



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 901**

51 Int. Cl.:  
**C08J 5/22** (2006.01)  
**B01D 69/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00934975 .4**  
86 Fecha de presentación : **02.05.2000**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1177247**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.02.2002**

54 Título: **Materiales compuestos y membranas de material compuesto.**

30 Prioridad: **30.04.1999 DE 199 19 881**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2008**

73 Titular/es: **Thomas Häring**  
**Feigenweg 15**  
**70619 Stuttgart, DE**  
**Rima Häring**

72 Inventor/es: **Kerres, Jochen;**  
**Häring, Thomas y**  
**Häring, Rima**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

Materiales compuestos y membranas de material compuesto.

## 5 1. Estado de la técnica anterior a la invención

Las membranas ionoméricas encuentran aplicación en muchos procesos, como por ejemplo en las celdas de combustible de membrana, en la electrodialisis, en la diálisis por difusión, en la electrolisis (electrolisis PEM, electrolisis cloro-álcali) o en procesos electroquímicos.

Un inconveniente de las membranas disponibles es, sin embargo, que su conductividad de protones en el rango de temperaturas por encima de los 100°C disminuye drásticamente en la mayoría de los casos debido al secado de la membrana. No obstante, el rango de temperaturas por encima de los 100°C es muy interesante para el uso de membranas ionoméricas en celdas de combustible, ya que por encima de los 100°C se facilita notablemente el control de la temperatura de la celda de combustible y se mejora notablemente la catálisis de la reacción de la celda de combustible (se reducen sobretensiones, no tienen lugar cargas con CO, que podrían envenenar el catalizador).

Hay sólo pocos ejemplos en la literatura de membranas que presenten una buena conductividad de protones también por encima de los 100°C, como por ejemplo poli(fenileno) con grupos laterales carbonil-1,4-fenileno-oxifenileno-4-ácido sulfónico. La conductividad de protones de estas membranas disminuye sin embargo por encima de los 130°C de forma drástica, y el origen de la buena conductividad de protones entre 100°C y 300°C no es claro.

La conductividad de protones se basa en el mecanismo de Grotthuss, según el cual protones en medios ácidos, iones hidroxil en soluciones básicas, aparecen como portadores de carga. Existe una estructura entrelazada mediante puentes de hidrógeno, que permiten el transporte de carga eléctrica. Esto significa que el agua contenido en la membrana juega un papel fundamental en el transporte de la carga eléctrica: sin este agua adicional, en las membranas comerciales, no ocurre ningún transporte de carga eléctrica apreciable a través de la membrana, que pierde su función. Otros nuevos desarrollos, que en lugar de utilizar estructuras basadas en hidrocarburos fluorados trabajan con estructuras de fosfatos, requieren igualmente agua adicional como constituyente de las redes (Alberti *et al.*, SSPC9, Bled, Eslovenia, 17.-21.8.1998, Extended Abstracts, Pág. 235). La adición de pequeñísimas partículas de SiO<sub>2</sub> a las membranas recién mencionadas (Antonucci *et al.*, SSPC9, Bled, Eslovenia, 17.-21.8.1998, Extended Abstracts, Pág. 187) lleva a una estabilización de la conductividad de protones hasta 140°C, pero sólo bajo condiciones de operación de 4,5 bares de presión. Sin una presión de trabajo elevada, estas membranas también pierden su red de agua y se secan por encima de los 100°C.

Z. Poltarzewski *et al.* (Solid State Ionics 119, 301-304 (1999)) describen membranas de material compuesto que contienen zeolitas y PTFE, que se obtienen mediante coagulación de dispersiones alcohólico-acuosas.

Una desventaja notable de todas las membranas mencionadas anteriormente es que incluso bajo condiciones de operación óptimas, sólo son adecuadas a temperaturas de operación de máximo 100°C.

Del mismo modo que el previamente mencionado, Denton *et al.* (US 6,042,958) han producido materiales compuestos a partir de polímeros conductores de iones y sustratos porosos. Como componentes silícicos, en este caso, han sido utilizados cristal, cerámica o sílice. En los experimentos reportados tampoco se supera la temperatura de operación de 80°C.

En las celdas directas de metanol combustible (DMFC) la cantidad de agua contenida es suficiente. Sin embargo, el paso de metanol a través de la membrana produce una caída notable del rendimiento.

Si se fabrica un material compuesto a partir de membranas de poliaryl-éter-éter-cetona sulfonadas (EP 0574791 B1) o polietersulfona sulfonada y sílice, la membrana se hincha de tal manera que finalmente se destruye.

La ventaja del material compuesto según la presente invención y de las membranas fabricadas a partir de él, es el almacenamiento de algunos compuestos orgánicos, especialmente de nitrógeno básico protonado en las cavidades de los filosilicatos, lo que representa un compuesto enlazante si la base se encuentra unida a la cadena polimérica. Por lo demás, el almacenamiento controlado de cationes o hidróxidos metálicos y su consiguiente transformación en óxidos metálicos, permite variar las propiedades de ácido de Lewis y el tamaño de las cavidades de la membrana en un amplio rango. Los filosilicatos se dejan funcionalizar, de modo que interaccionan con ionómeros introducidos en ellos o influyen en el medio que los rodea según sus grupos funcionales.

Los filosilicatos (minerales arcillosos) tienen algunas propiedades interesantes:

(a) son capaces de mantener agua en forma de hidrato hasta 250°C.

