos poliméricos para su aplicación en procesos de transporte de iones y métodos de fabricación de dichas membranas.

La presente invención hace referencia a membranas con capacidad de transporte de iones. Más concretamente, la invención se refiere a membranas poliméricas reforzadas con alta capacidad de transporte iónico, especialmente fabricadas para su uso en tecnologías de membranas de intercambio de protones (conocidas como PEM's), que comprenden polímeros de líquido iónico formados a partir de, al menos, una sal de líquido iónico monomérico. El refuerzo de dichas membranas se consigue mediante estructuras porosas de naturaleza inorgánica o polimérica, mediante co-polimerización con un agente reticulante ("cross-linker") o mediante combinación de ambas estrategias. En este último caso, la mezcla de la sal de líquido iónico y agente reticulante se encuentra dispuesta en los poros de la matriz de la estructura de refuerzo, produciéndose la copolimerización ultravioleta in situ.

ES 2 462 841 A1

DESCRIPCIÓN

MEMBRANAS REFORZADAS BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS POLIMÉRICOS PARA SU APLICACIÓN EN PROCESOS DE TRANSPORTE DE IONES Y MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE DICHAS MEMBRANAS

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a membranas con capacidad de transporte de iones. Más concretamente, la invención se refiere a membranas poliméricas reforzadas que incorporan líquidos iónicos con alta capacidad de transporte iónico, en particular de protones, fabricadas para su uso en tecnologías de membranas de electrolito polimérico (conocidas como PEM's).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Los líquidos iónicos son sales iónicas orgánicas con punto de fusión por debajo de 100°C, y que poseen numerosas aplicaciones técnicas, como consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Existen, en el estado de la técnica, numerosos ejemplos donde se aprovecha la excelente capacidad de los líquidos iónicos como solventes para el transporte selectivo de especies en fase gaseosa o líquida. En la mayoría de los casos, se inmoviliza o se encapsula el líquido iónico en matrices de soporte porosas, ya sean de naturaleza orgánica o inorgánica. Este tipo de membranas de líquidos iónicos soportados en matrices se denotan con las siglas "SILM" del inglés "Supported Ionic Liquid Membranes". El empleo de líquidos iónicos y de membranas basadas en los mismos ha experimentado un crecimiento notable en diversas áreas como: el sector energético, tanto en generación (pilas y celdas solares) como en acumulación (baterías y supercapacitores), el sector ambiental (para la captura de CO₂, en el reprocesamiento de combustible nuclear o en el tratamiento de efluentes líquidos), el sector químico (como catalizadores homogéneos, "green solvents" para procesos industriales), el sector tecnológico-industrial (membranas para tratamiento de aguas, purificación de gas natural, separación de gases, separación de catalizadores homogéneos), el sector biomédico (membranas biocidas, de electrodiálisis o liberación controlada de fármacos), o el sector farmacéutico (membranas para extracción selectiva de componentes específicos de las plantas para usos farmacéuticos, nutricionales y cosméticos).

35 Las aplicaciones anteriores de los líquidos iónicos son también compartidas por sus formas poliméricas derivadas, ya que sus propiedades de transporte de iones no se ven afectadas

significativamente frente a las formas no poliméricas. En el estado actual de la técnica ya se ha reportado la preparación de membranas densas mediante polimerización de líquidos iónicos vía radicales libres, ya sea asistida por temperatura, o mediante curado ultravioleta (UV); pero no se han descrito estrategias de refuerzo para mejorar propiedades mecánicas y durabilidad. En particular, para su uso en PEMs, uno de los campos preferentes de aplicación de esta invención, se exige la operación a elevada temperatura (superior a 100°C) para aumentar la velocidad de las etapas de transferencia de materia y de cinética química; al mismo tiempo que se asegura estabilidad térmica y mecánica. Los polímeros perfluorados comercializados para transporte de protones, tales como el Nafion®, tienen excelente conductividad y buenas propiedades mecánicas, pero su operación está limitada a temperaturas inferiores a 100°C para asegurar la presencia de agua. Otras familias de membranas basadas en polímeros aromáticos, son capaces de transportar iones cuando son dopadas con ácidos fuertes, tienen alta estabilidad mecánica y pueden trabajar a elevadas temperaturas, pero su capacidad de transporte de iones no es considerablemente alta. Los polímeros basados en sales de imidazolio presentan buenas propiedades de transporte y estabilidad térmica, pero su resistencia mecánica es pobre; y es aquí donde se centra la presente invención.

Otro problema a resolver dentro del campo perteneciente a las membranas poliméricas transportadoras de iones es el de costes, tanto de materiales de partida y equipamiento necesario, como energéticos asociados a la síntesis de reactivos y a la obtención de la membrana polimérica propiamente dicha.

Es por ello que se plantea, en el campo técnico de la invención, la necesidad de desarrollar membranas transportadoras de iones que posean, al mismo tiempo, una elevada velocidad de transporte iónico y una alta estabilidad térmica y mecánica, a través de técnicas de fabricación que impliquen bajos costes de producción y tiempos de síntesis reducidos.

La presente invención está orientada a satisfacer dichas necesidades.

30

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA INVENCION

Tal y como se ha descrito en párrafos precedentes, un objeto de la presente invención se refiere a membranas reforzadas transportadoras de iones basadas en polímeros de líquidos iónicos, y más concretamente que comprenden:

35

- un polímero de líquido iónico formado a partir de, al menos, una sal de líquido iónico monomérico cuyo catión es del tipo: amonio ($[\text{NH}_4]^+$), alquilamonio ($[\text{NR}_4]^+$), N-alquilimidazolio ($[\text{R-C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^+$), N-alquilbencimidazolio ($[\text{R-C}_7\text{H}_6\text{N}_2]^+$), N-alquilpiridinio ($[\text{R-C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$), N-alquilpirrolidinio ($[\text{R-C}_4\text{H}_9\text{N}]^+$) y/o alquilfosfonio ($[\text{PR}_4]^+$); y cuyo anión es del tipo: alquilsulfito ($[\text{RSO}_3]^-$), alquilfosfito ($[\text{RPO}_3]^{2-}$), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), yoduro (I^-), trifluoruro de carbono ($[\text{CF}_3]^-$), hexafluoruro de fósforo ($[\text{PF}_6]^-$), tetrafluoruro de boro ($[\text{BF}_4]^-$), tetrafenilo de boro ($[\text{BPh}_4]^-$), trietiltrifluoruro de fósforo $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PF}_3]^-$, trifluorometilsulfonil-metilsulfonamina ($[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$), dicianamida $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, trifluoroacetato ($[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$), metilsulfato ($[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$) y/o sus alquil- y aril- derivados.

10

Las propiedades de refuerzo atribuidas a las membranas transportadoras de iones basadas en polímeros de líquidos iónicos de la presente invención se consiguen mediante una de las siguientes vías:

- a) la presencia de un copolímero tipo agente reticulante (o, en inglés, "cross-linker");
- 15 b) la presencia de una estructura porosa de refuerzo de naturaleza inorgánica o polimérica en la que se ha introducido el líquido iónico, mediante técnicas que utilizan vacío y alta temperatura, y posteriormente ha sido polimerizado in situ mediante radiación ultravioleta en presencia de un fotoiniciador;
- c) la combinación de a) y b).

20

Las membranas de la invención constituyen, así, medios eficaces para el transporte de iones, dado que tanto los líquidos iónicos, como los agentes reticulantes en las que están basadas presentan buenas propiedades para realizar dicho transporte; que además se pueden incrementar con el uso de estructuras de refuerzo que posean también capacidad 25 intercambiadora de iones. Dichas estructuras de refuerzo permiten, asimismo, ampliar el intervalo de temperaturas de trabajo, asegurando un régimen estable de operación al actuar como soporte mecánico donde el líquido iónico embebido se ha polimerizado o copolimerizado.

30 En una realización preferente de la invención, el polímero de líquido iónico se encuentra dispuesto en los poros de la matriz de la estructura de refuerzo, mediante la polimerización o co-polimerización ultravioleta de la sal de líquido iónico en dicha estructura de refuerzo, en presencia de un fotoiniciador y en presencia de un agente reticulante, preferentemente de tipo divinilalquilo y donde, más preferentemente, el agente reticulante posee capacidad de 35 intercambio de protones y comprende uno o más grupos funcionales del tipo sulfona y/o fosfonato.

Mediante las membranas de la presente invención, se obtienen no sólo una elevada velocidad de transporte iónico y una alta estabilidad térmica y mecánica, sino que se proporcionan también ventajas desde el punto de vista económico, tecnológico y medioambiental. En particular, las membranas basadas en líquidos iónicos polimerizados in situ sobre una matriz de refuerzo preexistente permiten reducir las cargas de transportador iónico por unidad de área de membrana y, con ello, los costes asociados. Por otra parte, la ruta de polimerización in situ mediante radiación ultravioleta permite reducir los tiempos de polimerización de horas a minutos y procesarlas en ausencia de solventes orgánicos y a temperatura ambiente, lo que redundará en la sostenibilidad del proceso de fabricación.

10

En otra realización preferente de las membranas de la invención, el líquido iónico monomérico es prótico y comprende grupos del tipo vinilo y/o alilo en el catión o en el anión, y más preferentemente es un líquido iónico que comprende cationes opcionalmente sustituidos de fosonio o imidazolio y/o cationes de amonio cuaternario sustituidos. En dicha realización, los aniones pueden ser sustituidos con radicales del tipo (C1-C4)alquil (-R), sulfo(C1-C4)alquil (S-R), hidroxil(C1-C4)alquil (R-OH), bis(trifluorometilsulfonyl)imida (R-N(CF₃SO₂)₂), (C1-C8)alquil-fosfonato (R'-PO(OR)₂) o (C1-C8)alquilsulfonato (R'-SO₂OR).

