

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 835 574**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00 (2014.01)
C09D 11/10 (2014.01)
C09D 11/52 (2014.01)
D04H 1/728 (2012.01)
D01D 5/00 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.01.2015** **PCT/EP2015/000086**
87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015** **WO15124250**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2015** **E 15700640 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2020** **EP 3107970**

54 Título: **Métodos de uso de formulaciones de tinta de catalizador estables en la formación de fibras, y artículos que comprenden tales fibras**

30 Prioridad:

20.02.2014 US 201461942497 P
05.05.2014 US 201461988514 P
07.05.2014 US 201461989724 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.06.2021

73 Titular/es:

MERCK PATENT GMBH (100.0%)
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

KAS, ONUR;
MOORE, ASHLEY;
SYLVIA, RYAN y
TKACIK, GABRIEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 835 574 T3

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

DESCRIPCIÓN

Métodos de uso de formulaciones de tinta de catalizador estables en la formación de fibras, y artículos que comprenden tales fibras

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al electrohilado de formulaciones de tinta estables que comprenden un polímero de electrohilado seleccionado de polímeros que comprenden halógeno, a la estera fibrosa electrohilada así obtenida así como a artículos que comprenden tal estera fibrosa electrohilada.

Antecedentes y descripción de la técnica anterior

10 Las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones muestran un gran potencial como fuente futura de energía eléctrica. Sin embargo, su comercialización se ha visto obstaculizada por el coste. El coste del conjunto de electrodos de membrana (MEA) es una parte significativa del coste total del apilamiento de pilas de combustible y está dominado por el coste del catalizador, que frecuentemente es platino. Con el fin de reducir los costes globales, es necesario reducir la carga de catalizador requerida, para lo cual es de interés un aumento de la actividad catalítica, en particular para la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo en una pila de combustible de hidrógeno/aire.

15 Pueden conseguirse aumentos significativos en la utilización de platino y la correspondiente reducción de costes mediante el empleo de una capa de electrodo nanoestructurado, en vez de un electrodo convencional pintado o pulverizado. En el documento WO 2012/058425, Pintauro y Zhang dan a conocer una capa de electrodo nanoestructurado preparada mediante electrohilado a través de una aguja metálica. Se notificó un mayor rendimiento para un MEA de nanofibras con una carga de platino de 0,1 mg/cm² a 524 mW/cm² en comparación con 519 mW/cm² para un MEA autoadhesivo con una carga de platino de 0,4 mg/cm².

Aumentar la producción en un sistema de electrohilado basado en agujas es difícil por múltiples motivos y puede que no conduzca a una productividad de fibras lo suficientemente alta como para lograr reducciones de costes suficientes.

25 Son posibles mayores productividades en la producción de fibras, por ejemplo, con sistemas sin boquillas (o sin agujas), tal como están disponibles, por ejemplo, de Elmarco s.r.o. Además, los sistemas sin boquillas no tienen problemas de obstrucción de las agujas, lo que constituye un posible problema en el hilado de disoluciones que contienen partículas. Mayores productividades en el hilado de fibras dan como resultado velocidades de línea más rápidas y, en consecuencia, menores costes de fabricación.

30 Las tintas de electrohilado para los presentes fines comprenden un catalizador sobre un portador, un ionómero, un polímero de electrohilado y un disolvente. Experimentos con el objetivo de aumentar el electrohilado de tintas que comprenden catalizador de platino condujeron al sorprendente descubrimiento de inestabilidad química y física de las tintas. Las mediciones de viscosidad de la tinta indican, por ejemplo, una caída en la viscosidad tras el tiempo de mezclado que, sin querer restringirse a la teoría, puede atribuirse a una dispersión mejorada del catalizador o a una reducción del peso molecular promedio del polímero. Tal fenómeno de inestabilidad no se ha documentado hasta la fecha en la bibliografía. Sin querer restringirse a la teoría, es posible que el platino sobre un portador de carbono pueda oxidar alcoholes, que pueden usarse como disolvente en tintas de electrohilado, a aldehídos, cetonas o ácidos, tal como comentan por ejemplo M. Nadal y R.D. Gonzalez en *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 1985, 24, 525-531 para la oxidación de etanol sobre catalizadores de Pt/SiO₂, y en muchas otras referencias tales como *Applied Catalysis* 1992, A 86, 147-163 y *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 70, 621-629.

40 Una tinta inestable haría muy difícil producir resultados constantes y reproducibles en cualquier proceso de producción, particularmente en un proceso de producción a escala industrial. Además, las variaciones en las propiedades de la tinta requerirían la adaptación constante de los parámetros de hilado, sin permitir todavía producir fibras uniformes.

45 En aplicaciones de pilas de combustible, las nanofibras de PVDF generalmente están limitadas a su uso en la membrana tal como se da a conocer por ejemplo en S.W. Choi *et al.*, *Journal of Power Sources* 180 (2008), 167-171; en I. Shabani *et al.*, *Journal of Membrane Science* 368 (2011) 233-240; en H.S. Thiam *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 9474-9483; en el documento EP 2 642 569 A1; en S. Cavagliere *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 4761; y en Z. Dong *et al.*, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4886-4904.

El documento JP-A-2003-353528 da a conocer la coagulación en húmedo de una composición de catalizador-polímero que comprende PVDF y catalizador sobre un soporte de carbono.

50 El documento US 2002/0019308 A1 da a conocer un catalizador compuesto que comprende una partícula de catalizador y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en una resina de intercambio catiónico porosa o en forma de red y un polímero hidrófobo poroso o en forma de red, en el que el polímero hidrófobo puede ser, por ejemplo, un fluoropolímero.

55 El documento WO 00/45448 A2 da a conocer una tinta de catalizador para una pila de combustible que incluye un material catalítico y poli(fluoruro de vinilideno).

Sin embargo, no parece haber ninguna divulgación sobre el uso de nanofibras de PVDF electrohiladas en ningún electrodo que comprende Pt/C.

Por tanto, también es uno de los objetos de la presente invención proporcionar una tinta de electrohilado estable que comprende un catalizador, permitiendo dicha tinta un procesamiento reproducible y constante en un proceso de electrohilado.

Sumario de la invención

Los presentes inventores han encontrado ahora sorprendentemente que los objetos anteriores pueden lograrse o bien individualmente o bien en cualquier combinación mediante el procedimiento de la presente solicitud.

La presente solicitud proporciona por tanto un procedimiento para la producción de una estera fibrosa electrohilada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

(a) proporcionar a un aparato de electrohilado una formulación de tinta que comprende

(i) metal soportado sobre un portador,

(ii) un ionómero,

(iii) un polímero de electrohilado seleccionado del grupo de polímeros que comprenden halógeno, y

(iv) un disolvente, y

(b) posteriormente electrohilar la formulación de tinta para obtener una estera fibrosa electrohilada.

Además, la presente solicitud proporciona una estera fibrosa electrohilada que comprende

(i) metal soportado sobre un portador,

(ii) un ionómero, y

(iii) un polímero de electrohilado seleccionado del grupo de polímeros que comprenden halógeno.

La presente solicitud también proporciona un conjunto de electrodos de membrana (MEA) que comprende dicha estera fibrosa electrohilada así como una pila de combustible que comprende tal conjunto de electrodos de membrana.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la estera fibrosa electrohilada del ejemplo 1.

La figura 2 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la estera fibrosa electrohilada del ejemplo 2.

La figura 3 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la estera fibrosa electrohilada del ejemplo 3.

La figura 4 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la estera fibrosa electrohilada del ejemplo 6.

La figura 5 muestra los datos de rendimiento del conjunto de electrodos de membrana del ejemplo 4.

La figura 6 muestra los datos de rendimiento del conjunto de electrodos de membrana del ejemplo 7.

La figura 7 muestra datos de polarización de la pila de combustible de hidrógeno/aire del ejemplo 8 después de 0, 100, 250 y 500 ciclos.

La figura 8 muestra las viscosidades de las formulaciones de tinta del ejemplo 9 después de 0,5, 23, 47 y 62 horas tras el mezclado inicial.

La figura 9 muestra una representación esquemática de un conjunto de electrodos de membrana a modo de ejemplo.

Descripción detallada de la invención

Para los fines de la presente solicitud, el término "electrohilado sin boquilla" se usa para describir un proceso de electrohilado en donde los conos de Taylor, que dan como resultado chorros de hilado, se forman sobre una superficie libre, como la superficie de un cilindro o una superficie de un alambre tras recubrirse mediante una disolución de polímero (tal como se da a conocer por ejemplo en la patente estadounidense n.º 7.585.437 concedida a Jirsak *et al.*),

en contraposición a formarse en la punta de una aguja tras la inyección o extrusión de la disolución de polímero a través de la aguja.

Para los fines de la presente solicitud, el término "sccm" se usa para indicar "centímetro cúbico estándar por minuto".

5 Para los fines de la presente solicitud, el término "ionómero" se usa para indicar un polímero compuesto por macromoléculas en el que una proporción pequeña pero significativa de las unidades constitutivas tiene grupos iónicos o ionizables o ambos (véase también Pure and Applied Chemistry, vol. 78, n.º 11, págs. 2067-2074, particularmente la página 2071).

Para los fines de la presente solicitud, el término "unidad de monómero" se usa para indicar la unidad constitutiva más grande aportada a la estructura del polímero por una única molécula de monómero.

10 Para los fines de la presente solicitud, los términos "monómero" o "molécula de monómero" se usan de manera sinónima e indican una molécula que puede experimentar polimerización, aportando de ese modo una unidad constitutiva ("unidad de monómero") al polímero. El término "monómero halogenado" se usa para indicar un monómero que comprende halógeno.

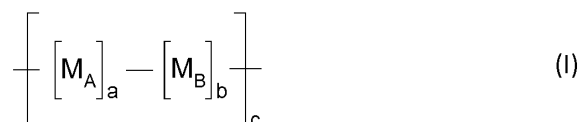
15 Para los fines de la presente solicitud, un asterisco ("*") indica una unión a un grupo o unidad adyacente y, en el caso de un oligómero o polímero, puede indicar una unión a una unidad de repetición adyacente o a cualquier otro grupo comprendido en el oligómero o polímero.

En términos generales, la presente formulación de tinta comprende (i) metal soportado sobre un portador, (ii) un ionómero, (iii) un polímero de electrohilado y (iv) un disolvente.

20 Aunque puede usarse cualquier metal que pueda soportarse sobre un portador en el presente procedimiento, se prefiere no obstante que el metal se seleccione del grupo que consiste en Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, lantánidos, actínidos y cualquier combinación de los mismos. Más preferiblemente, dicho metal puede seleccionarse del grupo que consiste en Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag y Au. Incluso más preferiblemente, dicho metal puede seleccionarse del grupo que consiste en Ni, Pd, Pt, Cu, Ag y Au. Todavía incluso más preferiblemente, dicho metal puede seleccionarse del grupo que consiste en Ni, Pd y Pt. Lo más preferiblemente, dicho metal es Pt.

25 El portador sobre el que se soporta el metal puede ser cualquier material inerte sobre el que puedan soportarse metales. Pueden seleccionarse ejemplos adecuados de tales portadores del grupo que consiste en carbono, óxidos, haluros y combinaciones de los mismos. Pueden seleccionarse por ejemplo óxidos adecuados del grupo que consiste en alúmina, magnesia, sílice, y cualquier combinación de estos. Un haluro adecuado es por ejemplo cloruro de magnesio. El portador más preferido sobre el que se soporta el metal es carbono.

El ionómero usado en el presente documento puede describirse mediante la fórmula (I)



en la que

M_A es una unidad de repetición eléctricamente neutra;

35 M_B es una unidad de repetición iónica o ionizable;

a es al menos 1 y como máximo 50;

b es 1; y

c es al menos 5 y como máximo 10.000.