(b) en estos materiales se pueden almacenar adicionalmente cationes metálicos y óxidos metálicos, con lo que se induce una conductividad de protones intrínseca según el esquema general:  $M^{n+}(H_2O) \rightarrow (M-OH)^{(n-1)+} + H^+$  [Zeolite, clay and heteropoly acid in organic reactions, Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka; 1992; Weinheim, VCH-Verlag, Pág. 26].

- (c) los filosilicatos, que presentan cavidades con propiedad de ácido de Lewis, pueden intercalarse con los grupos básicos de polímeros básicos mediante interacciones ácido-base [Knststoffnanokomposite, Symposium: Von der Invention zur Innovation, Publikation zum Symposium des Fonds der Chemischen Industrie am 6. Mai 1998 in Köln].

Debido a esta propiedad ya se han sintetizado algunos tipos de materiales compuestos de filosilicato/polímero. Así, Mühlhaupt *et al.* han fabricado materiales compuestos a partir de montmorillonita y polipropileno, montmorillonita y poliamida, y montmorillonita y plexiglás. En estos materiales compuestos el plexiglás, por ejemplo, se hace difícilmente inflamable debido a la mezcla con montmorillonita, ya que los filosilicatos mezclados representan barreras para los gases de pirólisis generados en la combustión.

## 2. Objeto de la invención

Partiendo de este estado de la técnica, el objeto de la presente invención es preparar un material compuesto que posea una elevada conductividad iónica (especialmente conductividad de protones) con, a su vez, un hinchamiento limitado y que permita temperaturas de operación superiores a los 100°C en celdas electroquímicas.

El objeto de la presente invención es, por tanto, un material compuesto conductor de iones, que contiene un ácido y/o una base orgánica y un filosilicato, caracterizado en tanto que la composición de la parte de ácido-base es del 1 al 99% en peso y el filosilicato está contenido en un porcentaje del 99 al 1% en peso.

### Descripción de la invención (descripción del producto)

- (a) *El ácido puede ser*

un polímero intercambiador de cationes (con los grupos intercambiadores de cationes  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , en tanto que el polímero sólo puede ser modificado con uno de los grupos intercambiadores de cationes descritos o con una mezcla de los grupos intercambiadores de cationes descritos); el polímero puede ser no ramificado o con ramificaciones covalentes. Por lo general, la capacidad de intercambio iónico se encuentra entre 0,1 y 12 miliequivalentes por gramo. Especialmente entre 0,3 y 8 miliequivalentes por gramo. En especial entre 0,5 y 2 miliequivalentes por gramo. Los termoplásticos son especialmente preferidos como estructura principal.

- (b) El ácido también puede ser un ácido orgánico o inorgánico de bajo peso molecular. En el caso de los ácidos inorgánicos se prefieren el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico. En el caso de ácidos orgánicos entran en consideración todos los ácidos de bajo peso molecular que sean ácidos sulfónicos o ácidos carbónicos. Especialmente todos los ácidos aminosulfónicos y como precursores suyos el cloruro aminosulfónico.

- (c) *La base puede ser*

un polímero intercambiador de aniones (con los grupos intercambiadores de aniones  $-\text{NR}_3^+$  ( $\text{R} = \text{H}$ , alquilo, arilo), piridinio  $\text{PyrR}^+$ , imidazolio  $\text{ImR}^+$ , pirazolio  $\text{PyrR}^+$ , triazolio  $\text{TriR}^+$  y otros grupos orgánicos básicos aromáticos y/o no aromáticos ( $\text{R} = \text{H}$ , alquilo, arilo), en tanto que el polímero sólo puede ser modificado con uno de los grupos intercambiadores de aniones descritos o con una mezcla de los grupos intercambiadores de aniones descritos); el polímero puede ser no ramificado o con ramificaciones covalentes. La capacidad de intercambio de aniones se encuentra, por lo general, entre 1 y 15 miliequivalentes por gramo. En especial entre 3 y 12 miliequivalentes por gramo y especialmente entre 6 y 10 miliequivalentes por gramo. Como estructura principal se prefieren, de nuevo, termoplásticos y en especial polisulfona, poli-éter-éter-cetona, polibencimidazol y polivinilpiridina.

- (d) La base puede ser una base orgánica o inorgánica de bajo peso molecular. Como base orgánica de bajo peso molecular se prefieren especialmente todos los derivados de la guanidina.

- (e) Los grupos funcionales de los ácidos y de las bases pueden encontrarse en la misma molécula. Esta molécula puede ser de peso molecular bajo o elevado. Si se trata de un polímero, en la cadena principal polimérica se encuentran tanto grupos intercambiadores de aniones de (c) como grupos intercambiadores de cationes de (a).

- (f) Los ácidos y bases mencionados de (a) a (e) pueden estar mezclados en el material compuesto. Se puede adoptar cualquier relación de mezcla. La mezcla puede presentar, adicionalmente a las ramificaciones iónicas, ramificaciones covalentes.

- (g) Si tanto el ácido como la base son de bajo peso molecular, entonces se encuentra adicionalmente un polímero no modificado en el material compuesto.