15

En una realización adicional de la presente invención, el líquido iónico prótico se selecciona entre: 1-H-3-metilimidazolio bis(trifluorometano-sulfonyl)imida, N,N-dimetil-N-(2-hidroxietil)amonio bis(trifluorometano-sulfonyl)imida, H-3-metilimidazolio-metanosulfonato y/o 1-etil-3-metil-imidazolio etilfosfonato.

20

Por su parte, la matriz porosa de la estructura de refuerzo puede ser de naturaleza inorgánica, comprendiendo alúmina, sílice, titanía y/o circonía y, preferentemente, comprendiendo alúmina anodizada con poro recto de tamaño submicrométrico.

25

En otra realización preferente de la presente invención, la matriz porosa de la estructura de refuerzo es de naturaleza polimérica y comprende poliamida, poliimida, polietileno, policarbonato, polimetilmetacrilato, polifluoruro de vinilideno, politetrafluoroetileno y/o poliéter éter cetona. Preferentemente, dicha matriz está fabricada a partir de ionómeros seleccionados entre polibencimidazol, poliimida sulfonada, poliestireno sulfonado, poli(arileno éter sulfona) sulfonada, polisulfona sulfofenilada, poliéter cetona sulfonada, poliéter éter cetona sulfonada, polibencimidazol sulfopropilado, poli(arileno) sulfonada, poliariloxifosfaceno, oligómeros de óxido de etileno con terminación de imidazol y/o polímeros perfluorosulfonados.

30

35

En una realización adicional de la invención, la matriz porosa de la estructura de refuerzo comprende polibencimidazol. Dicha estructura porosa (tamaño de poro, tortuosidad, conectividad y porosidad) está directamente relacionada con el método de preparación, ya sea por el método de la fase inversa, por extracción de un agente porogéno o por la técnica de microtransferencia a partir de molde (“microtransfer moulding”). Con esta última técnica se consiguen membranas de refuerzo de naturaleza polimérica con poros rectos comprendidos preferencialmente entre 2 y 50 micras. La técnica se basa en el desarrollo de replicas de microestructuras poliméricas (sobre sustratos planos o no), mediante el uso de un patrón en relieve sobre un molde flexible (común a todas las técnicas litográficas blandas). Por lo general, un molde patrón de PDMS (polidimetisiloxano) colocado sobre un sustrato plano se llena con el precursor del pre-polímero del que se obtiene la membrana soporte microestructurada. El material precursor se cura, desprendiéndose fácilmente del molde.

De forma alternativa, en otras realizaciones de las membranas de la invención, la matriz porosa de la estructura de refuerzo comprende polibencimidazol, y su estructura porosa ha sido obtenida mediante el método de la fase inversa. Este procedimiento consiste en la separación de una disolución homogénea que contiene el precursor polimérico el solvente y el no solvente en dos fases: una fase rica en polímero y otra empobrecida en el mismo. La inversión de fases se consigue con la inmersión de la disolución polimérica de partida en un disolvente bajo unas condiciones donde el polímero no es soluble, de forma que el polímero coagula atrapando al primer solvente a partir del cual se generan los poros.

En función de la aplicación específica de las membranas de la invención, éstas pueden comprender estructuras de refuerzo, con porosidad comprendida de entre el 30% y el 60% y/o entre el 60 y el 85%. Preferentemente, las matrices poseen un tamaño de poro comprendido entre 2 micras y 50 micras, pudiendo ser también de tamaño submicrométrico, comprendido entre 100 nm y 400 nm.

Otro objeto de la invención se refiere a un método de fabricación de las membranas transportadoras de iones según las realizaciones descritas en el presente documento. Preferentemente, dicho método comprende la infiltración de una mezcla de, al menos, un líquido iónico monomérico y un fotoiniciador sobre una matriz de refuerzo ya sea de naturaleza inorgánica o polimérica; y la polimerización o co-polimerización ultravioleta de dicha mezcla *in situ*, es decir, una vez embebida en la estructura porosa.

Más preferentemente, la proporción del fotoiniciador en la mezcla es de, sustancialmente, un 1% en peso.

5 Opcionalmente, la mezcla puede comprender también la presencia de un agente reticulante donde, preferentemente, la proporción de dicho agente reticulante está comprendida entre 1 y 10% en peso.

10 En realizaciones preferentes del método de la invención, la mezcla que contiene el líquido iónico monomérico, el fotoiniciador y, opcionalmente, el agente reticulante (en caso de utilizarse) es filtrada a través de la matriz porosa de refuerzo.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método, según las realizaciones descritas en el presente documento, para la fabricación de membranas transportadoras de protones a temperaturas superiores a 100°C.

15 Otro aspecto de la invención se refiere al uso de membranas según cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento.

20 Como resumen, y según lo descrito en el apartado correspondiente a los antecedentes de la invención, las membranas propuestas en esta solicitud garantizan elevadas velocidades de transferencia de iones al posibilitar la operación estable a temperaturas superiores a 100°C. Por otra parte, la polimerización ultravioleta permite reducir los consumos energéticos con respecto a la polimerización asistida por temperatura ya que el mecanismo de activación es directo e *in situ*, y se necesitan cortos tiempos de radiación ultravioleta de larga longitud de onda (UVA) para inducir la polimerización. Además, la radiación ultravioleta se puede obtener de fuentes renovables, por ejemplo, mediante lámparas ultravioleta solares, lo que facilitaría la fabricación a gran escala de las membranas aquí descritas. Más específicamente, en particular para las membranas basadas en líquidos iónicos polimerizados *in situ* sobre una matriz de refuerzo, se reducen notablemente las cargas de 30 transportador iónico por unidad de área de membrana y con ello los costes asociados.

Adicionalmente a las ya planteadas, otras características y ventajas de la invención se desprenderán de la descripción que sigue, así como de las figuras que acompañan al presente documento.

35

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra un esquema de la preparación de las membranas intercambiadoras de iones de la invención, en una realización preferente que comprende una matriz porosa de refuerzo de polibencimidazol, cuya estructura porosa se ha preparado mediante síntesis química en presencia de un porogéno.

La Figura 2 muestra un esquema de la preparación de las membranas intercambiadoras de iones de la invención, en una realización preferente que comprende una matriz porosa de refuerzo de polibencimidazol (PBI), cuya estructura se ha preparado mediante el método de la fase inversa.

La Figura 3 muestra una realización donde la matriz porosa de refuerzo de la membrana comprende polibencimidazol y posee una estructura de poro recto, preparada mediante la técnica de microtransferencia a partir de molde ("microtransfer moulding").

La Figura 4 muestra una realización preferente del método de la invención, donde la mezcla un líquido iónico monomérico (IL), un fotoiniciador y un agente reticulante se somete a tratamiento de copolimerización inducida por radiación UV para la obtención de una membrana densa transportadora de iones.

La Figura 5 muestra una realización preferente del método de fabricación de membranas reforzadas transportadoras de iones donde el líquido iónico monomérico una vez embebido en la matriz porosa de PBI, es polimerizado in situ mediante curado UV tras la adición del fotoiniciador.

La Figura 6 muestra una realización preferente del método de fabricación de las membranas objeto de la invención, donde se aumentan las propiedades de durabilidad mediante la deposición de una capa fina de PBI sobre ambas caras de dichas membranas.

La Figura 7 muestra las propiedades de transporte de protones en función de la temperatura para membranas densas preparadas por copolimerización UV del líquido iónico 1-H-3-vinilimidazolio bis((trifluorometil)sulfonil)imida, divinilbenceno como agente reticulante y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona como fotoiniciador, en función del porcentaje de agente reticulante en la mezcla.

La Figura 8 compara las propiedades de transporte de protones en función de la temperatura de una membrana densa preparada por polimerización UV del líquido iónico 1-H-3-vinilimidazolio bis((trifluorometil)sulfonil)imida y una membrana preparada por polimerización UV in situ de 1-H-3-vinilimidazolio bis((trifluorometil)sulfonil)imida en una matriz porosa de refuerzo de PBI.

La Figura 9 muestra los termogramas de membranas densas preparadas por copolimerización UV del líquido iónico 1-H-3-vinilimidazolio bis((trifluorometil)sulfonil)imida, divinilbenceno como agente reticulante y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona como fotoiniciador, en función del porcentaje de agente reticulante en la mezcla.

La Figura 10 presenta las propiedades de transporte de protones (conductividad protónica) en función de la temperatura de una membrana preparada por polimerización UV in situ de 1-H-3-vinilimidazolio bis((trifluorometil)sulfonil)imida en una matriz porosa de alúmina anodizada Anodisc® con 35% de porosidad y 100 - 200 nm de tamaño de poro recto.

La Figura 11 muestra las propiedades de transporte de protones (conductividad protónica) a temperatura constante de 200°C en función del tiempo de operación para una membrana preparada por co-polimerización UV in situ de 1-H-3-vinilimidazolio bis((trifluorometil)sulfonil)imida y divinilbenceno al 1% de concentración en peso como agente reticulante sobre una matriz porosa de refuerzo de PBI.