40 Pueden representarse unidades de repetición eléctricamente neutras M_A preferidas mediante la fórmula general $-CR^1R^2-CR^3R^4-(X^1)_d-$ en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X^1 y d son tal como se definen a continuación.

45 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en H, F, Cl, Br, I, alquilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, arilo que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono y arilo que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono sustituido con un alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono así como alquilo y arilo análogos en los que uno o más hidrógenos se reemplazan por flúor. Más preferiblemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en H, F, alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, arilo que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono y arilo que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono sustituido con un alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono así como alquilo y arilo análogos en los que uno o más hidrógenos se reemplazan por flúor. Incluso más preferiblemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan

independientemente entre sí del grupo que consiste en H, F, metilo, etilo y fenilo así como los respectivos análogos de metilo, etilo y fenilo en los que uno o más hidrógenos se reemplazan por flúor. Lo más preferiblemente, R¹, R², R³ y R⁴ son F.

Ejemplos de alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, 2-metilbutilo, n-pentilo, s-pentilo, ciclopentilo, neo-pentilo, n-hexilo, ciclohexilo, neo-hexilo, n-heptilo, cicloheptilo, n-octilo, ciclooctilo, 2-etilhexilo, nonilo y decilo así como los respectivos análogos fluorados en los que uno o más hidrógenos se reemplazan por flúor. Ejemplos preferidos de alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, s-butilo, n-pentilo y n-hexilo así como los respectivos análogos fluorados en los que uno o más hidrógenos se reemplazan por flúor.

X¹ puede seleccionarse del grupo que consiste en O, S, NR⁵ y PR⁵, seleccionándose R⁵ del grupo que consiste en H, alquilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, arilo que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono y arilo que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono sustituido con un alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono así como alquilo y arilo análogos en los que uno o más hidrógenos se reemplazan por flúor. Lo más preferiblemente, X¹ es O.

d puede ser 0 o 1. Preferiblemente, d es 0.

Pueden representarse unidades de repetición iónicas o ionizables M_B preferidas mediante la fórmula general -(CR⁶R⁷)_e-(CR⁸R⁹)₋ en la que R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y e son tal como se definen a continuación.

R^6 , R^7 y R^8 se seleccionan independientemente entre sí tal como se definió anteriormente para R^1 , R^2 , R^3 y R^4 .

e puede ser 0 o 1. Preferiblemente, e es 1.

R⁹ puede representarse mediante la fórmula general $-(R^{10})_fX^2$ en la que R¹⁰, f y X² son tal como se definen a continuación.

f puede ser 0 o 1. Preferiblemente, f es 1.

X^2 puede ser $-SO_3H$ o $-PO_3H_2$. Preferiblemente, X^2 es $-SO_3H$.

R^{10} se representa mediante la fórmula general $-(X^3)_g-(R^{11})_h-(X^4)_i-(R^{12})_j-$ con $X^3, X^4, R^{11}, R^{12}, g, h, i$ y j tal como se definen a continuación.

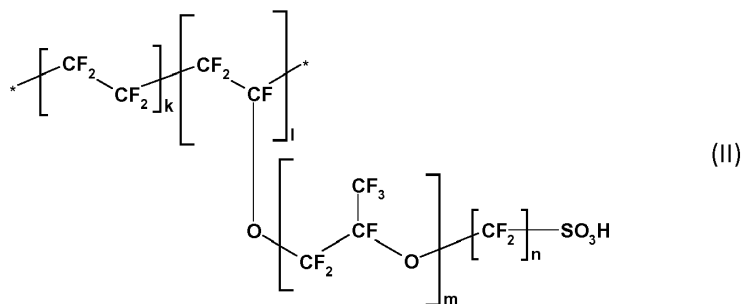
X^3 y X^4 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en O, S, NR^5 y PR^5 , con R^5 tal como se definió anteriormente. Preferiblemente, X^3 y X^4 son O.

g, h, l y j pueden ser independientemente entre sí al menos 0 y como máximo 10, preferiblemente al menos 1 y como máximo 5.

R¹¹ y R¹² pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en alcanodiilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, arileno que tiene desde uno hasta de 6 a 10 átomos de carbono y arileno que tiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono sustituido con un alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono así como alquilo y arilo análogos en los que uno o más hidrógenos se reemplazan por flúor.

Ejemplos de alcanodiilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono son metileno ($-\text{CH}_2-$), etanodiilo, n-propanodiilo, i-propanodiilo etc. así como los respectivos análogos en los que uno o más hidrógenos se reemplazan por un flúor.

Se prefieren particularmente ionómeros de fórmula general (II)



en la que k es al menos 6 y como máximo 10, l es 1, m es 0 o 1 y n es al menos 2 y como máximo 4. Un ejemplo de un ionómero de este tipo es NafionTM, que está disponible comercialmente de DuPont.

Pueden seleccionarse disolventes adecuados del grupo que consiste en agua y disolventes orgánicos. Se seleccionan disolventes preferidos del grupo que consiste en agua, éteres de fórmula general $R^{13}-O-R^{14}$, alcoholes de fórmula

- general $R^{15}\text{-OH}$, cetonas de fórmula general $R^{16}\text{-C(=O)-R}^{17}$, amidas de fórmula general $(R^{16})_2\text{N-C(=O)-R}^{17}$ y cualquier combinación de los mismos, en las que R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} se seleccionan independientemente entre sí de alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono y alquilo fluorado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, y R^{17} se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono y alquilo fluorado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, o R^{13} y R^{14} pueden seleccionarse juntos de alcanodiilo que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono y alcanodiilo fluorado que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono, o R^{16} y R^{17} pueden seleccionarse juntos de alcanodiilo que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono y alcanodiilo fluorado que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono. Con respecto a R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} , el término "fluorado" significa que al menos un hidrógeno se reemplaza por flúor.
- Ejemplos de éteres particularmente adecuados son dimetil éter, etil metil éter, dietil éter, butil etil éter, diisopropil éter, tetrahidrofurano, los respectivos análogos fluorados y cualquier combinación de estos.
- Ejemplos de alcoholes particularmente adecuados son metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol, 3-metil-1-butanol, 3-metil-2-butanol, los respectivos análogos fluorados y cualquier combinación de estos. Ejemplos preferidos son metanol, etanol, n-propanol, i-propanol y cualquier combinación de estos. Los ejemplos más preferidos son n-propanol, i-propanol y cualquier combinación de estos.
- Ejemplos de cetonas particularmente adecuadas son acetona, 2-butanona (etilmetilcetona), 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 3-hexanona, 4-hexanona, 2-octanona, 3-octanona, 4-octanona, acetofenona, los respectivos análogos fluorados y cualquier combinación de estos. La cetona más preferida es acetona.
- Ejemplos de amidas particularmente adecuadas son N,N-dimetilformamida ("DMF") y N,N-dimetilacetamida ("DMAc").
- Preferiblemente, dicho disolvente comprende agua y un alcohol de fórmula general $R^{15}\text{-OH}$ tal como se definió anteriormente. Más preferiblemente, dicho disolvente consiste en agua y un alcohol de fórmula general $R^{15}\text{-OH}$ tal como se definió anteriormente.
- El polímero de electrohilado comprendido en la presente formulación de tinta comprende al menos un polímero que comprende halógeno. Preferiblemente, dicho polímero que comprende halógeno comprende flúor, cloro o ambos. Más preferiblemente, dicho polímero que comprende halógeno comprende flúor, o flúor y cloro. Lo más preferiblemente, dicho polímero que comprende halógeno comprende flúor.
- En el caso de que el presente polímero de electrohilado comprenda dos o más polímeros que comprenden halógeno, son diferentes entre sí.
- El polímero de electrohilado es diferente del ionómero definido anteriormente en la presente solicitud. Preferiblemente, el polímero de electrohilado no comprende ninguna unidad de repetición iónica o ionizable.
- Expresado de otra forma, dicho polímero que comprende halógeno comprende preferiblemente unidades de monómero que comprenden flúor, cloro y ambos, flúor y cloro. Más preferiblemente, dicho polímero que comprende halógeno comprende unidades de monómero que comprenden flúor o flúor y cloro. Lo más preferiblemente, dicho polímero que comprende halógeno comprende unidades de monómero que comprenden flúor.
- El presente polímero que comprende halógeno puede ser por ejemplo un homopolímero o un copolímero. Un homopolímero puede caracterizarse porque consiste en unidades de monómero idénticas solo. Por otro lado, un copolímero puede caracterizarse porque consiste en más de un tipo de unidades de monómero. El término "tipo de unidad de monómero" se usa para indicar unidades de monómero idénticas; un homopolímero puede decirse por ejemplo que consiste en un único tipo de monómero. Como ejemplos de copolímeros, pueden mencionarse copolímeros al azar o copolímeros de bloque.
- Preferiblemente, dicho polímero que comprende halógeno comprende una unidad de monómero de alcanodiilo de fórmula general (III)
- $$^*-[C_2H_{4-p-q-r}Y^1_pY^2_qY^3_r]-^* \quad (III)$$
- en la que Y^1 , Y^2 , Y^3 , p, q y r son tal como se definen a continuación.
- p se selecciona del grupo que consiste en 1, 2, 3 y 4, q se selecciona del grupo que consiste en 0, 1, 2 y 3, y r se selecciona del grupo que consiste en 0, 1, 2 y 3, con la condición de que $p + q + r \leq 4$. Lo más preferiblemente, p se selecciona del grupo que consiste en 1, 2, 3 y 4, q se selecciona del grupo que consiste en 0, 1 y 2, y r es 1, con la condición de que $p + q + r \leq 4$.
- Y^1 es flúor.
- Y^2 es cloro.

5 Y^3 , en cada aparición independientemente de la otra, se selecciona del grupo que consiste en alquilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, alquilo halogenado que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, alcoxilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono y alcoxilo halogenado que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono. Preferiblemente, Y^3 , en cada aparición independientemente de la otra, se selecciona del grupo que consiste en alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, alquilo halogenado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, alcoxilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono y alcoxilo halogenado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, Y^3 se selecciona de alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono o alquilo halogenado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono.