- (h) La sustancia inorgánica activa de relleno es un filosilicato en base de montmorillonita, smectita, illita, sepiolita, palygorskita, muscovita, allevardita, amesita, hectorita, talco, fluorohectorita, saponita, beidelita, nontronita, stevensita, bentonita, mica, vermiculita, fluorovermiculita, halloysita, talcos sintéticos que contengan

## ES 2 293 901 T3

flúor, o mezclas de dos o más de los filosilicatos mencionados. El filosilicato puede estar delaminado o apilado. Se prefiere especialmente la montmorillonita.

El porcentaje en peso del filosilicato puede representar, por lo general, del 1 al 80%, especialmente del 2 al 30% en peso y en especial del 5 al 20% en peso.

### Descripción del filosilicato funcionalizado

Bajo filosilicato se entienden, por regla general, silicatos en los que tetraedros de  $\text{SiO}_4$  están unidos en estructuras bidimensionales infinitas (la fórmula empírica para el anión es  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ ). Las capas están unidas unas con otras a través de los cationes que se encuentran entre ellas, que por regla general, en los filosilicatos naturales, toman forma de Na, K, Mg, Al y/o Ca.

Bajo filosilicato delaminado funcionalizado se entienden filosilicatos los cuales, mediante la transformación con los llamados medios funcionales, presentan una separación mayor entre sus capas. El grosor de las capas de tales silicatos, previo a su delaminado, es normalmente de 5 a 100 ángstrom, preferiblemente de 5 a 50 y en especial de 8 a 20 ángstrom. Para aumentar la distancia entre capas (hidrofobación), los filosilicatos (previo a la fabricación del material compuesto según la presente invención) se transforman con los denominados medios funcionales hidrofobantes, los cuales acostumbran a denominarse iones o sales onium.

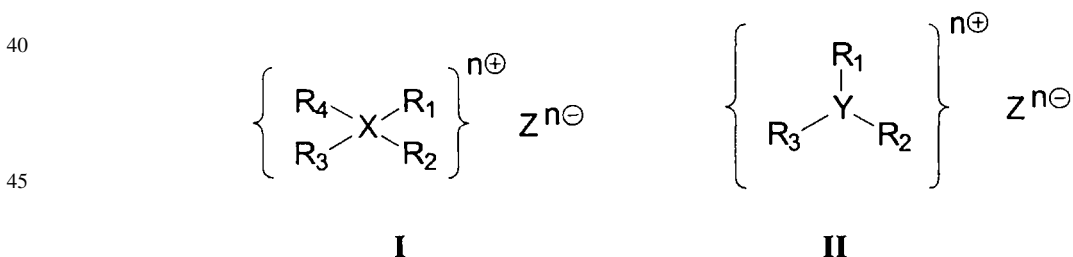
Los cationes de los filosilicatos son sustituidos por medios funcionales hidrofobantes orgánicos, de modo que según el tipo de los radicales orgánicos se puede determinar la distancia entre capas deseada, que se rige, respectivamente, según el tipo de molécula o polímeros funcionalizadores en los que se introduce el filosilicato.

El intercambio de iones metálicos puede acontecer de forma total o parcial. Es preferible un intercambio total de iones metálicos. La cantidad de iones metálicos intercambiables se proporciona normalmente en miliequivalentes (meq) por 1 g de filosilicato y se denomina capacidad de intercambio iónico.

Se prefieren filosilicatos con una capacidad de intercambio iónico de, por lo menos, 0,5 y preferiblemente 0,8 a 1,3 meq/g.

Medios funcionales hidrofobantes orgánicos adecuados derivan de cationes oxonio, amonio, fosfonio y sulfonio, los cuales pueden contener uno o más radicales orgánicos.

Medios funcionales hidrofobantes adecuados serían los representados por las fórmulas generales I y/o II:



Donde los sustituyentes:

R1, R2, R3, R4 representan independientemente el uno del otro, hidrógeno, un radical de hidrocarburos no ramificado, ramificado, saturado o no saturado con 1 a 40, preferiblemente 1 a 20 átomos de carbono, los cuales contienen, dado el caso, como mínimo un grupo funcional, o 2 de los radicales están unidos entre ellos, especialmente en forma de grupo heterocíclico con 5 a 10 átomos de carbono preferiblemente con uno o más átomos de nitrógeno,

X representa fósforo o nitrógeno,

Y representa oxígeno o azufre,

n representa un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 3 y

Z se trata de un anión.

## ES 2 293 901 T3

Grupos funcionales adecuados son grupos hidroxilo, nitro o sulfónico, de entre los cuales se prefieren los grupos carboxilo y ácidos sulfónicos. Del mismo modo, se prefieren los cloruros de ácido sulfónico y carbónico.

Los aniones Z adecuados derivan de ácidos dadores de protones, especialmente de ácidos minerales, de entre los cuales se prefieren los alógenos como cloro, bromo, flúor, yodo, sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato, fosfito y carboxilato y en especial acetato.

Los filosilicatos de partida se transforman por regla general en forma de suspensión. El medio preferido es el agua, dado el caso mezclada con alcoholes, y en especial alcoholes de bajo peso molecular con 1 a 3 átomos de carbono. Si el medio funcional hidrofobante no es soluble en agua, se prefiere un disolvente en el que sí se diluya. Es especialmente así si se trata de un disolvente aprótico. Más ejemplos de medios para la suspensión son cetonas e hidrocarburos. Generalmente se prefieren medios que se puedan mezclar con agua. Con la adición del medio hidrofobante al filosilicato, acontece un intercambio iónico, a través del cual el filosilicato normalmente precipita. La sal metálica resultante como subproducto del intercambio iónico es preferiblemente soluble en agua, de modo que el filosilicato hidrofobado se pueda separar como sólido cristalino mediante, por ejemplo, filtración.