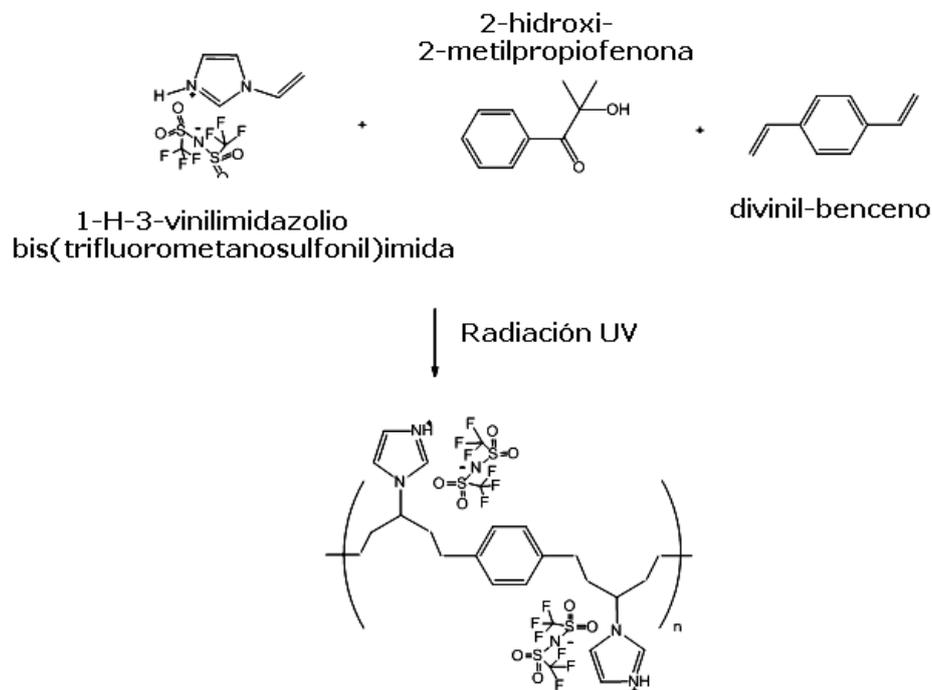
La Figura 12 muestra las propiedades de transporte de protones (conductividad protónica) a temperatura constante de 200°C en función del tiempo de operación para una membrana densa preparada por copolimerización UV del líquido iónico 1-H-3-vinilimidazolio bis((trifluorometil)sulfonil)imida y divinilbenceno al 1% de concentración en peso como agente reticulante.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Según lo descrito en apartados anteriores, la presente invención se refiere a membranas basadas en polímeros de líquidos iónicos reforzadas ya sea mediante estructuras porosas, mediante copolimerización con un agente reticulante ("cross-linker") o mediante combinación de ambas estrategias. Más concretamente, las membranas transportadoras de iones de la invención comprenden una sal de líquido iónico, donde dicha sal está preferentemente formada por un catión del tipo amonio ($[\text{NH}_4]^+$), alquilamonio ($[\text{NR}_4]^+$), N-alquilimidazolio ($[\text{R}$ -

$C_3H_4N_2^+$), N-alquilbencimidazolio ($[R-C_7H_6N_2]^+$), N-alquilpiridinio ($[R-C_5H_5N]^+$), N-alquilpirrolidinio ($[R-C_4H_9N]^+$) y/o alquilfosfonio ($[PR_4]^+$); y por un anión del tipo: alquilsulfito ($[RSO_3^-]$), alquilfosfito ($[RPO_3]^{2-}$), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), ioduro (I^-), trifluoruro de carbono ($[CF_3]^-$), hexafluoruro de fósforo ($[PF_6]^-$), tetrafluoruro de boro ($[BF_4]^-$), tetrafenilo de boro ($[BPh_4]^-$), trietiltrifluoruro de fósforo ($[(C_2H_5)_3PF_3]^-$), trifluorometilsulfonil-metilsulfonamina ($[N(CF_3SO_2)_2]^-$), dicianamida $[N(CN)_2]^-$, trifluoroacetato ($[CF_3CO_2]^-$), metilsulfato ($[CH_3SO_4]^-$) y/o sus alquil- y aril- derivados.

Asimismo, en una realización preferente de la presente invención, se lleva a cabo la polimerización ultravioleta (UV) in situ de, al menos, una sal de líquido iónico monomérico, seleccionada de entre las sales descritas en el párrafo precedente, embebida en una estructura de refuerzo realizándose dicha polimerización UV en presencia de un fotoiniciador, tal como: 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona; 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona; dietoxiacetofenona; 2-metil-1(metiltiofenil)-2-(4-morfolinil)-1-propanona; óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoíl)fenilfosfina; óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoíl)-2,4,4-trimetilpentilfosfina; óxido de 2,4,6-trimetilbencildifenil fosfina; óxido de 2,4,6-trimetilbenzoíl difenilfosfina. Opcionalmente, se puede emplear también un agente reticulante (o "cross-linker") de tipo preferentemente divinil-alquilo. En las realizaciones de la invención destinadas a obtener membranas de intercambio de protones (o "PEM"), el líquido iónico utilizado es preferentemente prótico y contiene grupos del tipo vinilo o alilo, en el catión o en el anión. Un ejemplo de las estructuras poliméricas densas reforzadas, para una realización preferente de la invención, se muestra en el Esquema 1 del presente documento, donde se parte del compuesto 1-H-3-vinil imidazolio bis(trifluorometanosulfonil)imida, mezclándose éste con el compuesto 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (que actúa como fotoiniciador) y con divinil-benceno (actuando este último como agente reticulante), sometiéndose posteriormente a copolimerización mediante radiación UV.



Esquema 1

En distintas realizaciones preferentes de la invención, el líquido iónico prótico que constituye
 5 la membrana se selecciona entre los líquidos iónicos obtenidos mediante la combinación de cationes opcionalmente sustituidos de fosfonio o imidazolio, o de cationes de amonio cuaternario sustituidos, donde los sustituyentes, en caso de estar presentes, se seleccionan entre aniones (C1-C4)alquil, sulfo-(C1-C4)alquil, hidroxi-(C1-C4)alquil, bis-(trifluorometanosulfonil)imida, (C1-C8)alquil-fosfonato y/o (C1-C8)alquil-sulfonato. Más
 10 preferentemente, los líquidos iónicos próticos se seleccionan entre el grupo siguiente: 1-H-3-metilimidazolio bis(trifluorometano-sulfonil)imida, N,N-dimetil-N-(2-hidroxietil) amonio bis(trifluorometano-sulfonil)imida, H-3-metilimidazolio-metanosulfonato y/o 1-etil-3-metilimidazolio etilfosfonato. Algunos ejemplos de los monómeros derivados de estos líquidos iónicos próticos se muestran en la Tabla 1 del presente documento.

15

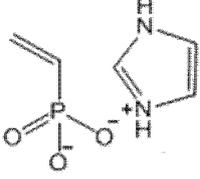
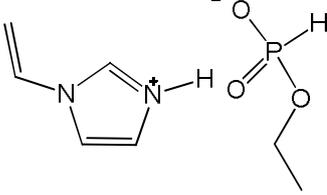
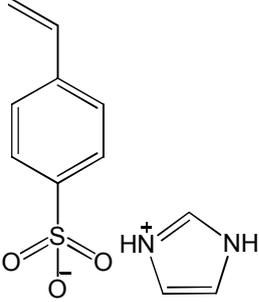
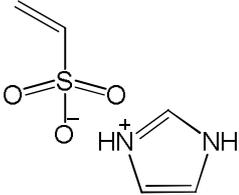
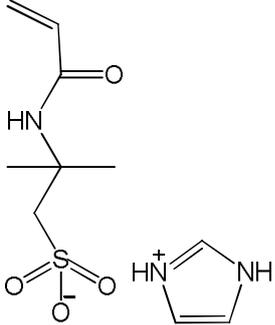
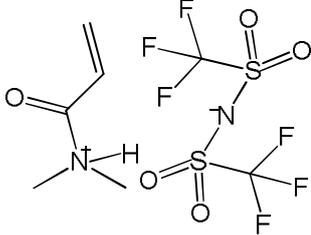
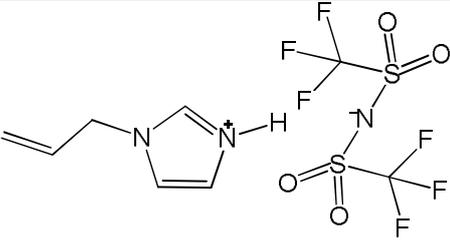
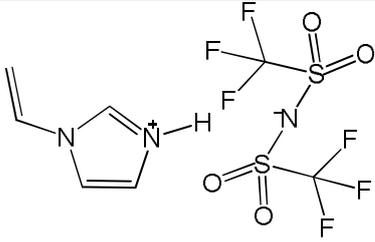
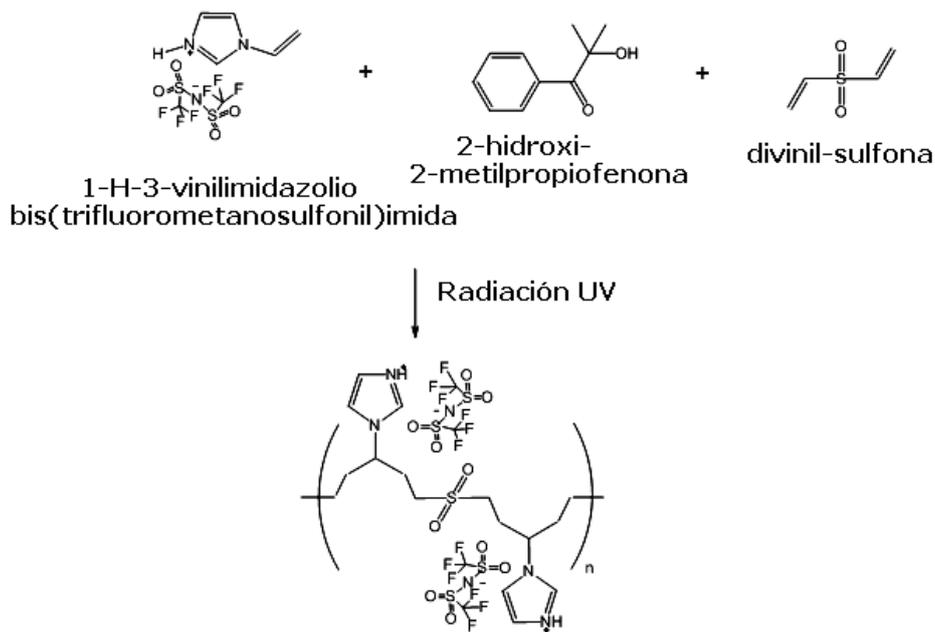
	