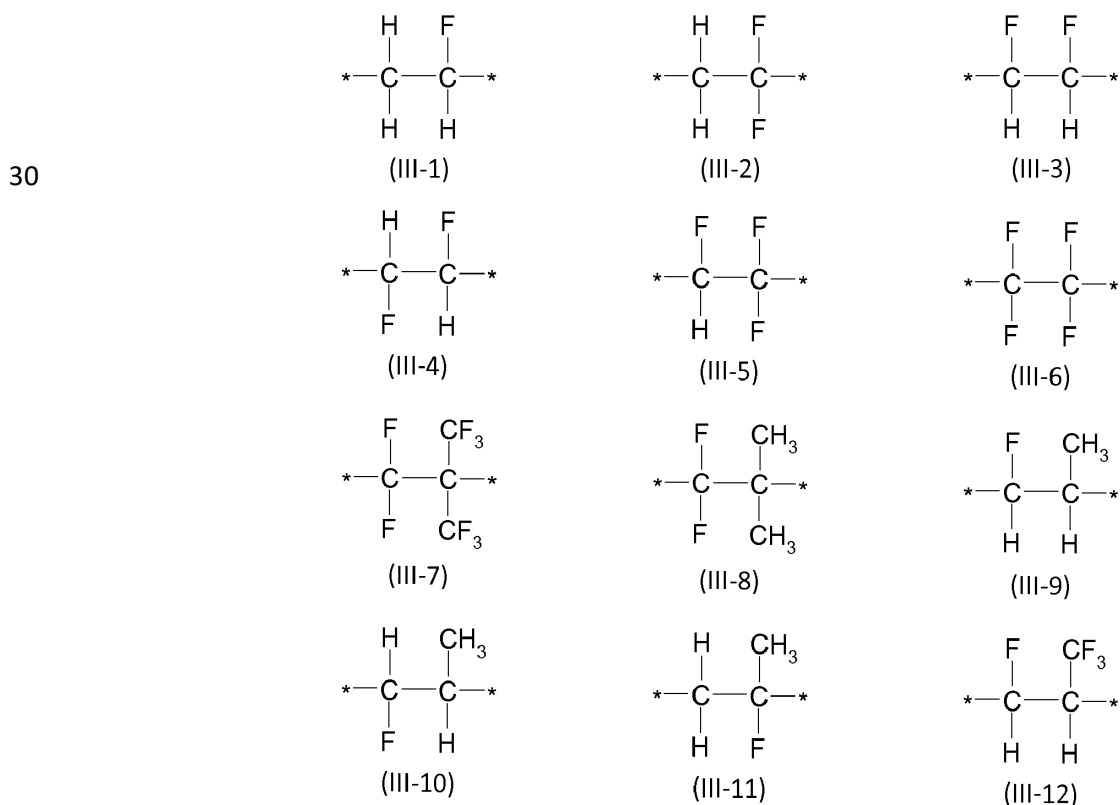
10 Para Y^3 , pueden seleccionarse ejemplos adecuados de alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, 2-metilbutilo, n-pentilo, s-pentilo, ciclopentilo, neo-pentilo, n-hexilo, ciclohexilo, neo-hexilo, n-heptilo, cicloheptilo, n-octilo, ciclooctilo, 2-etilhexilo, nonilo y decilo, y más preferiblemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, s-butilo, n-pentilo y n-hexilo, siendo metilo el más preferido.

15 Para Y^3 , pueden representarse ejemplos adecuados de alcoxilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono mediante la fórmula general $-O-R^{20}$, en la que R^{20} se selecciona de alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono tal como se definió anteriormente con respecto a Y^3 .

Los términos "alquilo halogenado" y "alcoxilo halogenado" se usan para indicar alquilo, respectivamente alcoxilo en el que al menos uno de los átomos de hidrógeno se reemplaza por halógeno, preferiblemente por flúor o cloro, o si se reemplaza más de un átomo de hidrógeno, preferiblemente por flúor o cloro o ambos.

20 Con respecto a Y^3 , en dicho alquilo o alquilo halogenado uno o más átomos de carbono pueden reemplazarse opcionalmente por un heteroátomo. Pueden seleccionarse heteroátomos adecuados, por ejemplo, del grupo que consiste en $-O-$, $-S-$, $-Se-$, $-N(R^{18})-$, $=N-$, $-P(R^{18})-$, $-Si(R^{18})(R^{19})-$ y $-Ge(R^{18})(R^{19})-$, en los que R^{18} y R^{19} se seleccionan independientemente entre sí de alquilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono y cicloalquilo que tiene desde 3 hasta 20 átomos de carbono. R^{18} y R^{19} pueden estar opcionalmente halogenados, es decir, comprenden al menos un halógeno, preferiblemente flúor o cloro y lo más preferiblemente flúor. Preferiblemente, pueden seleccionarse heteroátomos adecuados del grupo que consiste en $-O-$, $-S-$, $-N(R^{18})-$, $=N-$ y $-Si(R^{18})(R^{19})-$, con R^{18} y R^{19} tal como se definieron anteriormente. Lo más preferiblemente, el heteroátomo adecuado es $-O-$.

Pueden seleccionarse ejemplos preferidos de unidades de monómero adecuadas de fórmula general (III) del grupo que consiste en las siguientes fórmulas (III-1) a (III-12)



De las unidades de monómero (III-1) a (III-39), se prefieren más las unidades de monómero (III-2), (III-6), (III-21), (III-31), (III-32) y (III-39). Incluso se prefieren más unidades de monómero seleccionadas del grupo que consiste en (III-2), (III-6) y (III-21). Se prefieren todavía incluso más unidades de monómero de fórmula (III-2) o fórmula (III-6). La más preferida es la unidad de monómero de fórmula (III-2).

- 5 Las unidades de monómero de fórmula general (III) pueden obtenerse a partir de los respectivos monómeros de olefina o epóxido (tipo oxirano) mediante polimerización usando métodos convencionales.

Además de uno o más tipos de unidad de monómero de fórmula general (III), el presente polímero que comprende halógeno puede comprender también uno o más tipos de unidad de monómero no halogenada, derivada por polimerización de monómero no halogenado.

- 10 Los ejemplos preferidos de tal monómero no halogenado pueden seleccionarse de olefinas no halogenadas, más preferiblemente de olefinas no halogenadas que tienen desde 2 hasta 20 átomos de carbono e incluso más preferiblemente de olefinas no halogenadas que tienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono, en las que opcionalmente uno o más átomos de carbono que no forman parte de un enlace olefínico (es decir, el doble enlace carbono-carbono) pueden reemplazarse por un heteroátomo tal como se definió anteriormente.

- 15 Pueden seleccionarse ejemplos de polímeros adecuados que comprenden halógeno del grupo que consiste en politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(hexafluoropropileno), y poli(fluoruro de vinilo) (PVF). De estos, se prefieren politetrafluoroetileno (PTFE) y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF). Poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) es el más preferido.

- 20 Tales polímeros que comprenden halógeno están disponibles de varios proveedores comerciales, tales como por ejemplo Arkema, Solvay y DuPont por mencionar solo unos pocos.

- Opcionalmente, dicho polímero de electrohilado puede comprender además un polímero diferente del polímero que comprende halógeno tal como se definió anteriormente. Tal polímero diferente de dicho polímero que comprende halógeno puede seleccionarse por ejemplo del grupo que consiste en poli(ácido acrílico), polimetacrilato, poliamida, poliimida, poliuretano, polibencimidazol, policarbonato, poliacrilonitrilo, poli(alcohol vinílico), poli(ácido láctico), poli(óxido de etileno), poliestireno, polianilina, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(acrilamida), policaprolactona, poli(etileno-co-alcohol vinílico), polisulfona (PSU), polietersulfona (PES), y cualquier combinación de estos.

- 30 En el caso de dicho polímero de electrohilado que comprende un polímero diferente del polímero que comprende halógeno tal como se definió anteriormente, tal polímero diferente de dicho polímero que comprende halógeno está comprendido en dicho polímero de electrohilado preferiblemente en como máximo el 20% en peso o el 10% en peso, más preferiblemente en como máximo el 5% en peso, incluso más preferiblemente en como máximo el 1% en peso, todavía incluso más preferiblemente en como máximo el 0,1% en peso o el 0,05% en peso o en como máximo el 0,01% en peso. Lo más preferiblemente, sin embargo, dicho polímero de electrohilado consiste en polímeros que comprenden halógeno solo.

- 35 Un polímero de electrohilado puede añadirse por varios motivos. Por ejemplo, la adición de un polímero de electrohilado puede usarse para cambiar la viscosidad de la formulación de tinta de electrohilado, que a su vez influye en la formación de fibras en el proceso de electrohilado. La adición de un polímero de electrohilado puede ayudar también a mejorar la capacidad de hilado de una formulación de tinta de electrohilado que de lo contrario es difícil de hilar debido a que sus componentes no se prestan bien al electrohilado.

- 40 La preparación de una formulación de tinta de electrohilado puede realizarse mezclando los componentes de la formulación de tinta, por ejemplo mediante molienda de bolas, agitación magnética, agitación mecánica, sacudida, sonicación, homogenización o cualquier método que haga uso de más de uno de estos. La elección del método de mezclado puede depender de las composiciones que van a mezclarse. Por ejemplo, podría ser útil mezclar la primera composición mediante molienda de bolas si el metal soportado sobre el portador está presente en partículas más grandes, que es necesario que se reduzcan en tamaño. La sonicación y agitación magnética o una combinación de ambas, posiblemente varios ciclos intermitentes repetidos de sonicación y agitación magnética, han demostrado ser particularmente útiles.

- 50 La duración del mezclado no está particularmente limitada y puede depender también de la naturaleza de la respectiva composición. Por ejemplo, la duración del mezclado puede elegirse en el intervalo de desde unos pocos segundos hasta una semana o incluso más. Puede ser por ejemplo de al menos 1 s, 5 s, 10 s, 30 s, 1 min, 5 min, 10 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 9 h, 12 h, 15 h, 18 h, 21 h, 1 día, 2 días, 3 días, 4 días, 5 días, 6 días, 7 días o incluso más.

- 55 Como alternativa a la temperatura ambiente, el mezclado también puede realizarse a temperatura superior o inferior. La elección de la temperatura puede depender también de la naturaleza de la respectiva composición que va a mezclarse y puede elegirse por ejemplo basándose en la miscibilidad y/o solubilidad y/o estabilidad térmica de los componentes de la composición que va a mezclarse.