El intercambio iónico es independiente de la temperatura de reacción. La temperatura se encuentra, preferiblemente, por encima del punto de cristalización y por debajo del punto de evaporación del medio. En sistemas acuosos esta temperatura se encuentra entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 40 y 80°C.

Para polímeros intercambiadores de cationes y de aniones se prefieren iones alquilamonio, especialmente si en la misma molécula, en el grupo funcional se halla un ácido carbónico o sulfónico. Los iones alquilamonio se pueden obtener mediante reactivos para la metilación, como el metilyoduro. Grupos de amonio adecuados son los ácidos omega-aminocarboxílico, preferiblemente el ácido omega-aminosulfónico y el ácido omega-alquil-aminosulfónico.

Los ácidos omega-aminosulfónico y omega-alquil-aminosulfónico se pueden obtener con ácidos minerales convencionales, como por ejemplo el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o fosfórico o a partir de reactivos para la metilación como el metilyoduro.

Otros iones amonio preferidos son los iones piridina y laurilamonio.

Tras la funcionalización, los filosilicatos presentan una distancia entre capas de 10 a 50 ángstrom, preferiblemente de 13 a 40 ángstrom.

El agua contenida en el filosilicato funcionalizado e hidrófobo se elimina mediante secado. Por lo general, el filosilicato tratado de este modo, contiene un resto de agua que representa del 0-5% en peso. A continuación, el filosilicato funcionalizado, se puede mezclar en forma de suspensión en un medio a poder ser libre de agua con los polímeros mencionados y transformado.

Según la invención se añaden, a la suspensión de filosilicatos hidrofobados, polímeros, especialmente preferidos polímeros funcionalizados termoplásticos (ionómeros). Esto puede acontecer en disolución o los polímeros se diluyen estando en la suspensión. Generalmente la proporción de filosilicatos es de entre 1 y 70% en peso, preferiblemente de entre 2 y 40% en peso y especialmente de entre 5 y 15% en peso.

### *Proceso para la fabricación del material compuesto*

La presente invención se refiere por lo demás a un proceso para la fabricación de membranas de material compuesto.

A continuación se describen ejemplos de procesos para la fabricación de materiales compuestos conductores de protones con una conductividad de protones elevada.

1) Un amino-arilo-sulfocloruro se diluye en tetrahidrofurano. A continuación se añade una cantidad determinada de montmorillonita K10. La montmorillonita se ha sometido a un intercambio de protones y está seca. A continuación se agita durante varias horas. El tiempo de agitación depende del tamaño de las moléculas de los amino-arilo-sulfocloruro y de la relación del radical amino con la capacidad de intercambio de cationes de la montmorillonita. Durante el proceso de agitación, los grupos amino se intercalan en las cavidades de la montmorillonita. A la suspensión se le añade entonces polisulfona sulfoclorada disuelta en tetrahidrofurano. El contenido de sulfocloruro del termoplástico representa aproximadamente 0,5 grupos por cada unidad de repetición. La suspensión se agita, el gas es eliminado con cuidado y se estira a modo de film sobre una placa de cristal. El tetrahidrofurano (THF) se deja evaporar a temperatura ambiente. El contenido de montmorillonita se elige de tal modo que represente entre el 5 y el 10% en peso de la polisulfona sulfoclorada añadida. Una vez el film está totalmente seco se desprende de la placa con agua desmineralizada y a continuación se trata en ácido clorhídrico del 10% a 90°C. Así se hidrolizan los radicales sulfocloruro y se transforman en grupos de ácido sulfónico. La membrana obtenida es todavía tratada con agua caliente a 80-90°C, hasta que no se pueda detectar más ácido clorhídrico.

## ES 2 293 901 T3

La polisulfona sulfoclorada con 0,5 grupos de  $\text{SO}_2\text{Cl}$  por unidad de repetición representa, tras la hidrólisis, una capacidad de intercambio de cationes de 1,0 miliequivalentes por gramo. Mediante los grupos de ácido sulfónico del amino-arilo-sulfocloruro adicionales, la capacidad de intercambio de cationes aumenta notablemente en función de la cantidad y no es soluble en agua. En iguales condiciones de capacidad de intercambio de cationes la polisulfona sulfonada es exclusivamente soluble en agua.

- 2) Poliéter-éter-cetona sulfonada con una capacidad de intercambio iónico (IEC) de 0,9 miliequivalentes por gramo se disuelve en N-metilpirolidón (NMP) caliente ( $T > 80^\circ\text{C}$ ). La forma sulfoclorada no es soluble en THF con este contenido. Los polímeros sulfónicos y sus sales no son solubles en THF o lo son en un grado muy pequeño. A esta solución se le añade una suspensión de montmorillonita K10 en NMP, cargada con un ácido aminosulfónico. Los grupos de ácido sulfónico se hallan en la superficie, mientras que los grupos amino se encuentran en las cavidades de la montmorillonita. La composición de la suspensión se escoge, una vez mas, de modo que el contenido de sólido represente entre un 2 y un 20% en peso del contenido en polímero. El contenido depende según para qué ámbito de aplicación se necesita la membrana. La suspensión se transforma en una membrana como ya descrito arriba. El disolvente se evapora en un horno de secado a una temperatura de entre  $80^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$ . La membrana se desprende de la placa de cristal y se trata durante 12 horas a  $90^\circ\text{C}$  en agua desmineralizada.
- 3) Polisulfona sulfoclorada y polisulfona aminada se diluyen en THF. Posteriormente se añade un 10% en peso de montmorillonita K10 (seca y en su forma protonada). La suspensión se agita, se desgasifica y, como mencionado arriba, se transforma en una membrana. La membrana es tratada en HCl disuelto a  $80^\circ\text{C}$  tras ser desprendida de la placa de cristal, y de ese modo los grupos de cloruro sulfónico se hidrolizan de nuevo a ácidos sulfónicos. Posteriormente se trata la membrana de nuevo en agua desmineralizada hasta que se elimina todo resto de ácido clorhídrico de la membrana.