<p>1H-3 imidazolio vinilfosfonato</p>	<p>1-vinil-3H imidazolio etil fosfonato</p>
	
<p>1H-3 imidazolio 4-vinilbencenosulfonato</p>	<p>1H-3 imidazolio etenesulfonato</p>
	
<p>1H-3 imidazol 2-acrilamido-2- metilpropeno-1-sulfonato</p>	<p>N,N-dimetilacrilamonio bis((trifluorometil)sulfonyl)imida</p>
	
<p>1-alil-3H imidazolio bis((trifluorometil)sulfonyl)amida</p>	<p>1H-3 vinil-imidazolio bis((trifluorometil)sulfonyl)imida</p>

Tabla 1

En otra realización preferente de las membranas transportadoras de iones según la presente invención, el copolímero empleado opcionalmente como agente reticulante de

refuerzo posee también capacidad de transporte de iones, comprendiendo, preferentemente, grupos funcionales del tipo sulfona y fosfonato. En el Esquema 2 de la presente solicitud se muestra un ejemplo de realización de este tipo de membranas densas, reforzadas mediante copolimerización UV del compuesto 1-H-3-vinilimidazolio bis(trifluorometanosulfonyl)imida con divinil-sulfona (agente reticulante), en presencia de 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (fotoiniciador).



Esquema 2

10 Adicionalmente, en la Tabla 2 se muestran diversos ejemplos de compuestos alternativos utilizables como agentes reticulantes en las realizaciones de la invención aplicables a membranas intercambiadoras de protones.

Ácido divinilfosfónico	(Vinilsulfonyl)eteno	N-(2-metil-1-(vinilsulfonyl)propan-2-yl)acrilamida	1-vinil-4-(vinilsulfonyl)benceno

Tabla 2

En otra realización preferente de las membranas objeto de esta invención, el refuerzo se consigue mediante polimerización por radiación UV, realizada *in situ* sobre el líquido iónico monomérico embebido en una matriz porosa de refuerzo y en presencia de un fotoiniciador. Dicha matriz porosa posee, preferentemente, naturaleza inorgánica, comprendiendo

5 alúmina, sílice, titania, y/o circonita, y más preferentemente comprendiendo alúmina anodizada con poro recto de tamaño submicrométrico. Alternativamente, el refuerzo se puede conseguir mediante polimerización UV *in situ* sobre el líquido iónico monomérico embebido en una matriz porosa de naturaleza polimérica del tipo poliamida (PA), polietileno (PET), policarbonato (PC), polimetilmetacrilato (PMMA), polifluoruro de vinilideno (PVDF),

10 politetrafluoroetileno (PTFE), poliéter éter cetona (PEEK); y más concretamente una matriz de tipo ionomérica, donde los ionómeros empleados para su fabricación son, preferentemente, seleccionados entre polibencimidazoles, polimidias sulfonadas, poliestireno sulfonado, poli(arileno éter sulfona) sulfonada, polisulfona sulfofenilada, poliéter cetonas sulfonadas, poliéter éter cetonas sulfonadas, polibencimidazol sulfopropilado, poli(arileno sulfona) sulfonada, poli (ariloxi-fosfaceno), oligómeros de óxido de etileno con terminación

15 de imidazol y/o polímeros perfluorosulfonados tales como el Nafion.

Adicionalmente, el refuerzo de las membranas objeto de la presente invención pueden complementarse mediante la co-polimerización *in situ* del líquido iónico monomérico y de un

20 agente reticulante previamente embebidos en una matriz porosa de refuerzo de naturaleza polimérica; y más preferentemente de las matrices poliméricas citadas en el párrafo anterior.

En otra realización preferente de la invención, la preparación de las membranas transportadoras de protones comprenden una matriz porosa de refuerzo de

25 polibencimidazol, cuya estructura porosa se ha preparado, preferentemente, mediante ruta química en presencia de un porogéno (tal y como se muestra en la Figura 1 del presente documento) o por el método de la fase inversa (según lo representado en la Figura 2), y más preferentemente con porosidades comprendidas entre el 60% y el 85%, y/o con tamaños de poro submicrométricos, preferentemente comprendidos entre 100 nm y 400 nm.

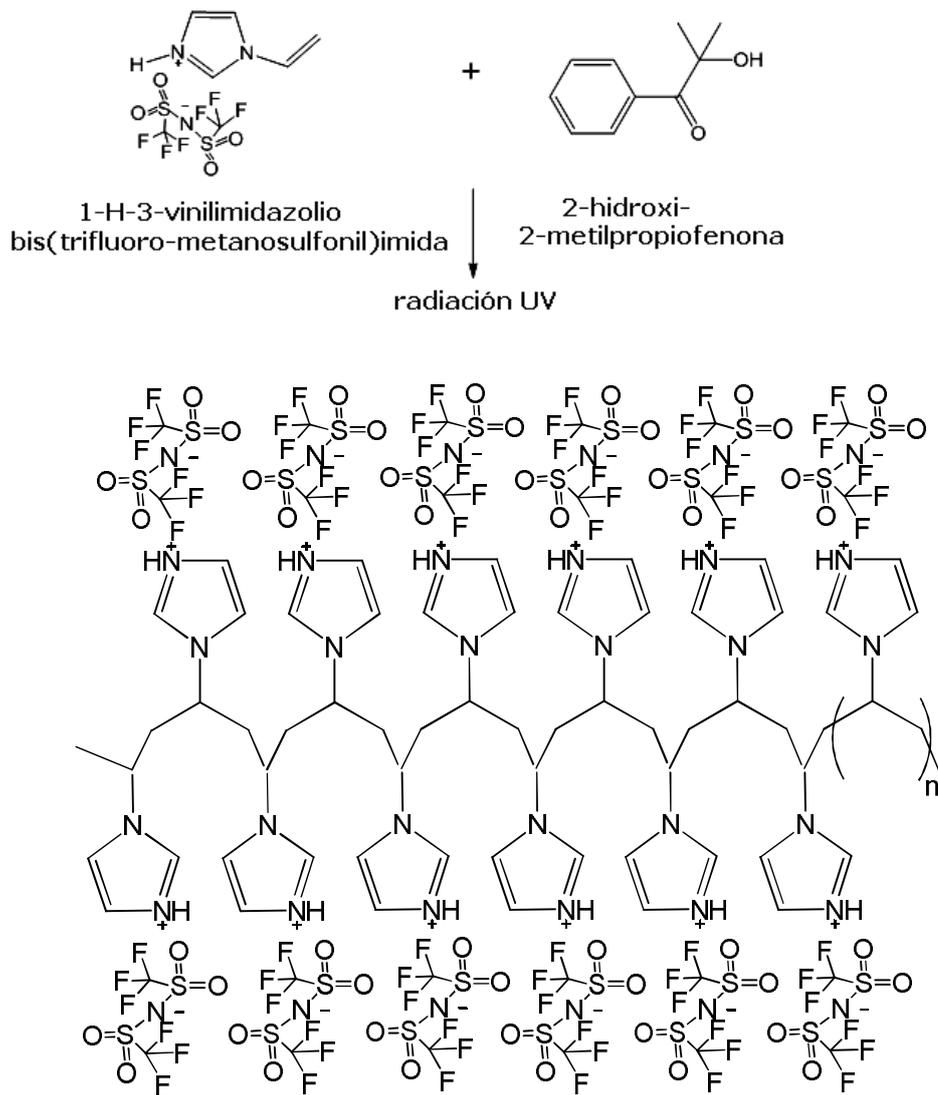
30 En otra realización de la invención, la matriz porosa de refuerzo de la membrana comprende polibencimidazol y posee una estructura de poro recto, preparada mediante la técnica de microtransferencia a partir de moldes ("micro-transfer moulding"), preferentemente con tamaños de poro comprendidos entre 2 micras y 50 micras, y con porosidad comprendida

35 entre el 30% y el 60%. Un esquema de los pasos de preparación de dicho tipo de estructuras se muestra, como ejemplo, en la Figura 3 que acompaña a este documento.