- Preferiblemente, la tinta de electrohilado comprende al menos el 1% en peso (por ejemplo al menos el 1% en peso o el 2% en peso o el 3% en peso o el 4% en peso o el 5% en peso) de las fracciones combinadas de metal con portador, ionómero y polímero de electrohilado, con el % en peso en relación con el peso total de la tinta de electrohilado.
- 5 Preferiblemente, la tinta de electrohilado comprende como máximo el 30% en peso (por ejemplo como máximo el 25% en peso o el 20% en peso o el 19% en peso o el 18% en peso o el 17% en peso o el 16% en peso o el 15% en peso o el 14% en peso o el 13% en peso o el 12% en peso o el 11% en peso o el 10% en peso) de las cantidades combinadas de metal con portador, ionómero y polímero de electrohilado, con el % en peso en relación con el peso total de la tinta de electrohilado.
- 10 Preferiblemente la tinta de electrohilado comprende metal con portador, ionómero y polímero de electrohilado en una razón de A : B : C, en la que
- A, es decir, metal junto con portador, es al menos 10 partes y como máximo 80 partes, por ejemplo al menos 12 o 14 o 16 o 18 o 20 o 22 o 24 o 26 o 28 o 30 o 32 o 34 o 36 o 38 o 40 o 42 o 44 o 46 o 48 o 50 partes, y por ejemplo como máximo 80 o 78 o 76 o 74 o 72 o 70 partes;
- 15 B es al menos 1 parte y como máximo 40 partes, por ejemplo al menos 2 o 3 o 4 o 5 o 6 o 7 o 8 o 9 o 10 o 11 o 12 o 13 o 14 o 15 partes, y por ejemplo como máximo 38 o 36 o 34 o 32 o 30 partes; y
- C es como máximo 60 partes, por ejemplo como máximo 58 o 56 o 54 o 52 o 50 o 48 o 46 o 44 o 42 o 40 o 38 o 36 o 34 o 32 o 30 o 28 o 26 o 24 o 22 o 20 o 18 o 16 o 14 o 12 o 10 o 8 o 6 o 4 o 2 o 1,5 o 1 o 0,5 o 0,1 o 0,01 o 0,001 partes,
- 20 siempre que la suma de A, B y C sea 100 partes, proporcionándose las partes en porcentaje en peso en relación con el peso total del catalizador (metal con portador), ionómero y polímero de electrohilado.
- La tinta de electrohilado así obtenida se somete a electrohilado en equipo de electrohilado para obtener la estera fibrosa electrohilada.
- 25 El equipo de electrohilado usado en la presente invención puede ser cualquier tipo de equipo de electrohilado. Se prefiere, sin embargo, que dicho equipo de electrohilado es un denominado equipo de electrohilado sin boquilla. El término "sin boquilla" es para indicar que la tinta de electrohilado no se hace pasar a través de una aguja.
- 30 En un proceso de electrohilado sin boquilla, la tinta de electrohilado puede colocarse, por ejemplo, en un baño, en el que se sumerge un tambor rotatorio o alternatively un electrodo de alambre rotatorio. El electrodo de alambre o tambor rotatorio porta una capa fina de tinta de electrohilado y se expone a un campo eléctrico que se establece entre una fuente de alto voltaje y un electrodo de tierra, o una fuente cargada de manera opuesta. Debido al campo eléctrico, se generan varios chorros de tinta de electrohilado y se recogen sobre una cinta colectora en movimiento, que se coloca preferiblemente entre el electrodo de alambre o tambor rotatorio y el electrodo de tierra para dar como resultado una estera fibrosa electrohilada.
- 35 Un proceso de electrohilado sin boquilla y el respectivo equipo se dan a conocer por ejemplo en los documentos WO 2005/024101, WO 2006/131081 y WO 2008/106903, todos asignados a Elmarco S.R.O. (Liberec, República Checa), un proveedor comercial de equipo de electrohilado sin boquilla.
- Los parámetros de electrohilado pueden depender de la naturaleza y las propiedades de la tinta de electrohilado. La determinación de tales parámetros de electrohilado, sin embargo, está bien dentro de las capacidades del experto en la técnica.
- 40 Preferiblemente, la distancia entre la superficie del baño, donde se mantiene la tinta de electrohilado, y la cinta colectora en movimiento, es de al menos 0,01 m y como máximo 2 m. Dicha distancia puede ser por ejemplo de al menos 0,05 m o 0,1 m o 0,2 m o 0,3 m o 0,4 m o 0,5 m. Dicha distancia puede ser por ejemplo de como máximo 1,9 m o 1,8 m o 1,7 m o 1,6 m.
- 45 Preferiblemente, el proceso de electrohilado se realiza a un voltaje aplicado de al menos 1,0 kV y de como máximo 200 kV. Dicho voltaje aplicado puede ser por ejemplo de al menos 2,0 kV o 3,0 kV o 4,0 kV o 5,0 kV o 10 kV. Dicho voltaje aplicado puede ser por ejemplo de como máximo 150 kV o 100 kV o 90 kV o 80 kV o 70 kV.
- En un aspecto de la presente invención, cualquiera de una variedad de soportes o sustratos porosos de una sola o de múltiples capas puede disponerse sobre la cinta colectora en movimiento y combinarse con la estera fibrosa electrohilada, formando de ese modo un material compuesto.
- 50 Los ejemplos de soportes o sustratos porosos de una sola o de múltiples capas incluyen, pero no se limitan a, materiales textiles no tejidos de filamentos, materiales textiles no tejidos soplados por fusión, materiales textiles no tejidos punzonados, materiales textiles no tejidos hidroligados, materiales textiles no tejidos depositados en húmedo, materiales textiles no tejidos unidos con resina, materiales textiles tejidos, materiales textiles de punto, películas perforadas, papel, y combinaciones de los mismos.

- En otro aspecto de la presente invención, la presente estera fibrosa electrohilada puede unirse a un soporte o sustrato poroso. La unión puede lograrse mediante métodos conocidos en la técnica, incluyendo pero sin limitarse a calandrado térmico entre rodillos de presión lisos calentados, unión ultrasónica y mediante unión de gas. La unión aumenta la fuerza y la resistencia a la compresión del medio de modo que el medio puede soportar las fuerzas asociadas con su manipulación, su conversión en un dispositivo útil y, dependiendo del método de unión usado, puede dar como resultado la adaptación de propiedades físicas tales como grosor, densidad y el tamaño y la forma de los poros.
- Por ejemplo, puede usarse calandrado térmico para reducir el grosor y aumentar la densidad y reducir la porosidad del medio de estera de nanofibras electrohilada, y reducir el tamaño de los poros. Esto, a su vez, disminuye la velocidad de flujo a través del medio a una presión diferencial aplicada dada. En general, la unión ultrasónica se unirá a un área más pequeña del medio de estera de nanofibras electrohilada que el calandrado térmico, y por tanto tiene un menor efecto sobre el grosor, la densidad y el tamaño de poro. La unión de gas tiene generalmente un efecto mínimo sobre el grosor, la densidad y el tamaño de poro, por tanto este método de unión puede ser preferible en aplicaciones en las que se desea mantener una velocidad de flujo de fluido superior.
- Cuando se usa calandrado térmico, debe tenerse cuidado de no unir en exceso la estera fibrosa electrohilada, de manera que las nanofibras se unan y ya no puedan conservar su estructura como fibras individuales. En caso extremo, una unión en exceso daría como resultado que las nanofibras se fundan completamente de manera que se formaría una película. Uno o ambos de los rodillos de presión usados se calientan hasta una temperatura de entre aproximadamente temperatura ambiental, por ejemplo, aproximadamente 25°C, y aproximadamente 300°C. La(s) estera(s) fibrosa(s) y/o sustrato o soporte poroso pueden comprimirse entre los rodillos de presión a una presión que oscila entre aproximadamente 0 lb/pulgada y aproximadamente 1000 lb/pulgada (178 kg/cm). La(s) estera(s) de nanofibra(s) puede(n) comprimirse a una velocidad de línea de al menos aproximadamente 10 pies/min (3 m/min).
- Las condiciones de calandrado, por ejemplo, temperatura de los rodillos, presión de contacto y velocidad de la línea, pueden ajustarse para lograr la solidez deseada. En general, la aplicación de una mayor temperatura, presión y/o tiempo de residencia bajo temperatura y/o presión elevada da como resultado una solidez aumentada.
- Otras etapas mecánicas, tales como estiramiento, enfriamiento, calentamiento, sinterización, recocido, enrollado, desenrollado, y similares, pueden incluirse opcionalmente en el proceso global de formación, conformación y fabricación de la estera fibrosa electrohilada según se desee.
- Por ejemplo, la presente estera fibrosa electrohilada puede estirarse en una única etapa o una pluralidad de etapas según se desee. Dependiendo del método de estiramiento usado para estirar la estera fibrosa electrohilada, el estiramiento puede ajustar las propiedades físicas de la estera incluyendo el grosor, la densidad y el tamaño y la forma de los poros formados en la estera. Por ejemplo, si la estera fibrosa electrohilada se estira en una única dirección (estiramiento uniaxial), el estiramiento puede lograrse mediante una única etapa de estiramiento o una secuencia de etapas de estiramiento hasta que se logra la razón de estiramiento final deseado.
- De manera similar, si la estera fibrosa electrohilada se estira en dos direcciones (estiramiento biaxial), el estiramiento puede realizarse mediante una única etapa de estiramiento biaxial o una secuencia de etapas de estiramiento biaxial hasta que se logran las razones de estiramiento final deseado. El estiramiento biaxial también puede conseguirse mediante una secuencia de una o más etapas de estiramiento uniaxial en una dirección y una o más etapas de estiramiento uniaxial en otra dirección. Las etapas de estiramiento biaxial en donde la estera fibrosa electrohilada se estira simultáneamente en dos direcciones y las etapas de estiramiento uniaxial pueden realizarse en secuencia en cualquier orden.
- Los métodos para estirar la estera fibrosa electrohilada no están particularmente limitados, y puede hacerse uso de tensado, laminación o inflado ordinario o una combinación de dos o más de estos. El estiramiento puede realizarse de manera uniaxial, biaxial, etc. En el caso de estiramiento biaxial, puede realizarse estiramiento en la dirección de la máquina y estiramiento en la dirección transversal o bien simultáneamente o bien sucesivamente.
- En la técnica se conocen diversos tipos de aparatos de estiramiento y pueden usarse para conseguir el estiramiento de la estera fibrosa electrohilada según la presente invención. El estiramiento uniaxial se consigue habitualmente mediante estiramiento entre dos rodillos en el que el segundo rodillo o posterior rota a una velocidad periférica mayor que el primer rodillo o anterior. El estiramiento uniaxial también puede lograrse en una máquina de tensado convencional.
- El estiramiento biaxial puede conseguirse estirando simultáneamente en dos direcciones diferentes en una máquina de tensado. Más comúnmente, sin embargo, el estiramiento biaxial se consigue estirando en primer lugar de manera uniaxial entre dos rodillos que rotan de manera diferencial tal como se describió anteriormente, seguido por o bien estiramiento de manera uniaxial en una dirección diferente usando una máquina de tensado o bien por estiramiento de manera biaxial usando una máquina de tensado. El tipo más común de estiramiento biaxial es cuando las dos direcciones de estiramiento están aproximadamente en ángulos rectos entre sí. En la mayoría de los casos, cuando está estirándose una lámina continua, una dirección de estiramiento es al menos aproximadamente paralela al eje largo de la lámina (dirección de la máquina) y la otra dirección de estiramiento es al menos aproximadamente perpendicular a la dirección de la máquina y está en el plano de la lámina (dirección transversal).

Después de que la estera fibrosa electrohilada se haya estirado de manera o bien uniaxial o bien biaxial, la estera fibrosa electrohilada porosa estirada puede calandrarse de nuevo. La estera fibrosa electrohilada estirada puede enviarse a un par de rodillos de calandrado calentados que actúan de manera cooperativa para formar una estera de grosor reducido en comparación con la estera que sale del aparato de estiramiento. Al regular la presión ejercida por estos rodillos de calandrado junto con la temperatura, el tamaño de poro de la estera fibrosa electrohilada final puede controlarse según se desee, permitiendo de ese modo el ajuste del tamaño de poro promedio.

La estera fibrosa electrohilada puede calentarse mediante cualquiera de una amplia variedad de técnicas antes de, durante y/o después del estiramiento. Los ejemplos de estas técnicas incluyen calentamiento por radiación tal como el proporcionado por calentadores de infrarrojos encendidos con gas o calentados eléctricamente, calentamiento por convección tal como el proporcionado por aire caliente en recirculación y calentamiento por conducción tal como el proporcionado por el contacto con rodillos calentados. Las temperaturas que se miden para fines de control de la temperatura pueden variar según el aparato usado y la preferencia personal.

En general, la temperatura o temperaturas pueden controlarse de manera que la estera fibrosa electrohilada se estira de manera aproximadamente uniforme de modo que las variaciones, si las hay, en el grosor de la estera estirada están dentro de los límites aceptables y de modo que la cantidad de estera fibrosa electrohilada microporosa estirada fuera de esos límites es aceptablemente baja. Resultará evidente que las temperaturas usadas para fines de control pueden estar próximas o no a las de la propia estera fibrosa electrohilada puesto que dependen de la naturaleza del aparato usado, las ubicaciones de los dispositivos de medición de la temperatura y las identidades de las sustancias u objetos cuya temperatura está midiéndose.

En una etapa posterior, las esteras fibrosas electrohiladas, o bien tal como se obtienen directamente del proceso de electrohilado o bien tras tratarse tal como se describió anteriormente, pueden usarse como ánodo o cátodo o ambos en un conjunto de electrodos de membrana.