Se han constatado propiedades sorprendentes para el material compuesto según la presente invención:

- los materiales compuestos presentan una conductividad iónica excelente incluso a temperaturas muy por encima de los  $100^\circ\text{C}$ . En especial, la conductividad de protones de los materiales compuestos es todavía muy buena en este rango de temperaturas, lo que se debe a la propiedad de acumulación de agua de los minerales arcillosos y por otra parte a la conductividad de protones de los propios minerales arcillosos. La buena conductividad de protones permite la introducción de estos materiales compuestos en celdas de combustible con membranas en el rango de temperaturas arriba mencionado.
- mediante los silicatos que forman las cavidades se eleva notablemente la estabilidad química, mecánica y térmica de las membranas de material compuesto, ya que las moléculas poliméricas y los minerales arcillosos o zeolitas pueden interaccionar entre ellos en las cavidades. En especial, los polímeros básicos y los componentes poliméricos básicos contenidos en las mezclas ionoméricas pueden intercalarse en las cavidades con propiedad de ácido de Lewis debido a la interacción de los grupos básicos, con lo que se forma un enlace iónico entre el silicato ácido y la cadena polimérica básica, que según el sistema es independiente del pH, lo que contribuye a un incremento de la estabilidad mecánica, química y térmica, especialmente cuando las membranas de material compuesto se introducen en un medio fuertemente ácido o fuertemente básico.
- con la introducción en DMFC, las membranas de material compuesto según la invención muestran una permeabilidad de metanol y una difusión del gas en la membrana reducidas. Así se puede ajustar la permeabilidad de metanol y la perselectividad de la membrana mediante:
  - el tipo de filosilicato/tectosilicato;
  - la cantidad de silicato en el material compuesto;
  - introducción controlada de moléculas espaciadoras y moléculas bifuncionales en las cavidades silícicas. El tipo y la fuerza de las interacciones de las moléculas espaciadoras con las moléculas permeables depende del tipo de grupos funcionales posicionados hacia fuera y del tipo de grupos funcionales de las moléculas permeables. Se puede combinar, por ejemplo, un ácido aminosulfónico o un ácido aminocarbónico con la función amino en intercambio con la sal alcalina de la bentonita en la superficie de la bentonita. El segundo grupo funcional está disponible para la reacción con polímeros o para el transporte de protones en procesos con electromembranas.
  - las membranas según la invención presentan, a diferencia de las membranas ionoméricas convencionales, un fouling notablemente reducido (ataque microbioal de hongos y bacterias a las membranas ionoméricas) y esto ya con contenidos del 2-5% de silicato (montmorillonita) en la membrana ionomérica. Los responsables de esta propiedad son los minerales arcillosos contenidos en el material compuesto. Es sabido desde hace tiempo que los minerales arcillosos contribuyen a la mejora de los suelos ya que ralentizan notablemente el ataque microbioal y en especial el ataque mediante hongos. Es sorprendente que esta propiedad de los minerales arcillosos también sea apreciable en membranas que los contienen. Debido a esta propiedad, los materiales compuestos según la invención son aptos para el uso en procesos de separación con mem-

## ES 2 293 901 T3

branas en el ámbito de aguas y de aguas residuales y también en cualquier medio oxidante, que contenga por ejemplo grupos hidroxil y/o peróxido de hidrógeno.

- las propiedades catalíticas de los ácidos de Lewis silícicos, en los que se basan los minerales arcillosos según la invención, pueden ser también aprovechadas en los materiales compuestos según la invención.

### Ejemplos de aplicaciones

1. Poliéter-éter-cetona sulfonada (grado de sulfonación del 70%) se disuelve con un 5% en peso de montmorillonita en DMAc y tras la eliminación del disolvente es transformada en una membrana de 50  $\mu\text{m}$  de grosor. Esta membrana se introduce en un medio acuoso contaminado con hongos. No se puede detectar ninguna micosis. La prueba de control sin montmorillonita está fuertemente cubierta y atacada.

2. a) polisulfona sulfonada en forma de sal y polivinilpiridina se mezclan en una relación, de modo que la capacidad final mantenga 1 miliequivalente  $[\text{H}^+]$  por gramo de mezcla final. Ambos polímeros se disuelven en DMAc y se transforman en una membrana. La resistencia específica de la membrana así obtenida promedia 33  $[\text{Ohm} \times \text{cm}]$ .

b) a la misma mezcla que en 2.a. se le añade 8% en peso de montmorillonita activada y como en 2.a. se transforma en una membrana. La resistencia específica promedia 27,7  $[\text{Ohm} \times \text{cm}]$ .