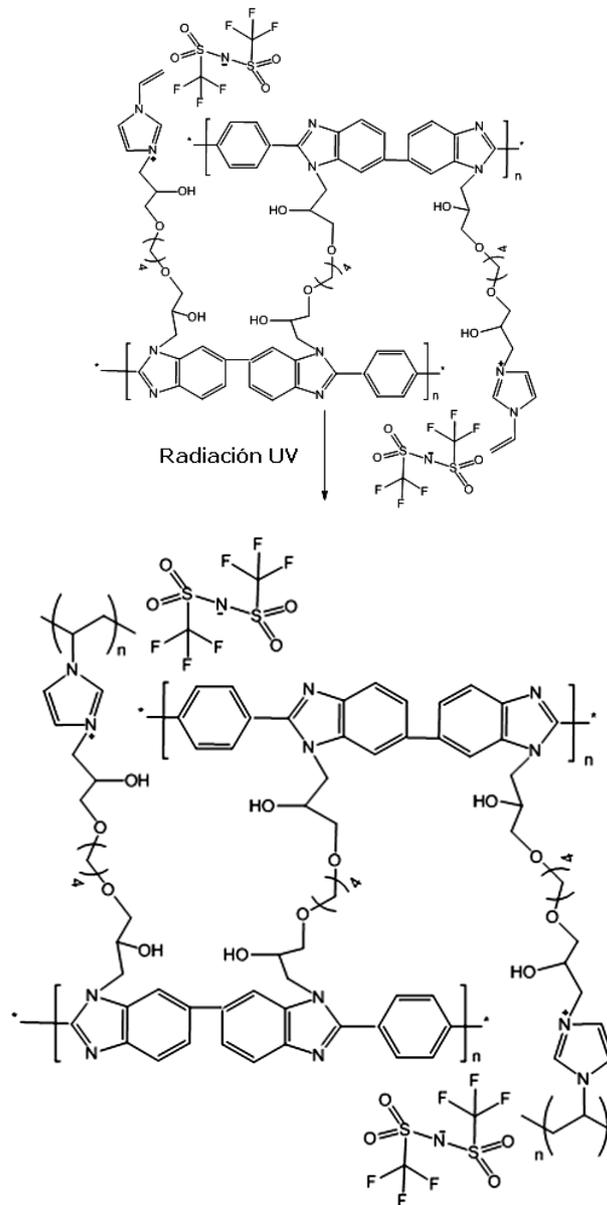
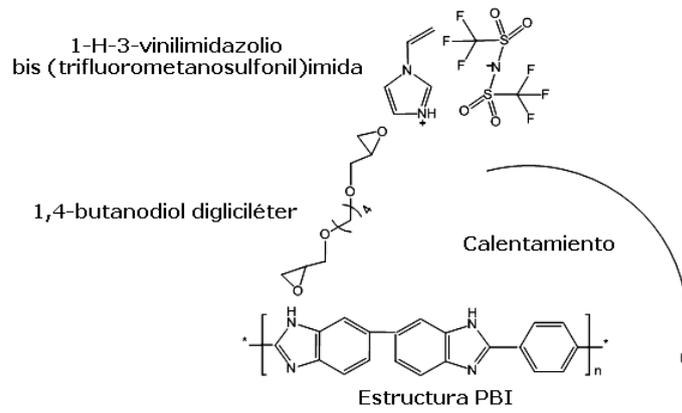
Otro aspecto de la invención se refiere a un método de fabricación de membranas transportadora de iones que comprende la copolimerización de una mezcla de un líquido iónico, monomérico preferentemente prótico y de agente reticulante, en presencia de un fotoiniciador. Más preferentemente, la proporción del fotoiniciador en dicha mezcla es del 5 1% en peso. Asimismo, la proporción del agente reticulante en la mezcla está comprendida entre el 1% y 10% en peso. Un esquema de fabricación según dicha realización preferente se muestra en la Figura 4 de la presente solicitud.

En otra realización preferente del método de la invención, la mezcla que contiene el líquido iónico monomérico, el fotoiniciador y opcionalmente el agente reticulante se somete a 10 tratamiento de polimerización in situ mediante radiación UV, previo filtrado de la misma en la matriz de refuerzo evacuada. En dichas realizaciones, la polimerización UV se lleva a cabo, preferentemente, previo filtrado de la solución que contiene el líquido iónico monomérico, el fotoiniciador y opcionalmente el agente reticulante en la matriz de refuerzo evacuada. Un 15 esquema de fabricación según dicha realización preferente en ausencia de agente reticulante se muestra en la Figura 5 y en el Esquema 3 del documento. Específicamente, el ejemplo del Esquema 3 muestra una mezcla del monómero de líquido iónico (IL) 1-H-3-vinilimidazolio bis(trifluoro-metanosulfonil)imida junto con 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (que actúa como fotoiniciador), sometiéndose posteriormente a polimerización mediante radiación 20 UV.

El Esquema 4, a su vez, muestra un ejemplo de fabricación, en dos etapas, de una membrana de tipo PEM con propiedades de durabilidad mejoradas gracias a las interacciones existentes entre el polibencimidazol (PBI) que constituye la matriz porosa de 25 refuerzo y el líquido iónico monomérico. La primera etapa consiste en el filtrado a través de la membranas porosa de PBI de una mezcla de líquido iónico prótico monomérico 1-H-3-vinilimidazolio bis (trifluorometanosulfonil)imida y de 1,4-butanodiol digliciléter (que actúa de agente reticulante entre las cadenas poliméricas de PBI y el líquido iónico) y su posterior calentamiento. La segunda etapa consiste en la adición del fotoiniciador y la aplicación de 30 radiación UV *in situ* para la polimerización del líquido iónico, formándose así la estructura definitiva de la membrana reforzada.



Esquema 3



Esquema 4

La Figura 6 del presente documento muestra otra realización preferente del método de fabricación de la invención, donde se aumentan las propiedades de durabilidad de las membranas con líquidos iónicos embebidos en matrices porosas de PBI mediante la deposición de una capa fina densa de PBI sobre ambas caras de dichas membranas.

5

Para ilustrar las ventajas de la invención, las Figuras 7, 8, 9, 10, 11 y 12 del presente documento representan, respectivamente, cómo las membranas de la invención poseen excelentes propiedades de transporte en el intervalo 120°-200° (Figura 7, donde se muestra la conductividad protónica de membranas de polímeros de líquidos iónicos reforzadas mediante copolimerización con divinilbenceno como agente reticulante en proporciones variables del 0 al 10%; Figura 8 donde se muestra una comparación de la conductividad protónica de la membrana de polímero de líquido iónico puro y reforzada en una matriz porosa de PBI en ausencia de agente reticulante y Figura 10, donde se muestra la conductividad protónica de la membrana de líquido iónico polimerico reforzada en una matriz comercial de alumina anodizada Anodisc[®] con 35% de porosidad y 100 - 200 nm de tamaño de poro), presentando además una gran estabilidad térmica y mecánica (ver Figura 9, donde se muestra un análisis termogravimétrico de membranas de polímeros de líquidos iónicos, reforzadas mediante copolimerización con divinilbenceno como agente reticulante en proporciones variables del 0% al 10%), y un excelente comportamiento con el tiempo de operación (ver Figuras 11 y 12 donde se muestran la conductividad protónica a 200°C de membranas de polímeros de líquidos iónicos reforzadas mediante co-polimerización con divinilbenceno como agente reticulante al 1% de concentración en peso, en presencia de una matriz porosa de PBI (Figura 11) o en ausencia de ella (Figura 12)) lo que supone una notable ventaja frente a las membranas del estado de la técnica.

25

Una vez descrita la presente invención y algunas de sus realizaciones preferentes, junto con sus principales ventajas sobre el estado de la técnica, cabe resaltar, de nuevo, que su aplicación no ha de ser entendida como limitada necesariamente a una configuración determinada de los componentes de las membranas o a los métodos descritos, ni a las realizaciones referidas en los ejemplos de la invención, sino que resulta aplicable también a otro tipo de configuraciones y procedimientos, mediante las adecuadas variaciones en sus elementos, siempre que dichas variaciones no alteren la esencia de la invención, así como el objeto de la misma.

30

REIVINDICACIONES

1.- Membrana transportadora de iones que comprende un polímero de líquido iónico formado a partir de, al menos, una sal de líquido iónico monomérico cuyo catión es del tipo: amonio ($[\text{NH}_4]^+$), alquilamonio ($[\text{NR}_4]^+$), N-alquilimidazolio ($[\text{R-C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^+$), N-alquilbencimidazolio ($[\text{R-C}_7\text{H}_6\text{N}_2]^+$), N-alquilpiridinio ($[\text{R-C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$), N-alquilpirrolidinio ($[\text{R-C}_4\text{H}_9\text{N}]^+$) y/o alquilfosfonio ($[\text{PR}_4]^+$); y cuyo anión es del tipo: alquilsulfito ($[\text{RSO}_3]^-$), alquilfosfito ($[\text{RPO}_3]^{2-}$), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), ioduro (I^-), trifluoruro de carbono ($[\text{CF}_3]^-$), hexafluoruro de fósforo ($[\text{PF}_6]^-$), tetafluoruro de boro ($[\text{BF}_4]^-$), tetrafenilo de boro ($[\text{BPh}_4]^-$), trietiltrifluoruro de fósforo ($[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PF}_3]^-$), trifluorometilsulfonil-metilsulfonamina ($[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$), dicianamida ($[\text{N}(\text{CN})_2]^-$), trifluoroacetato ($[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$), metilsulfato ($[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$) y/o sus alquil- y aril-derivados,

y caracterizada porque comprende, adicionalmente, un agente reticulante; y/o una estructura de refuerzo que comprende una matriz porosa de naturaleza inorgánica o polimérica en la que el líquido iónico está polimerizado, in situ, mediante radiación ultravioleta en presencia de un fotoiniciador.

2.- Membrana según la reivindicación anterior, donde el agente reticulante es de tipo divinilalquilo.

3.- Membrana según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente reticulante posee capacidad de transporte de protones y comprende uno o más grupos funcionales del tipo sulfona y/o fosfonato.

4.- Membrana según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el líquido iónico monomérico es prótico y comprende grupos del tipo vinilo y/o alilo en el catión o en el anión.

5.- Membrana según la reivindicación anterior, donde el líquido iónico monomérico prótico es un líquido iónico obtenido mediante la combinación de cationes opcionalmente sustituidos de fosfonio o imidazolio y/o de cationes de amonio cuaternario sustituidos.

6.- Membrana según la reivindicación anterior, donde los sustituyentes de los cationes sustituidos se seleccionan entre aniones (C1-C4)alquil, sulfo(C1-C4)alquil, hidroxí(C1-C4)alquil, bis(trifluoro-metanosulfonil)imida, (C1-C8)alquil-fosfonato o (C1-C8)alquil-sulfonato.

7.- Membrana según la reivindicación 4, donde el líquido iónico prótico se selecciona entre: 1-H-3-metilimidazolio bis(trifluorometano-sulfonil)imida, N,N-dimetil-N-(2-hidroxietil)amonio bis(trifluorometano-sulfonil)imida, H-3-metilimidazolio-metanosulfonato y/o 1-etil-3-metil-imidazolio etilfosfonato.