En la figura 9 se muestra una representación esquemática de un conjunto de electrodos de membrana (600), tal como se usa por ejemplo en una pila de combustible, tal como por ejemplo una pila de combustible de membrana de intercambio de protones. Un conjunto de electrodos de membrana típico para una pila de combustible comprende dos capas de difusión de gas (GDL) (630a, 630b), con capas de electrodo de catalizador adyacentes (620a, 620b), cátodo y ánodo. En el ánodo, una primera capa de catalizador ayuda a separar el hidrógeno en protones y electrones. Los protones resultantes se desplazan entonces a través de la membrana de intercambio de protones (610) hasta el cátodo, en el que una segunda capa de catalizador ayuda a combinar los protones con oxígeno y electrones para formar agua y calor. En cualquier lado, tal conjunto de electrodos de membrana puede comprender además un dispositivo, tal como por ejemplo una placa de campo de flujo, que dirige el hidrógeno al ánodo y el oxígeno al cátodo.

Las capas de catalizador 620a y 620b pueden ser iguales o diferentes. En un aspecto de la presente invención, tales capas de catalizador comprenden la estera fibrosa electrohilada según la presente invención. Como catalizador de pila de combustible, se usa frecuentemente platino.

La membrana de intercambio de protones (610) puede ser generalmente un ionómero, y puede producirse por ejemplo a partir de Nafion™.

Métodos de prueba

Método de medición de la viscosidad: Se midió la viscosidad de las tintas usando un viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro (Middleboro, MA, EE.UU.) equipado con un husillo apropiado (por ejemplo S31, S34). Se colocaron aproximadamente 15 ml de disolución en un frasco de 20 ml y se tapó. Entonces se mantuvieron las muestras en un baño de agua a 25°C durante al menos 30 min para el equilibrado de la temperatura. Se sumergieron los husillos en el frasco y se seleccionó una velocidad de rotación del husillo adecuada (rpm) basada en la lectura del par de torsión. Se registraron los datos de viscosidad a una variedad de velocidades de husillo para capturar el comportamiento pseudoplástico de la muestra de tinta y ayudar a comparar los datos frente a diversas tintas que abarcan un amplio intervalo de viscosidades.

Método de medición de la conductividad: Se midió la conductividad de las muestras de tinta usando un medidor de conductividad SevenCompact de Mettler Toledo equipado con una sonda de conductividad InLab 731. Se colocaron aproximadamente 15 ml de disolución en un frasco de 20 ml y se tapó. Entonces se mantuvieron las muestras en un baño de agua a 25°C durante al menos 30 min para el equilibrado de la temperatura. Entonces se sumergió la sonda en el frasco y se recogieron los datos de conductividad de la tinta.

Cálculo de la carga de platino: Se calculó la carga de catalizador de platino multiplicando el peso de la estera electrohilada (determinado a partir del peso del electrodo antes y después del electrohilado) por las fracciones en peso de catalizador de Pt usado en su preparación, y se notifica en mgPt/cm^2 , suponiendo una distribución de partículas de catalizador homogénea dentro de la estera fibrosa.

Medición del diámetro de fibra: Se determinó el diámetro de fibra tal como sigue: Se tomó una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) a un aumento de 20.000 veces de cada muestra de estera de nanofibras. Se midieron los diámetros de al menos diez (10) nanofibras claramente distinguibles a partir de cada imagen de SEM, se registraron y se calculó el promedio.

Determinación del área de superficie electroquímica: Se determinó el área de superficie electroquímica activa del cátodo de la pila de combustible (electrodo de trabajo) mediante voltamperometría cíclica *in situ* en un accesorio de prueba de pila de combustible a 30°C con H₂ y N₂ completamente humidificados que fluyen en el ánodo y el cátodo, respectivamente. Usando un potenciostato VersaSTAT 4 (Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN), se cicló el voltaje del electrodo de trabajo desde 0,04 a 0,9 V (frente a SHE) a 100 mV para eliminar los óxidos superficiales de la superficie del catalizador, y a 20 mV para el cálculo del área de superficie. El área de superficie activa se determinó integrando los picos de adsorción/desorción de H₂ de la curva, restando la capacitancia de doble capa y calculando el promedio para obtener la densidad de carga de adsorción de hidrógeno (q_H, culombio/cm²). El área de superficie activa se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$ESA\left(\frac{m_{Pt}^2}{g_{Pt}}\right) = \frac{q_H}{\Gamma \cdot L}$$

donde Γ es la carga requerida para reducir una monocapa de protones sobre una superficie Pt lisa ($\Gamma = 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$), y L es la carga de catalizador del electrodo, en g_{Pt}/m²_{electrodo}.

Evaluación del rendimiento de la pila de combustible: Se evaluó el rendimiento de una sola pila en una pila de combustible de hidrógeno/aire (MEA de 5 cm²) conectada a un banco de pruebas 850E de Scribner Associates, Inc. (Southern Pines, NC). La temperatura de la célula se mantuvo a 80°C sin contrapresión, con flujos de gas reactivo de 125 sccm de H₂ en el ánodo y 500 sccm de aire en el cátodo, ambos a 80°C y el 100% de HR (% de humedad relativa). Se obtuvieron curvas de polarización mediante barrido del voltaje desde 0,2 V hasta el voltaje de circuito abierto, con un minuto de equilibrado entre registros.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran adicionalmente las ventajas de la presente invención.

Se usan las siguientes abreviaturas: PVDF para poli(fluoruro de vinilideno), PVP para polivinilpirrolidona, PVA para poli(alcohol vinílico), DMF para N,N-dimetilformamida, DMAc para N,N-dimetilacetamida y TFE para trifluoroetanol.

Ejemplo 1

Se preparó una formulación de tinta de electrohilado mezclando el 40% en peso de Pt sobre negro de carbono (polvo de catalizador de Pt/C HiSpec™ 4000, Johnson Matthey Pic, Londres, RU) en primer lugar con dimetilacetamida (DMAc), luego con resina de intercambio iónico Nafion™ (ionómero al 20% en peso de D2021 en alcohol/agua, DuPont, Wilmington, DE, EE.UU.), previamente secada y resuspendida en DMAc, con agitación y sonicación intermitentes, y luego añadiendo la disolución de polímero de electrohilado que comprende poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF, Kynar 761, Arkema) en DMAc. Las cantidades de los respectivos componentes añadidos se eligieron de manera que la formulación de tinta resultante tuviera una razón en peso de Pt/C : Nafion™ : PVDF de 40 : 30 : 30, y el contenido combinado total de polímero y catalizador era del 8,8% en peso con respecto al peso total de la formulación de tinta.

Tras la adición de la disolución de polímero de electrohilado, se agitó la formulación de tinta magnéticamente durante tres días, con eliminación diaria y posterior electrohilado sin boquilla de una porción de la formulación de tinta. Se midió la viscosidad de la formulación de tinta después de haber agitado la formulación de tinta durante tres horas y una vez al día durante tres días.

Se realizó el electrohilado sin boquilla en un aparato de electrohilado sin boquilla NS LAB 200 (Elmarco s.r.o., Liberec, CZ) para obtener una estera electrohilada. Se usó un sustrato no tejido liso (número de parte # HOP-60HCF de Hirose Paper Manufacturing Co. Ltd., Tosa-City, Kochi, Japón) como sustrato colector. Se vertieron 20 ml de la formulación de tinta en el baño de electrohilado y se hilaron sobre el sustrato no tejido usando un electrodo de hilado de 4 alambres bajo un campo eléctrico nominal de 50 kV. La distancia entre la superficie del baño de electrohilado y el sustrato colector era de aprox. 100 cm.

Se obtuvo muy poco producto después de 3 horas de mezclado. Después de 23, 48 y 67 horas de mezclado, se obtuvo una estructura con cuentas, con agrupaciones de Pt/C conectadas por fibras de polímero delgadas. En la figura 1 se proporciona una fotografía de SEM (microscopía electrónica de barrido) obtenida a partir de la ejecución de electrohilado después de 48 horas de mezclado.

Los resultados muestran que pueden obtenerse esteras electrohiladas que comprenden catalizador usando PVDF como polímero de electrohilado y que de hecho PVDF y Nafion™ pueden electrohilarse juntos, permitiendo por tanto el uso de la estera electrohilada en una aplicación de pila de combustible.

Ejemplo 2

Se preparó una formulación de tinta de electrohilado mezclando el 40% en peso de Pt sobre negro de carbono (polvo de catalizador de Pt/C HiSpec™ 4000, Johnson Matthey Pic, Londres, RU) en primer lugar con dimetilacetamida (DMAc), luego con resina de intercambio iónico Nafion™ (ionómero al 20% en peso de D2021 en alcohol/agua, DuPont,

Wilmington, DE, EE.UU.), previamente secada y resuspendida en DMAc, con agitación y sonicación intermitentes, y luego añadiendo la disolución de polímero de electrohilado que comprende poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF, Kynar 761, Arkema) en DMAc. Tras haberse añadido todos los componentes, se mezcló la tinta durante 24 horas. Las cantidades de los respectivos componentes añadidos se eligieron de manera que la formulación de tinta resultante tuviera una razón en peso de Pt/C : Nafion™ : PVDF de 40 : 30 : 30, y el contenido combinado total de polímero y catalizador era del 17,0% en peso con respecto al peso total de la formulación de tinta.

Se realizó el electrohilado según el ejemplo 1, excepto porque el campo eléctrico nominal se aumentó hasta 60 kV.

Al contrario que los experimentos con poli(ácido acrílico) ("PAA") como polímero de electrohilado, en el caso de PVDF como polímero de electrohilado, el mayor contenido combinado de polímero y catalizador no condujo a ningún problema con el quemado de las fibras. Bastante sorprendentemente, el mayor contenido combinado de polímero y catalizador dio como resultado una estructura de estera electrohilada (véase la figura 2 para una fotografía de SEM) que se asemejaba lo más estrechamente a las fibras electrohiladas a base de PAA previamente demostradas.

Ejemplo 3

Se preparó una formulación de tinta de electrohilado mezclando el 40% en peso Pt sobre negro de carbono (polvo de catalizador de Pt/C HiSpec™ 4000, Johnson Matthey Pic, Londres, RU) en primer lugar con dimetilformamida (DMF), luego con resina de intercambio iónico Nafion™ (ionómero al 20% en peso de D2021 en alcohol/agua, DuPont, Wilmington, DE, EE.UU.), previamente secada y resuspendida en DMF, con agitación y sonicación intermitentes, y luego añadiendo la disolución de polímero de electrohilado que comprende poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF, Kynar 761, Arkema) en DMF, seguido por la adición de acetona para aumentar la velocidad de evaporación del disolvente. Tras haberse añadido todos los componentes, se mezcló la tinta durante 24 horas. Las cantidades de los respectivos componentes añadidos se eligieron de manera que la formulación de tinta resultante tuviera una razón en peso de Pt/C : Nafion™ : PVDF de 40 : 10 : 50, y la razón en peso de DMF : acetona era de 90 : 10. El contenido combinado total de polímero y catalizador era del 13,3% en peso en relación con el peso total de la formulación.

Una capa de difusión de gas de papel carbón hidrofobizado con un recubrimiento microporoso (Sigracet 25BC con un grosor promedio de 235 µm y un peso de área promedio de 86 g/m², SGL Group, Wiesbaden, Alemania) se cortó a 5 cm² y se montó sobre un sustrato no tejido liso (número de parte # HOP-60HCF, Hirose Paper Manufacturing Co., Ltd, Tosa-City, Kochi, Japón).

Se realizó el electrohilado tal como se describió para el ejemplo 2. En la figura 3 se representa una fotografía de SEM de la estera electrohilada resultante. Muestra una estructura con agrupaciones de Pt/C conectadas con fibras "decoradas" pequeñas.

Ejemplo 4

Las esteras electrohiladas obtenidas en el ejemplo 3 se usaron como electrodos de nanofibras electrohiladas en un conjunto de electrodos de membrana (MEA). Las esteras electrohiladas se prensaron en caliente a cada lado de una membrana (Nafion™ 211, DuPont, Wilmington, DE, EE.UU.) a 140°C usando una prensa hidráulica de mesa Carver (n.º 3912, Carver Inc., Wabash, IN, EE.UU.).