3. Polibenzimidazol se disuelve en DMAc, se le aplica una vez 10% de montmorillonita activada y a modo de control sin el filosilicato. Ambas mezclas se transforman en membranas y mediante espectroscopía de impedancia se determina la resistencia. Sin el filosilicato, la resistencia promedia 588  $[\text{Ohm} \times \text{cm}]$  mientras que con el filosilicato promedia 276  $[\text{Ohm} \times \text{cm}]$ .

## REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que contiene (A) un polímero, (B) un ácido y (C) una base orgánica y (D) un filosilicato y/o tectosilicato, en tanto que, basándose en la suma de ácido y base así como de filosilicato y/o tectosilicato, la composición del contenido en ácido-base representa del 1 al 99% en peso y la del filosilicato y/o tectosilicato del 99 al 1% en peso, con bien

i) un (E) polímero no modificado y ácido y base de bajo peso molecular o  
 ii) un (F) ionómero como polímero o precursor de un ionómero, en tanto que el ionómero es seleccionado de entre los siguientes componentes

(a) un polímero intercambiador de cationes, que presenta los grupos intercambiadores de cationes  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ , y/o  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , en tanto que el polímero puede ser no ramificado o con ramificaciones covalentes y la cadena polimérica puede ser un polímero vinílico, un polímero con cadena principal arilo, politiazol, polipirazol, polipirrol, polianilina, politiofeno o una mezcla cualquiera de los mencionados;

(b) un polímero intercambiador de aniones, que presenta los grupos intercambiadores de aniones  $-\text{RN}_3^+$  ( $\text{R} = \text{H}$ , alquilo, arilo), piridinio ( $\text{PyrR}^+$ ), imidazolio ( $\text{ImR}^+$ ), pirazolio ( $\text{PyrR}^+$ ), triazolio ( $\text{TriR}^+$ ), en tanto que el polímero puede ser no ramificado o con ramificaciones covalentes y la cadena polimérica puede ser un polímero vinílico, un polímero con cadena principal arilo, politiazol, polipirazol, polipirrol, polianilina, politiofeno o una mezcla cualquiera de los mencionados;

(c) un polímero, que en la cadena principal contiene tanto grupos intercambiadores de aniones de (b) como grupos intercambiadores de cationes de (a); en tanto que la cadena polimérica puede ser un polímero vinílico, un polímero con cadena principal arilo, politiazol, polipirazol, polipirrol, polianilina, politiofeno o una mezcla cualquiera de los mencionados;

(d) una mezcla de (a) y (b), donde la mezcla contiene ramificaciones covalentes además de ramificaciones iónicas y donde la cadena polimérica puede ser un polímero vinílico, un polímero con cadena principal arilo, politiazol, polipirazol, polipirrol, polianilina, politiofeno o una mezcla cualquiera de los mencionados; en tanto que los precursores del ionómero son escogidos de entre:

(I) el precursor de un polímero intercambiador de cationes

(Ia) un polímero con grupos  $\text{COHal-}$ ,  $\text{CONR}_2-$  o  $\text{COOR-}$  y  $\text{R} = \text{H}$ , alquilo, arilo,  $\text{Hal} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,

(Ib) un polímero con grupos  $\text{SO}_2\text{Hal-}$ ,  $\text{SO}_2\text{NR}_2$  o  $\text{SO}_2\text{OR-}$  y  $\text{R} = \text{H}$ , alquilo, arilo,  $\text{Hal} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,

(Ic) un polímero con grupos  $\text{PO}_3\text{Hal}_2-$ ,  $\text{PO}_3(\text{NR}_2)_2-$  o  $\text{PO}_3(\text{OR})_2$  y  $\text{R} = \text{H}$ , alquilo, arilo,  $\text{Hal} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,

(II) el precursor de un polímero intercambiador de aniones con los grupos  $\text{NR}_2$  y  $\text{R} = \text{H}$ , alquilo, arilo, piridilo ( $\text{Pyr}$ ), imidazolilo ( $\text{im}$ ), pirazolilo ( $\text{Pyrz}$ ), triazolilo ( $\text{Tri}$ ).

2. Material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado** en tanto que en el caso del filosilicato, se trata de un compuesto del grupo de la bentonita.

3. Material compuesto según la reivindicación 2, en tanto que se utiliza montmorillonita.

4. Material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado** en tanto que se utilizan filosilicatos apilados.

5. Material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado** en tanto que en el caso del tectosilicato, se trata de un compuesto del grupo de las zeolitas.

6. Material compuesto según la reivindicación 5, **caracterizado** en tanto que se utiliza clinoptilolita.

7. Material compuesto según alguna de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** en tanto que se utilizan filosilicatos tanto naturales como sintéticos.

8. Material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado** en tanto que el componente básico contiene grupos imidazol, vinilimidazol, pirrazol, oxazol, carbazol, indol, isoindol, dihidrooxazol, isooxazol, tiazol, benzotiazol, isotiazol, benzoimidazol, imidazolidin, indazol, 4,5-dihidropirrazol, 1,2,3-oxadiazol, furazan, 1,2,3-tiadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,3-benzotriazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, pirrol, anilina, pirrolidina, o pirrazol.



9. Material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado** en tanto que los ionómeros son mezclas (d) y el mineral arcilloso es montomorillonita.