5

8.- Membrana según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la matriz porosa de la estructura de refuerzo es de naturaleza inorgánica y comprende alúmina, sílice, titania y/o circona.

10

9.- Membrana según la reivindicación anterior, donde la matriz porosa de la estructura de refuerzo comprende alúmina anodizada con poro recto de tamaño submicrométrico.

15

10.- Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde la matriz porosa de la estructura de refuerzo es de naturaleza polimérica y comprende poliamida, polietileno, policarbonato, polimetilmetacrilato, polifluoruro de vinilideno, politetrafluoroetileno y/o poliéter éter cetona.

20

11.- Membrana según la reivindicación anterior, donde la matriz porosa de la estructura de refuerzo está fabricada a partir de ionómeros seleccionados entre polibencimidazol, polimida sulfonada, poliestireno sulfonado, poli(arileno éter sulfona) sulfonada, polisulfona sulfofenilada, poliéter cetona sulfonada, poliéter éter cetona sulfonada, polibencimidazol sulfopropilado, poli(arileno-co-arileno sulfona) sulfonada, poli(ariloxi-fosfaceno), oligómeros de óxido de etileno con terminación de imidazol y/o polímeros perfluorosulfonados.

25

12.- Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 10-11, donde la matriz porosa de la estructura de refuerzo comprende polibencimidazol, y que ha sido obtenida a partir de la extracción de un porogéno.

30

13.- Membrana según las reivindicaciones 10-11, donde la matriz porosa de la estructura de refuerzo comprende polibencimidazol y posee una estructura de poro recto, obtenida mediante micro-transferencia a partir de moldes.

35

14.- Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 10-11, donde la matriz porosa de la estructura de refuerzo ha sido obtenida por el método de la fase inversa, y que comprende polibencimidazol.

15.- Membrana según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la matriz porosa de la estructura de refuerzo comprende una porosidad de entre el 30% y el 60%.

5 16.- Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-14, donde la matriz porosa de la estructura de refuerzo comprende una porosidad de entre el 60 y el 85%.

10 17.- Membrana según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la matriz porosa de la estructura de refuerzo posee un tamaño de poro comprendido entre 2 micras y 50 micras.

18.- Membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-16, donde la matriz porosa de la estructura de refuerzo posee un tamaño de poro submicrométrico.

15 19.- Membrana según la reivindicación anterior, donde el tamaño de poro está comprendido entre 100 nm y 400 nm.

20 20.- Método de fabricación de una membrana transportadora de iones caracterizado porque comprende, al menos, un líquido iónico monomérico y uno o más de los siguientes pasos:

a) la infiltración de una mezcla de dicho líquido iónico monomérico y un fotoiniciador sobre una matriz porosa de refuerzo de naturaleza inorgánica o polimérica; y la polimerización ultravioleta *in situ* de dicho líquido iónico o la co-polimerización ultravioleta *in situ* de dicho líquido iónico con la matriz porosa de refuerzo.

25 b) la co-polimerización ultravioleta de una mezcla de líquido iónico monomérico y de un agente reticulante en presencia de un fotoiniciador.

21.- Método según la reivindicación anterior para la obtención de una membrana según cualquiera de las reivindicaciones 1-19.

30 22.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 20-21, donde la proporción del fotoiniciador en dicha mezcla es de un 1% en peso.

23.- Método según la reivindicación anterior, donde la proporción del agente reticulante en dicha mezcla es de hasta un 10% en peso.