Se calculó la carga de Pt a 0,138 mg Pt • cm⁻² para el cátodo y 0,093 mg Pt • cm⁻² para el ánodo.

Se recogieron datos de rendimiento del MEA en una pila de combustible de hidrógeno / aire a 80°C y el 100% de humedad relativa sin ninguna contrapresión y se muestran en la figura 5. Tal como puede observarse, el presente MEA suministra aproximadamente 250 mA • cm⁻² a 0,65 V, con una densidad de potencia máxima de alrededor de 280 mW•cm⁻².

Sorprendentemente, a pesar de la introducción de PVDF, que es un polímero hidrófobo, en la capa de catalizador (es decir, que comprende Pt), pudo obtenerse una pila de combustible de trabajo que, sin optimización adicional, lograba un buen rendimiento mientras que al mismo tiempo permitía una producción mejorada y más segura de la estera electrohilada.

Sin querer restringirse a la teoría, se cree que el rendimiento inferior en la región de actividad de la curva de polarización (véase la figura 4) puede deberse al bajo contenido de Nafion™ y ese rendimiento puede mejorarse mediante la optimización de la composición del MEA.

Ejemplo 5

Se preparó una formulación de tinta de electrohilado tal como se describió para el ejemplo 3, excepto porque la formulación de tinta resultante tenía una razón en peso de Pt/C : Nafion™ : PVDF de 40 : 36 : 24, y la razón en peso de DMF : acetona era de 70 : 30. El contenido combinado total de polímero y catalizador era del 13,3% en peso en relación con el peso total de la formulación.

Se realizó el electrohilado tal como se describió para el ejemplo 2, dando como resultado fibras "decoradas", desafortunadamente en cantidad insuficiente para la fabricación de un MEA.

Ejemplo 6

Se preparó una formulación de tinta de electrohilado tal como se describió para el ejemplo 3, excepto porque la formulación de tinta resultante tenía una razón en peso de Pt/C : Nafion™ : PVDF de 50 : 17 : 33. El contenido combinado total de polímero y catalizador era del 10% en peso en relación con el peso total de la formulación.

- 5 Se realizó el electrohilado tal como se describió para el ejemplo 2, dando como resultado la estera electrohilada mostrada en la figura 4.

Ejemplo 7

- 10 Las esteras electrohiladas obtenidas en el ejemplo 6 se usaron como electrodos de nanofibras electrohiladas en un conjunto de electrodos de membrana (MEA). Las esteras electrohiladas se prensaron en caliente a cada lado de una membrana (Nafion™ 211, DuPont, Wilmington, DE, EE.UU.) a 140°C usando una prensa hidráulica de mesa Carver (n.º 3912, Carver Inc., Wabash, IN, EE.UU.).

Se calculó la carga de Pt a 0,138 mg de Pt • cm⁻² para el cátodo y 0,093 mg de Pt • cm⁻² para el ánodo.

- 15 Se recogieron datos de rendimiento del MEA en una pila de combustible de hidrógeno / aire a 80°C y el 100% de humedad relativa sin ninguna contrapresión y se muestra en la figura 6 (véase la curva a 0 ciclos). Tal como puede observarse, el presente MEA suministra aproximadamente 250 mA • cm⁻² a 0,65 V, con una densidad de potencia máxima de alrededor de 410 mW • cm⁻².

- 20 Se generaron datos de durabilidad frente a la corrosión del carbono usando el protocolo de FCCJ de ciclado de voltaje desde 1,0 V hasta 1,5 V a una velocidad de barrido de 0,5 V • s⁻¹ bajo hidrógeno y nitrógeno. Después de 0, 100, 250, 500 y 1000 ciclos de corrosión, se registraron datos de polarización de la pila de combustible, mostrados en la figura 6. Tras el procedimiento de corrosión, la densidad de potencia había disminuido desde 306 mW • cm⁻² hasta 273 mW • cm⁻², una disminución del 11%, y la densidad de corriente a 0,65 V disminuyó desde 340 mA • cm⁻² hasta 253 mA • cm⁻², una disminución del 26%. Por comparación, un MEA comparable con poli(ácido acrílico) en lugar de PVDF mostró una pérdida del 16% para la densidad de potencia y del 59% para la densidad de corriente a 0,65 V.

- 25 Los presentes resultados muestran claramente una mejora significativa en la durabilidad para el presente MEA en comparación con un MEA convencional con PAA. Estos resultados son particularmente sorprendentes en vista del hecho de que, al mismo tiempo, el presente MEA según la presente invención mostró un buen rendimiento de generación de potencia.

Ejemplo 8 (comparativo)

- 30 Se preparó una formulación de tinta de electrohilado tal como se describió para el ejemplo 1, excepto porque la formulación de tinta resultante tenía una razón en peso de Pt/C : Nafion™ : PVDF de 55 : 30 : 15, y el contenido combinado total de polímero y catalizador era del 10% en peso con respecto al peso total de la formulación de tinta.

La formulación de tinta se pintó sobre una capa de difusión de papel carbón hidrofobizado con un recubrimiento microporoso (Sigracet 25BC con un grosor promedio de 235 µm y un peso de área promedio de 86 g/m², SGL Group, Wiesbaden, Alemania), cortado a 5 cm².

- 35 Se preparó un conjunto de electrodos de membrana (MEA) en analogía al ejemplo 4. Se calculó la carga de Pt a 0,145 mg de Pt • cm⁻² para el cátodo.

- 40 Se generaron datos de durabilidad frente a la corrosión del carbono tal como se describió en el ejemplo 7. Los datos de polarización de pila de combustible respectivos después de 0, 100, 250 y 500 ciclos se muestran en la figura 7. Después de solo 500 ciclos, la densidad de potencia pico disminuyó desde aproximadamente 400 mW • cm⁻² hasta aproximadamente 30 mW • cm⁻², y solo se conservaba el 4% de la densidad de corriente original a 0,65 V.

En cambio, después de 500 ciclos, el MEA del ejemplo 7, que comprendía PVDF, conservaba el 88% de su densidad de corriente original, y la densidad de potencia pico incluso aumentó ligeramente desde 306 mW • cm⁻² hasta 318 mW • cm⁻².

- 45 Estos resultados muestran que las esteras electrohiladas según la presente invención se comparan muy favorablemente con un recubrimiento convencional con respecto a la durabilidad del MEA, mientras que al mismo tiempo proporcionan buenas densidades de corriente y potencia.

Ejemplo 9

- 50 Se prepararon formulaciones de tinta de electrohilado mezclando el 40% en peso de Pt sobre negro de carbono (polvo de catalizador de Pt/C HiSpec™ 4000, Johnson Matthey Pic, Londres, RU) en primer lugar con diferentes combinaciones de polímero de electrohilado y disolvente tal como se enumeran en la tabla I a continuación para producir las respectivas formulaciones de tinta con el 2,5% en peso de polímero de electrohilado, el 8% en peso de Pt/C

y el 88,5% en peso de disolvente, con el % en peso en relación con el peso total de la formulación de tinta. Las formulaciones de tinta se mezclaron mediante agitación magnética y sonicación.

Tabla I

Referencia	Polímero de electrohilado	Disolvente
A	PVP	Agua
B	PVP	DMF
C	PVDF	DMAc
D	Nailon 6 (B24)	TFE
E	PVA	Agua

Se midieron las viscosidades de las formulaciones de tinta después de 0,5, 23, 47 y 62 horas tras el mezclado inicial de agitación magnética continua mostrándose los resultados en la figura 8.

Tal como puede observarse, se encontró una disminución significativa en la viscosidad para PVP, tanto en agua como DMF. Sin querer restringirse a la teoría, es posible que esta disminución se deba a un cambio en la estructura del PVP durante el mezclado con Pt/C. Esto conduce a la conclusión de que el PVP pueda no ser tan adecuado para su uso en una formulación de tinta de electrohilado que comprende Pt/C. Debido a que la viscosidad de las respectivas formulaciones de tinta que comprenden PVDF, nailon B24 y PVA aumentó bastante, estas parecen (sin querer restringirse a la teoría) adecuadas para su uso en una formulación de tinta de electrohilado.

Ejemplo 10

Se evaluó la oxidación del disolvente mediante CG-EM del espacio de cabeza. Se prepararon formulaciones de tinta mezclando el 40% en peso de Pt sobre negro de carbono (polvo de catalizador de Pt/C HiSpec™ 4000, Johnson Matthey Pic, Londres, RU) en primer lugar con agua (agua ultrapura Mill-Q, de tipo 1 según la norma ISO 3696), luego con un disolvente adicional. No se añadió disolvente adicional para la muestra de control. Entonces se sonicaron las formulaciones de tinta resultantes durante nueve horas. Se diluyeron las muestras y luego se sometieron a CG-EM (purga y trampa).

La muestra de control así como la formulación de tinta que comprende dimetilformamida (DMF) se diluyeron en un factor de 1000 con dicha agua ultrapura de tipo 1. Las formulaciones de tinta que comprenden acetona, 1-propanol, trifluoroetanol (TFE) y dimetilacetamida (DMAc) se diluyeron en un factor de 100.000 y la formulación de tinta que comprende hexafluoroisopropanol (HFIP) en un factor de 200.000 con dicha agua ultrapura de tipo 1.

No pudieron encontrarse diferencias significativas entre el control y las otras formulaciones de tinta, indicando por tanto que las formulaciones de tinta que comprenden los disolventes sometidos a prueba no son propensas a degradación oxidativa.

En resumen, los presentes ejemplos muestran que el uso de un disolvente oxidativamente estable, tal como por ejemplo DMF, en combinación con un polímero resistente a la degradación, tal como por ejemplo PVDF, permitió obtener una formulación de tinta de electrohilado de catalizador estable. Los presentes ejemplos muestran además que la presente formulación de tinta de electrohilado permite la optimización simultánea de la formación de fibras y el rendimiento de la pila de combustible. Muy sorprendentemente, se ha encontrado que las presentes formulaciones de tinta permiten también una mejora de la durabilidad de las pilas de combustible así producidas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una estera fibrosa electrohilada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
- (a) proporcionar a un aparato de electrohilado una formulación de tinta que comprende
- 5 (i) metal soportado sobre un portador,
- (ii) un ionómero,
- (iii) un polímero de electrohilado seleccionado del grupo de polímeros que comprenden halógeno, y
- (iv) un disolvente, y
- (b) posteriormente electrohilar la formulación de tinta para obtener una estera fibrosa electrohilada.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el metal se selecciona del grupo que consiste en Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, lantánidos, actínidos y cualquier combinación de los mismos.
3. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el portador se selecciona del grupo que consiste en carbono, sílice, óxidos de metal, haluros de metal y cualquier combinación de los mismos.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el ionómero comprende unidades de repetición eléctricamente neutras y unidades de repetición ionizadas o ionizables.
5. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero que comprende halógeno comprende flúor, cloro o ambos, flúor y cloro.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el polímero que comprende halógeno comprende una unidad de monómero de alcanodiilo de fórmula general (III)
- $$^*-[C_2H_{4-p-q-r}Y^1pY^2qY^3r]-^* \quad (III)$$
- en la que
- p se selecciona del grupo que consiste en 1, 2, 3 y 4;
- q se selecciona del grupo que consiste en 0, 1, 2 y 3;
- 25 r se selecciona del grupo que consiste en 0, 1, 2 y 3;
- Y^1 es flúor;
- Y^2 es cloro; e
- Y^3 , en cada aparición independientemente de la otra, se selecciona del grupo que consiste en alquilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, alquilo halogenado que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, alcoxilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono y alcoxilo halogenado que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, y los respectivos alquilo y alcoxilo en los que uno o más átomos de carbono se reemplazan por un heteroátomo, que se selecciona del grupo que consiste en -O-, -S-, -Se-, -N(R¹⁸)-, =N-, -P(R¹⁸)-, -Si(R¹⁸)(R¹⁹)- y -Ge(R¹⁸)(R¹⁹)- seleccionándose R¹⁸ y R¹⁹ independientemente entre sí de alquilo o alquilo halogenado que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono y cicloalquilo o cicloalquilo halogenado que tiene desde 3 hasta 20 átomos de carbono,
- 30 con la condición de que $p + q + r \leq 4$.
7. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la formulación de tinta comprende al menos el 1% en peso y como máximo el 30% en peso de cantidades combinadas de metal con portador, ionómero y polímero de electrohilado, con el % en peso en relación con el peso total de la formulación de tinta.
- 40 8. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la formulación de tinta comprende el metal con portador, el ionómero y el polímero de electrohilado en una razón de A : B : C siendo A al menos 10 partes y como máximo 80 partes, siendo B al menos 1 parte y como máximo 40 partes y siendo C como máximo 60 partes, siendo la suma de A, B y C 100 partes, proporcionándose las partes como partes en peso.
- 45 9. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua y disolventes orgánicos.