10. Material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado** en tanto que los ionómeros son mezclas (d) y como zeolita se prefiere la clinoptilolita.

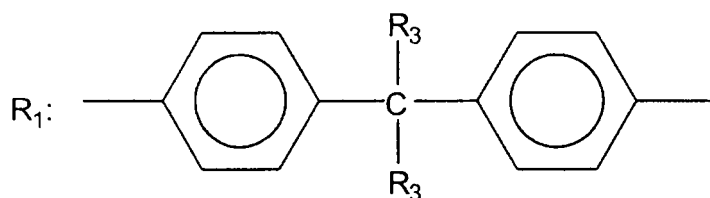
11. Material compuesto según alguna de las reivindicaciones 1 a 10 **caracterizado** en tanto que la cadena polimérica del polímero ácido se escoge del grupo de los polímeros con cadena principal arilo, que engloba los posibles constituyentes que siguen:

<Raromático>

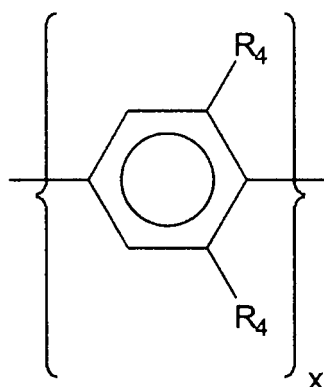
y están unidos mediante:

<Rpuede>.

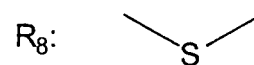
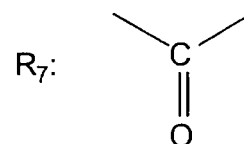
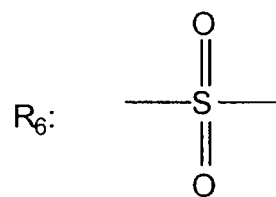
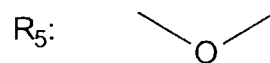
R<sub>aromático</sub> :



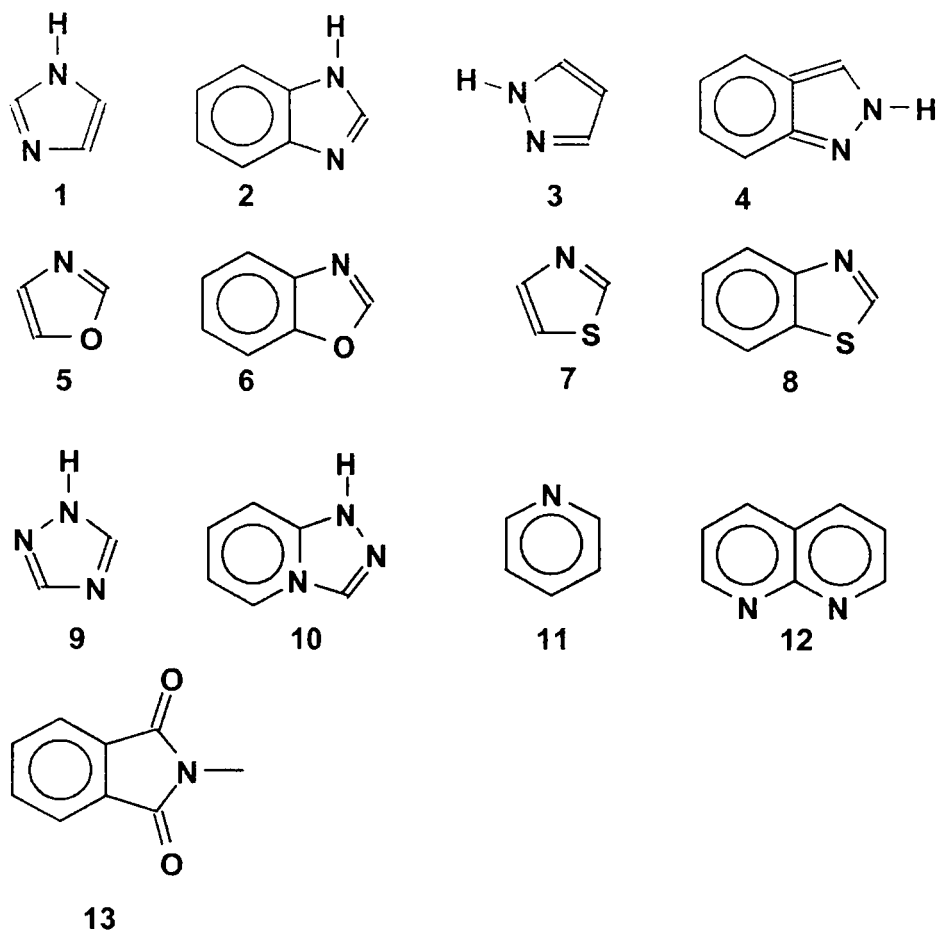
R<sub>2</sub>:



R<sub>puede</sub> =:



12. Material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado** en tanto que la cadena polimérica del polímero básico se escoge del grupo de polímeros con cadena principal arilo según la reivindicación 1 o del grupo de los polímeros con cadena principal heteroarilo, y donde el polímero con cadena principal heteroarilo engloba los posibles constituyentes que siguen:



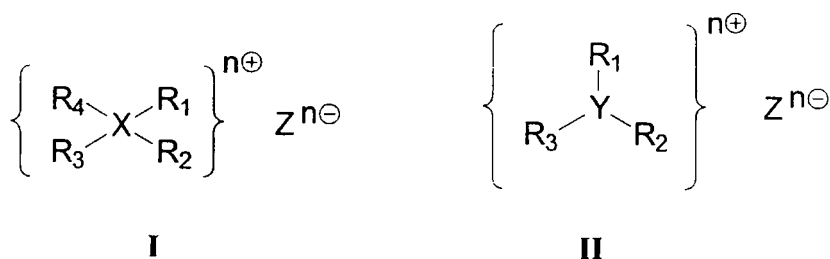
13. Material compuesto según la reivindicación 12 **caracterizado** en tanto que se utilizan los siguientes polímeros heteroarilo

- Poliimidazol, polibencimidazol
- Polipirazol, polibenzpirazol
- Polioxazol, polibenzoxazol
- Politiazol, polibenztiazol
- Politiofeno, polibenztiofeno,
- Polipiridina
- Poliimida.

14. Material compuesto según alguna de las reivindicaciones 1 a 13 **caracterizado** en tanto que las mezclas contienen polímeros ácidos de la reivindicación 11 y polímeros básicos de la reivindicación 12 y de la reivindicación 8.

15. Material compuesto según por lo menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** en tanto que contiene filosilicatos y/o tectosilicatos funcionalizados que han sido modificados mediante la inserción controlada de moléculas espaciadoras y moléculas bifuncionales en los silicatos.

16. Material compuesto según la reivindicación 15, **caracterizado** en tanto que los medios funcionalizadores hidrofobantes presentan las fórmulas generales I y/o II:



donde los sustituyentes:

R1, R2, R3, R4 representan independientemente el uno del otro, hidrógeno, un radical de hidrocarburos no ramificado, ramificado, saturado o no saturado con 1 a 40, preferiblemente 1 a 20 átomos, los cuales contienen como mínimo un grupo funcional, o 2 de los radicales están unidos entre ellos, especialmente en forma de grupo heterocíclico con 5 a 10 átomos de carbono preferiblemente con uno o más átomos de nitrógeno,

X representa fósforo o nitrógeno,

Y representa oxígeno o azufre,

n representa un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 3 y

Z se trata de un anión.

17. Material compuesto según alguna de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** en tanto que la capacidad de intercambio iónico del polímero utilizado es de entre 0,1 y 12 miliequivalentes por gramo.

18. Material compuesto no conductor iónico y membranas de mezclas de material compuesto, obtenible a partir de los polímeros descritos en las reivindicaciones de 1 a 14 en un 20 hasta 98% en peso, y filosilicatos/tectosilicatos en un 2 hasta 80% en peso, para el uso en procesos con membranas y procesos de separación con membranas.

19. Uso de materiales compuestos y membranas de mezcla de materiales compuestos según alguna de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados** por poderse introducir en celdas de combustible de membrana, especialmente celdas de combustible de hidrógeno o celdas directas de metanol combustible DMFC a temperaturas de -40°C a 200°C.

20. Uso de algún material compuesto según las reivindicaciones 1 a 18 **caracterizado** en tanto que el material compuesto y las membranas de mezcla de materiales compuestos se pueden introducir en procesos de separación con membranas como la diálisis, la diálisis por difusión, separación de gases, pervaporación, perstracción, micro, ultra y nanofiltración así como la ósmosis inversa.

21. Uso de materiales compuestos y membranas de mezcla de materiales compuestos según alguna de las reivindicaciones 1 a 18 **caracterizadas** por poderse utilizar como membrana catalítica o en reactores de membrana.

22. Uso de materiales compuestos según, como mínimo, una de las reivindicaciones 1 a 17 para el recubrimiento de objetos planos, especialmente membranas, films y electrodos.

23. Proceso para la fabricación de materiales compuestos según la reivindicación 1, **caracterizado** en tanto que los componentes (A), (B), (C) y (D) de la reivindicación 1, se ponen en contacto el uno con el otro a temperaturas de -40°C a 300°C en un disolvente o, dado el caso, sin disolvente.

24. Membrana que contiene un material compuesto según alguna de las reivindicaciones 1-18.

25. Fabricación de un material compuesto o una membrana de material compuesto según la reivindicación 24, **caracterizados** en tanto que la membrana, que consiste en alguna mezcla o simplemente en alguno de los componentes de alguna de las reivindicaciones 1-18, es recubierta con un componente silícico mediante una disolución o dispersión que lo contenga o sin disolvente.

26. Fabricación de una membrana de material compuesto según la reivindicación 25 o de un material compuesto, **caracterizados** en tanto que el componente silícico es recubierto con una disolución o dispersión o sin disolvente o con una mezcla de compuestos de las reivindicaciones 1 a 18.

## ES 2 293 901 T3

27. Uso de un material compuesto según la reivindicación 1 en membranas y procesos de membrana para la estabilización contra la degradación microbial o el ataque oxidativo.

5 28. Preparación de un material compuesto según la reivindicación 23, **caracterizado** en tanto que el compuesto inorgánico se mezcla con, al menos, dos componentes básicos distintos, que pueden tener peso molecular elevado o bajo.

10 29. Un proceso según la reivindicación 23 **caracterizado** en tanto que los materiales compuestos son procesados en piezas con forma de cualquier tipo.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