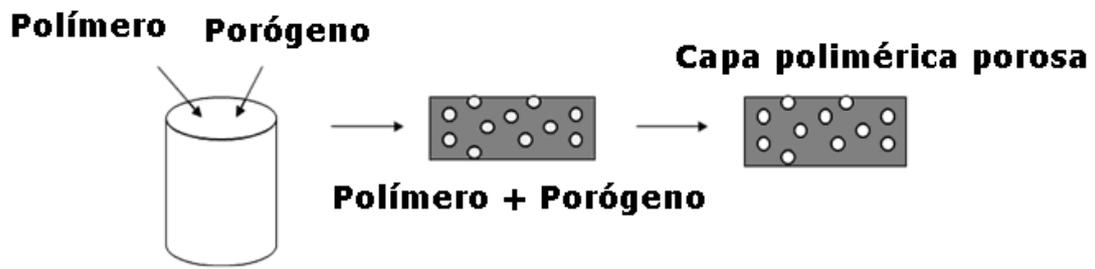


FIG. 1

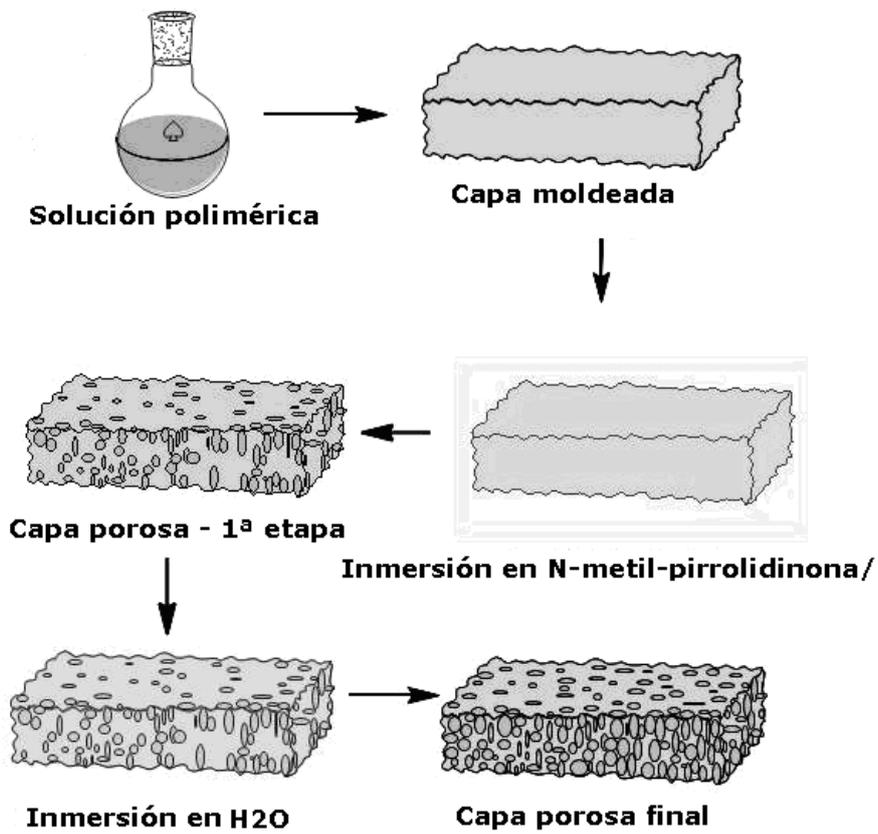


FIG. 2

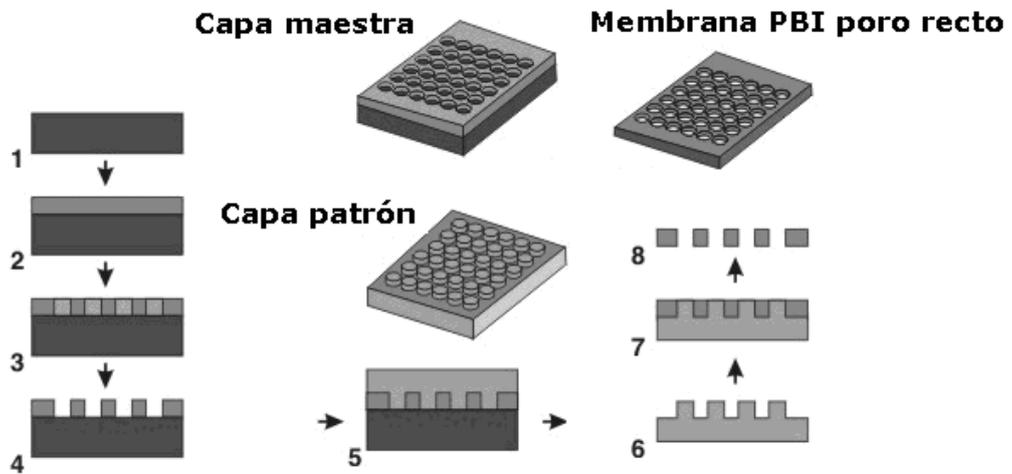


FIG. 3

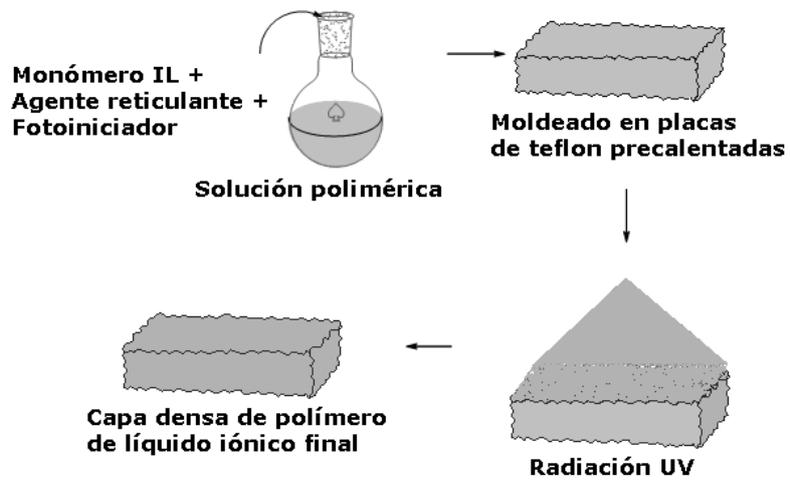


FIG. 4

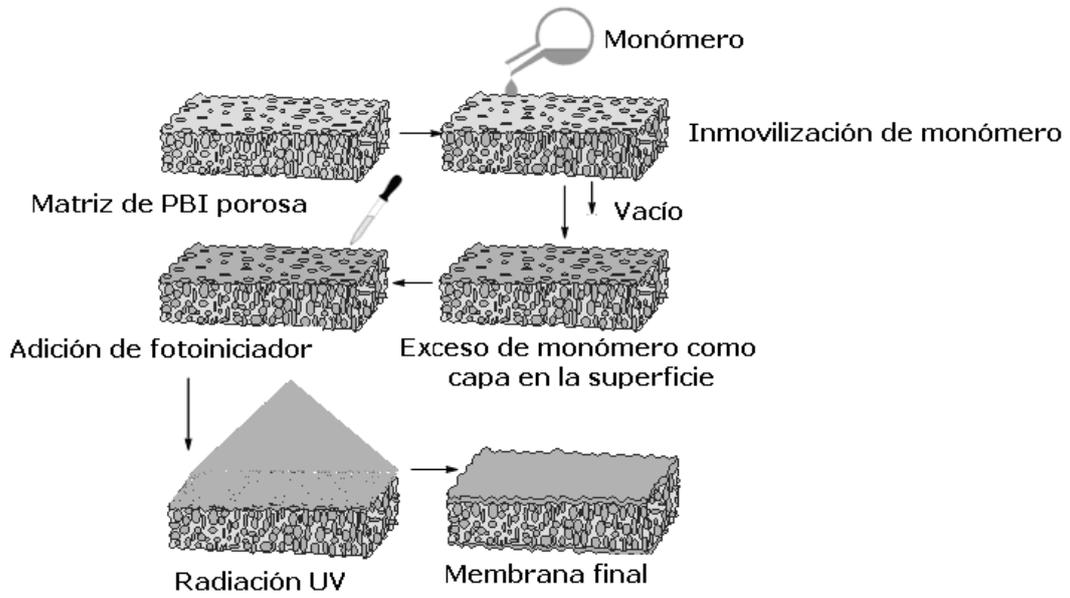


FIG. 5

Polímero de líquido iónico inmovilizado en membrana porosa de PBI

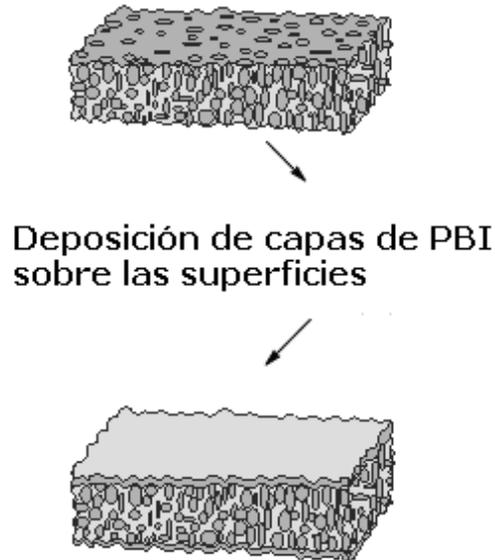


FIG. 6

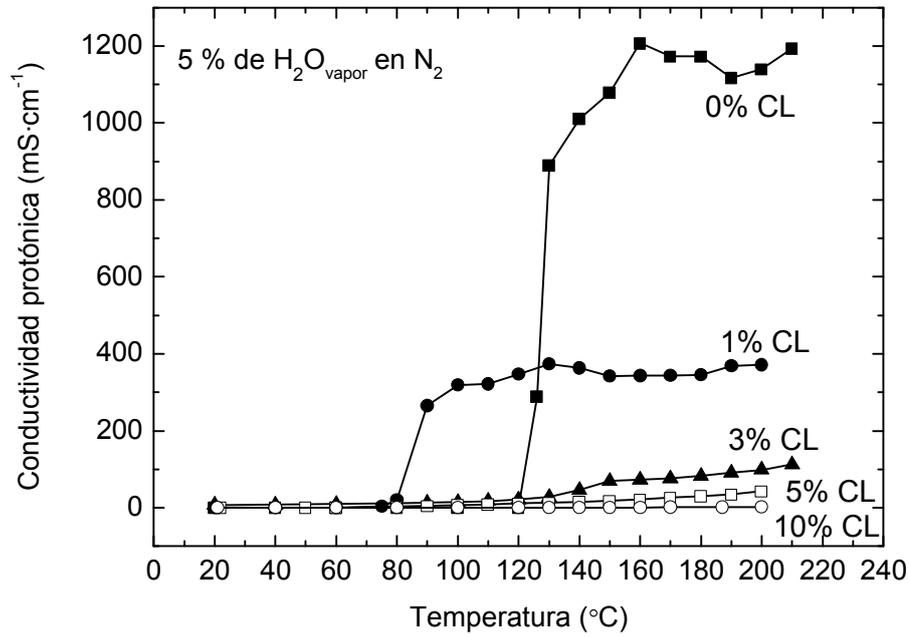


FIG. 7

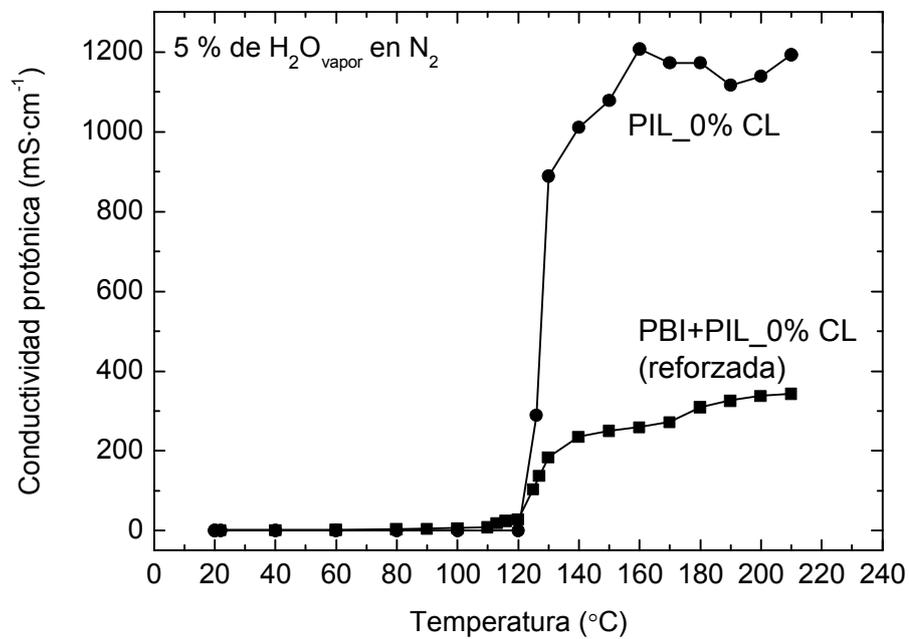


FIG. 8

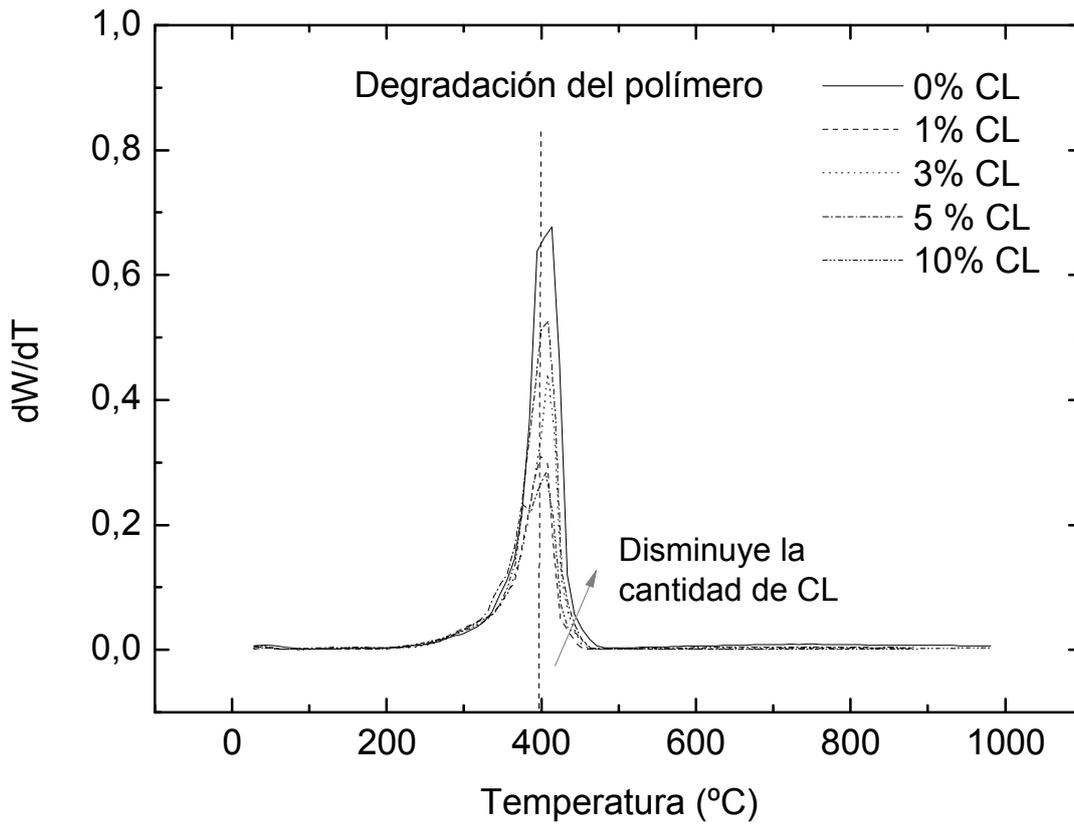


FIG. 9

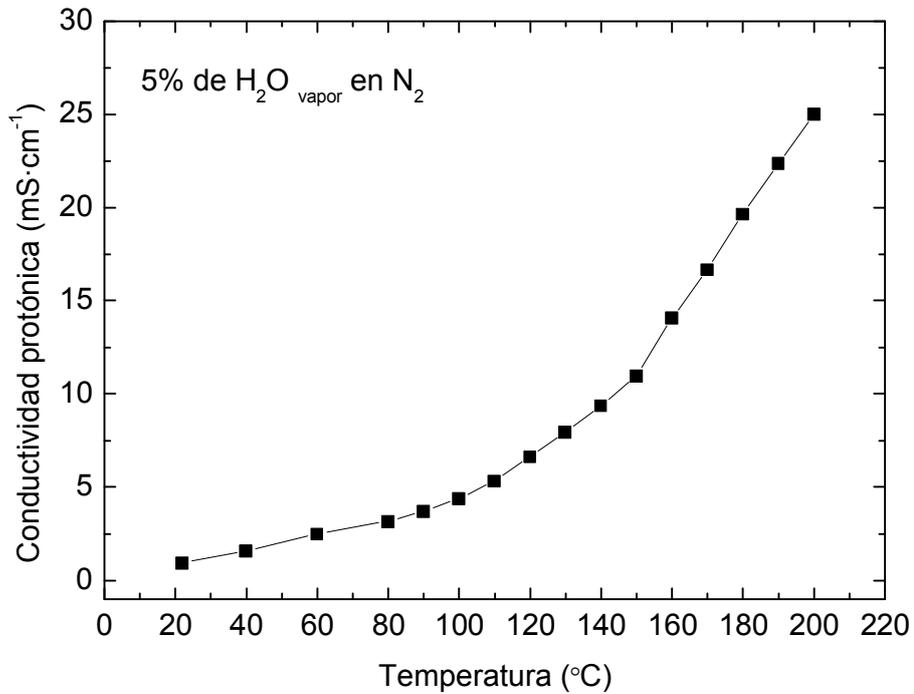


FIG. 10

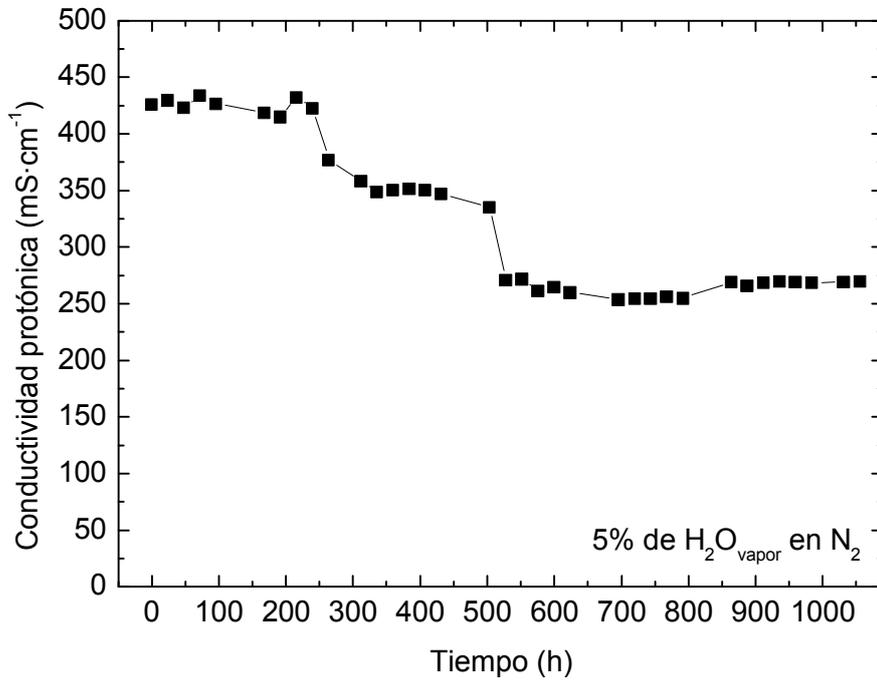


FIG. 11

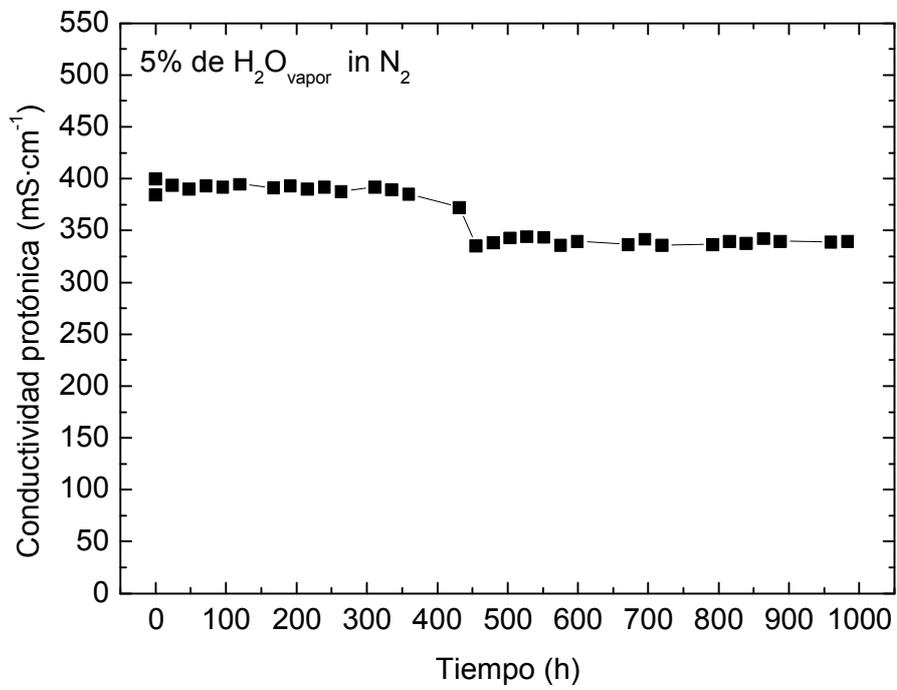


FIG. 12



②① N.º solicitud: 201231812

②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.11.2012

②③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2011046661 A1 (UNIVERSITY OF COLORADO) 21.04.2011, párrafos [0014]-[0016],[0019]-[0020],[0051]-[0062],[0113]-[0114],[0118]; ejemplos 1,8; reivindicaciones 48-51; figuras 1,6,7,10.	1-23
A	J. E. BARA et al., "Improving CO ₂ permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of a solid composite with a room-temperature ionic liquid", Polymers for Advanced Technology, 2008, vol. 19, nº 10, páginas 1415-11420.	1-23
A	P. SNEDDEN et al., "Cross-linked polymer-ionic liquid composite materials", Macromolecules, 2003, vol. 36, páginas 4549-4556.	1-23
A	J. SCHAUER et al., "Ion-conductive polymer membranes containing 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethane sulfonate and 1-ethylimidazolium trifluoromethensulfonate", Journal of Membrane Science, 2001, vol. 367, páginas 332-339.	1-23
A	H. NAKAJIMA et al., "Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives", Polymer, 2005, vol. 46, páginas 11499-11504.	1-23
A	A.EGUIZÁBAL et al., "Ammonium based ionic liquids immobilized in large pore zeolites: Encapsulation procedures and proton conduction performance", Journal of Power Sources, 2011, vol. 196, páginas 4314-4323.	1-23

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
27.03.2014

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09K19/34 (2006.01)

B01D69/10 (2006.01)

B01D69/12 (2006.01)

B01D71/62 (2006.01)

C08G73/06 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09K, B01D, C08G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.03.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-23	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-23	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2011046661 A1 (UNIVERSITY OF COLORADO)	21.04.2011