- 5 10. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua, éteres de fórmula general $R^{13}-O-R^{14}$, alcoholes de fórmula general $R^{15}-OH$, cetonas de fórmula general $R^{16}-C(=O)-R^{17}$, amidas de fórmula general $(R^{16})_2N-C(=O)-R^{17}$ y cualquier combinación de los mismos, en las que R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} se seleccionan independientemente entre sí de alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono y alquilo fluorado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, y R^{17} se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono y alquilo fluorado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, o R^{13} y R^{14} pueden seleccionarse juntos de alcanodiilo que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono y alcanodiilo fluorado que tiene desde 3 hasta 6 átomos de carbono, o R^{16} y R^{17} pueden seleccionarse juntos de alcanodiilo que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono y de alcanodiilo fluorado que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono.
- 10 11. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la etapa (b) se realiza mediante electrohilado sin boquilla.
12. Procedimiento según una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el aparato de electrohilado comprende dos electrodos, la distancia entre los cuales es de al menos 0,01 m y como máximo 2 m.
- 15 13. Estera fibrosa electrohilada que comprende
- (i) metal soportado sobre un portador,
 - (ii) un ionómero, y
 - (iii) un polímero de electrohilado seleccionado del grupo de polímeros que comprenden halógeno.
- 20 14. Estera fibrosa electrohilada según la reivindicación 13, en la que el metal soportado sobre un portador, el ionómero y el polímero de electrohilado son tal como se definieron adicionalmente en una cualquiera o más de las reivindicaciones 2 a 8.
15. Conjunto de electrodos de membrana que comprende la estera fibrosa electrohilada según una cualquiera o más de las reivindicaciones 13 a 14.
16. Pila de combustible que comprende el conjunto de electrodos de membrana según la reivindicación 15.
- 25

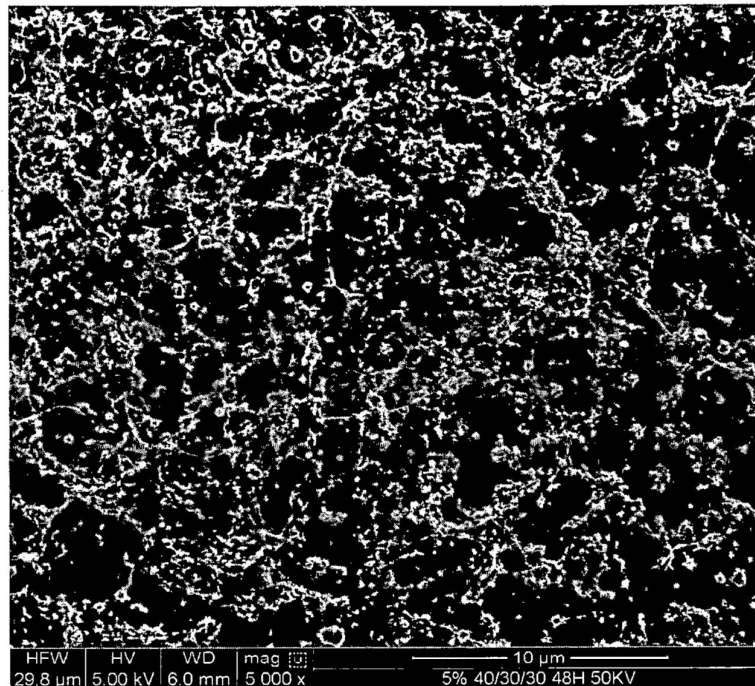


Figura 1

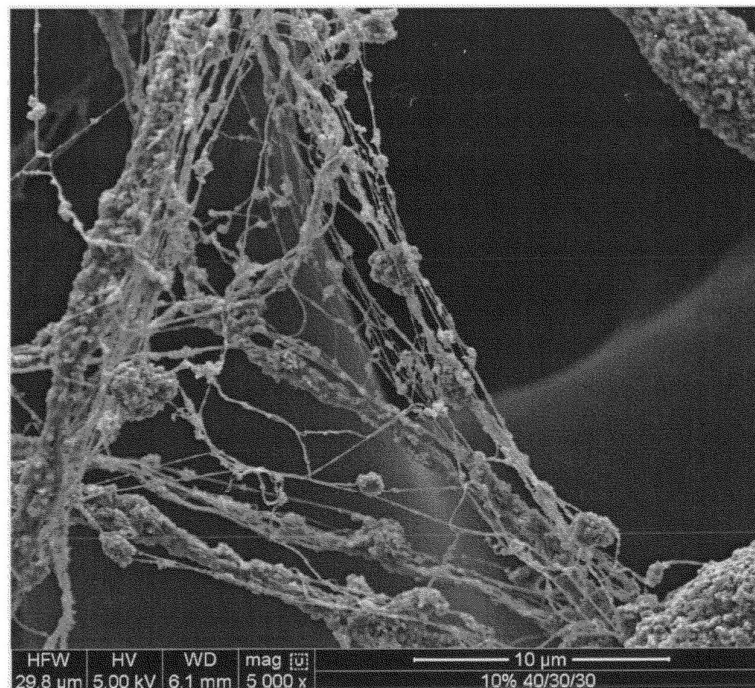


Figura 2

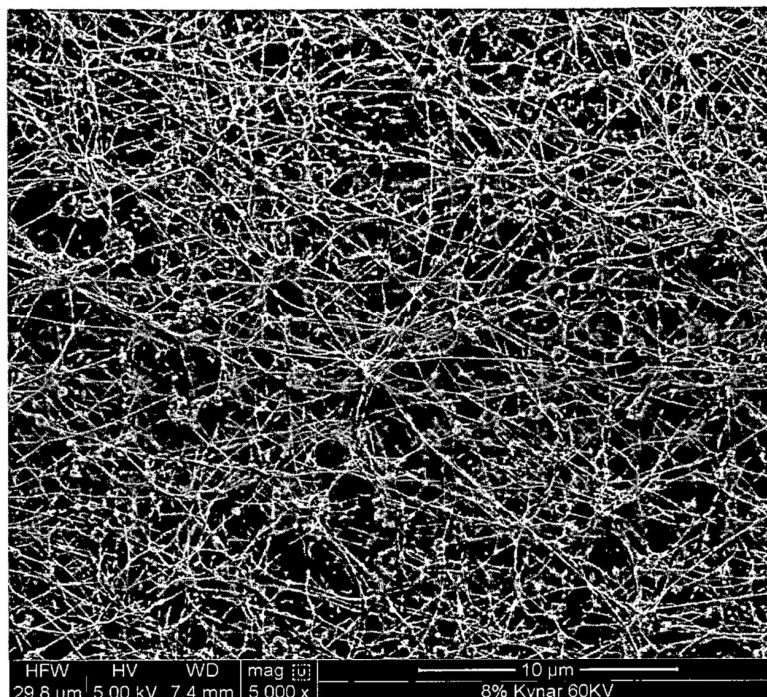


Figura 3

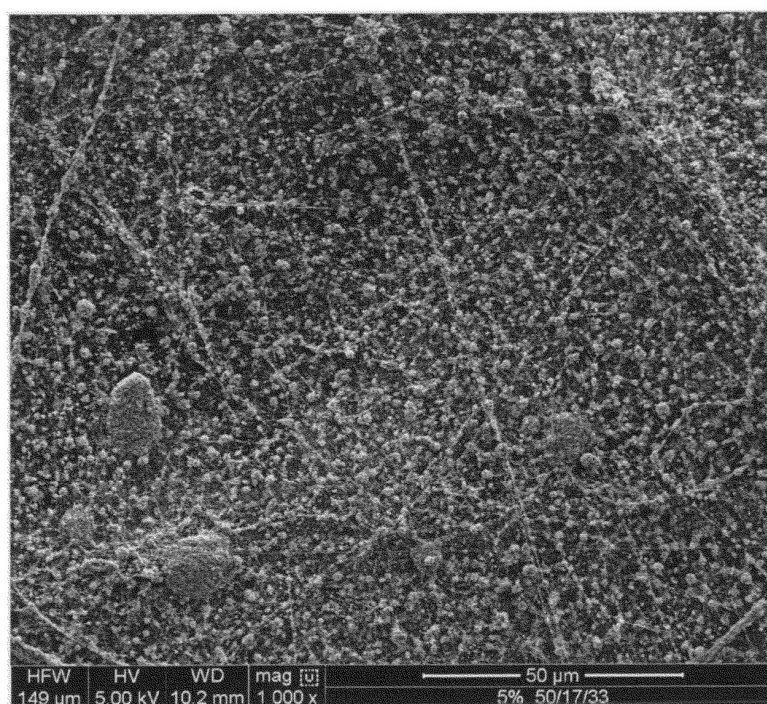


Figura 4

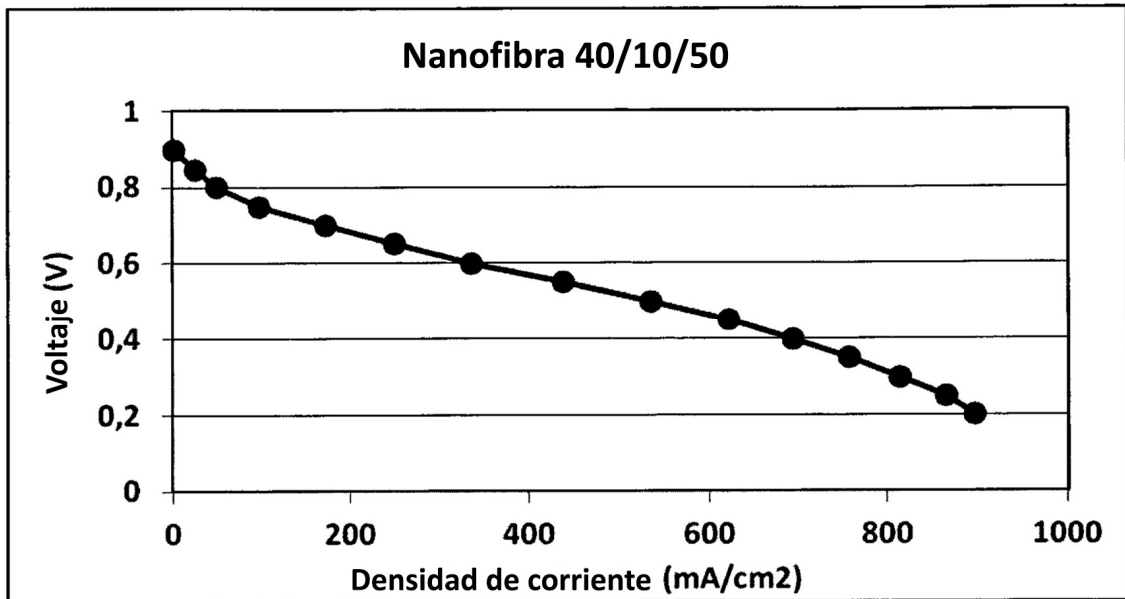


Figura 5

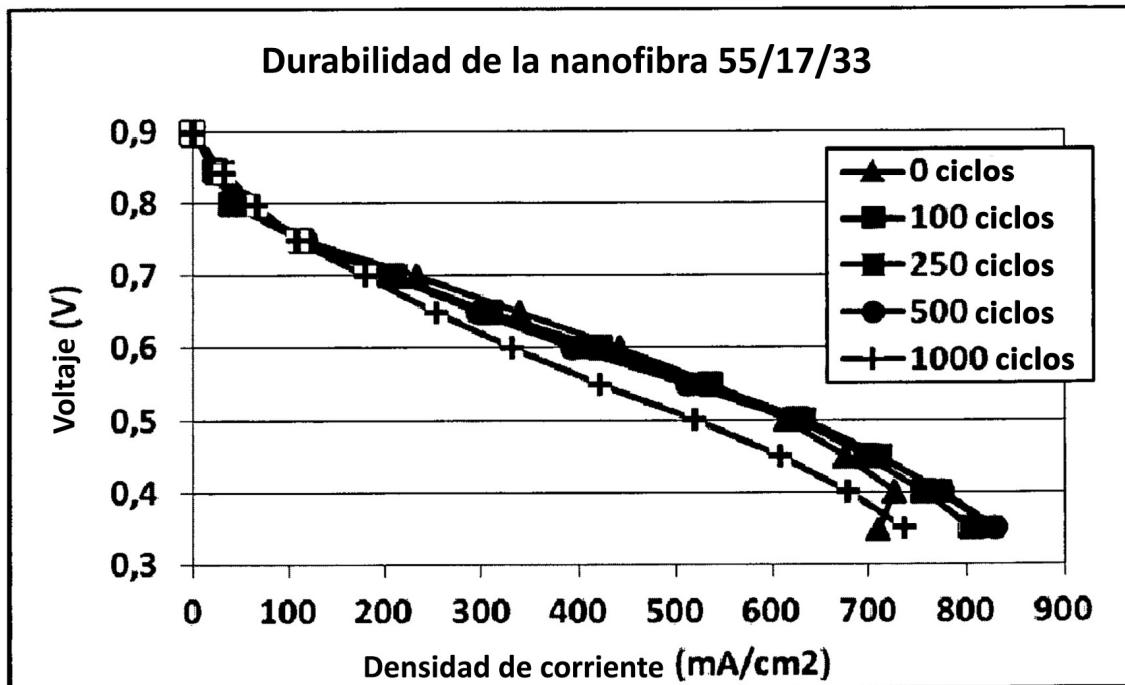


Figura 6

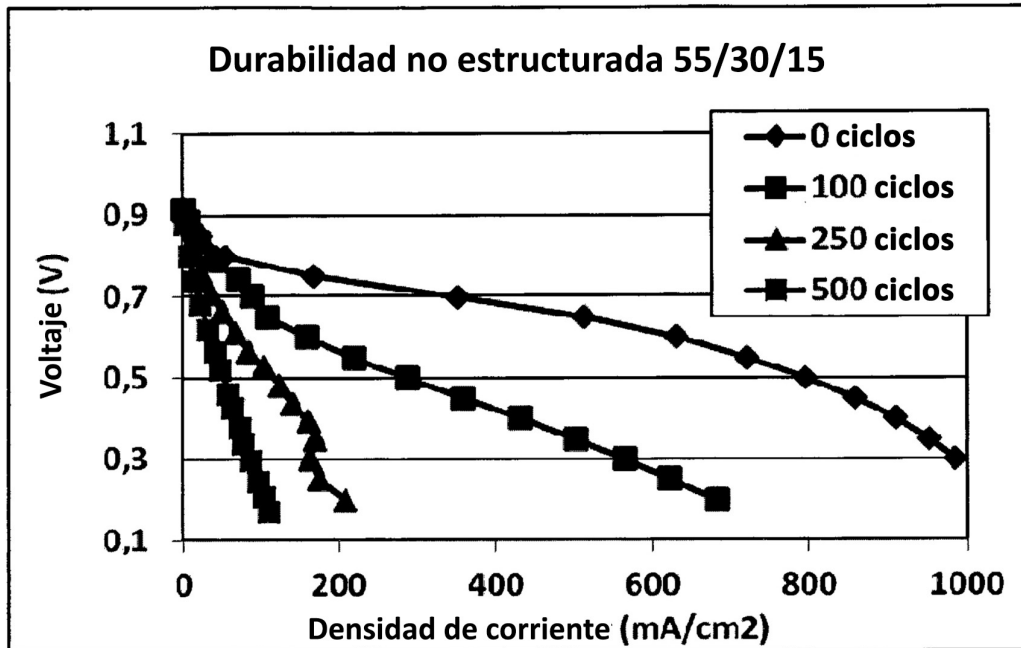


Figura 7

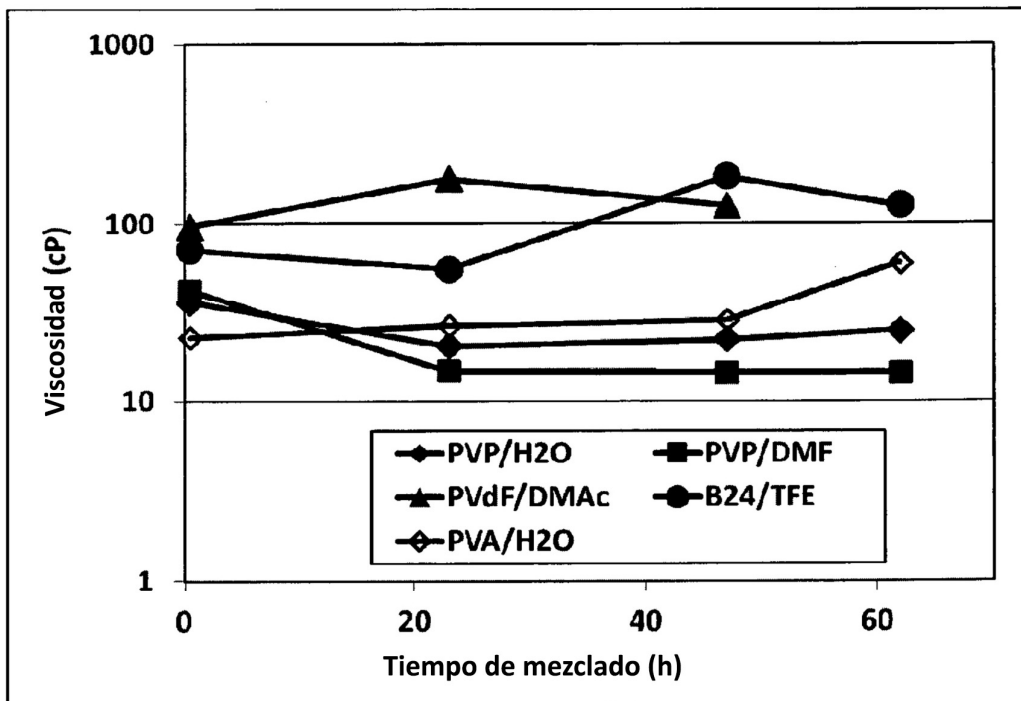


Figura 8

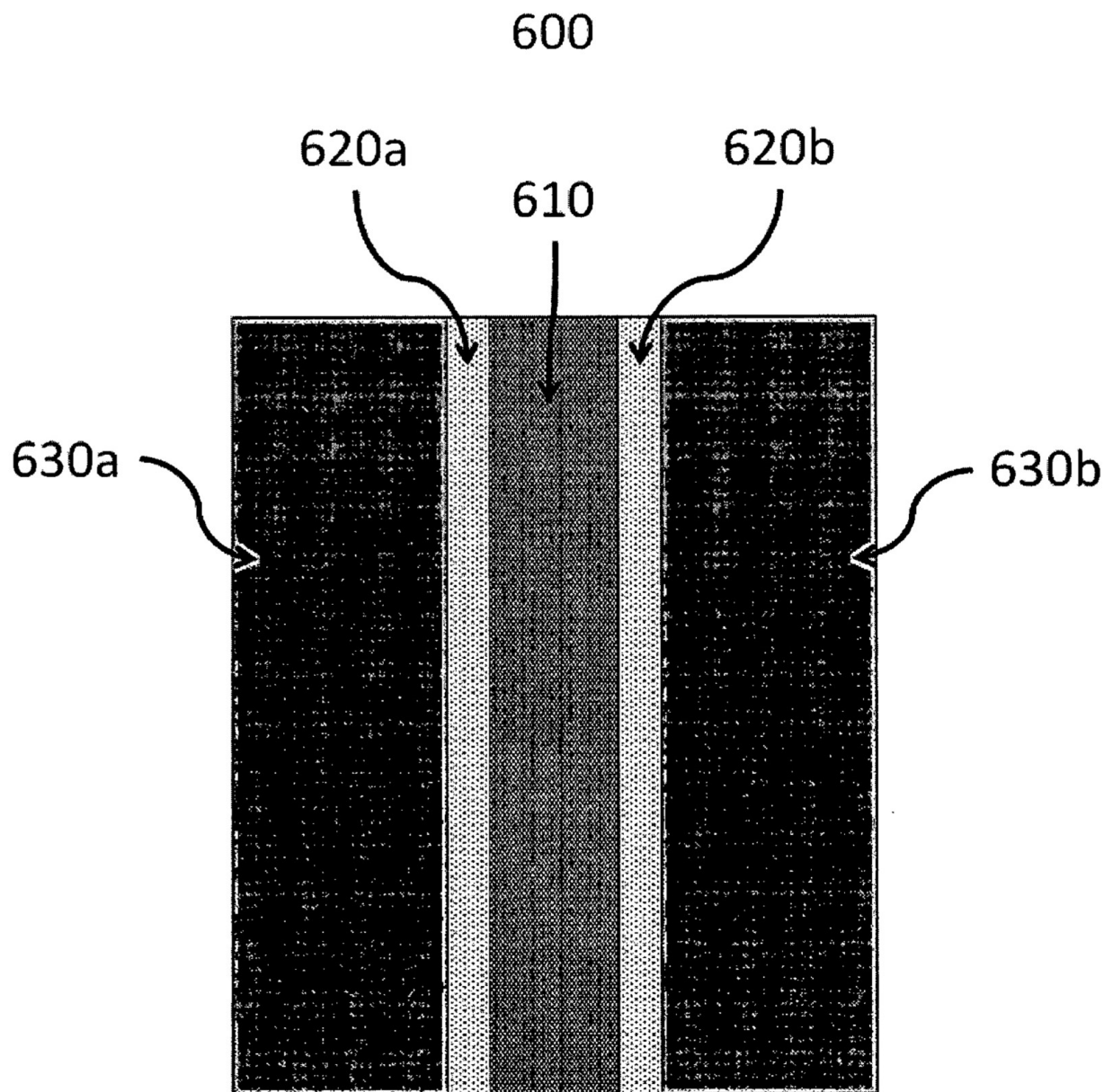


Figura 9