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a membranas poliméricas reforzadas con alta capacidad de transporte de iones, las cuales comprenden un polímero de líquido iónico formado a partir de una sal de líquido iónico monomérico y adicionalmente un agente reticulante y/o una estructura de refuerzo que puede ser una matriz porosa inorgánica o polimérica en la que el líquido iónico está polimerizado in situ mediante radiación UV en presencia de un iniciador. La invención también se refiere al método de fabricación de estas membranas transportadoras de iones.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más próximo a la invención y en él se divulgan composiciones, geles, soluciones, membranas y materiales sólidos compuestos que contienen líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs) polimerizados y no polimerizados, con diversas aplicaciones como la separación de gases, el transporte de iones, catálisis, materiales antiestáticos o materiales permeables al vapor de agua. En particular, en las páginas 24-28,40,43,48,53 del documento D01 se divulgan membranas que comprenden líquidos iónicos sobre un soporte poroso (SILMs) estando el líquido iónico práctico embebido o localizado en el interior de los poros del soporte, que puede ser de naturaleza polimérica (polietileno, polisulfona) o inorgánica (alúmina), y en las que una sal de líquido iónico monomérico es polimerizada mediante radiación UV en presencia de un agente reticulante y un fotoiniciador (ver párrafos [0051],[0054]-[0062],[0065],[0103],[0113],[0114], ejemplos 1,4, reivindicaciones 48-51 y figuras 1,6,7,10). En el ejemplo 1 (página 48) se prepara una membrana a partir de una mezcla que comprende un líquido iónico monomérico como [C2mim][Tf2N] (1H-3-vinilimidazolio bis(trifluoro metanosulfonil)imida sobre un soporte de poliétersulfona, en presencia de un agente reticulante (divinilbenceno) y un fotoiniciador de polimerización (2-hidroxí-2-metil-1-fenilpropanona), y la copolimerización se lleva a cabo mediante radiación con luz UV a 365nm durante 30 minutos.

Las características de las reivindicaciones 1-23 ya son conocidas a partir de lo que se divulga en el documento D01. Por lo tanto, estas reivindicaciones no se consideran nuevas ni con actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido (artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986).