



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102001900950254
Data Deposito	09/08/2001
Data Pubblicazione	09/02/2003

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	J		

Titolo

PROCESSO PER IMPREGNARE SUPPORTI.
-----------------------------------



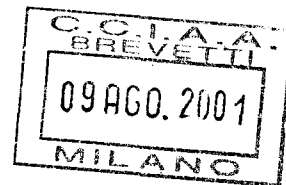
Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,

Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

**MI 200 1 A 00 17 45**

\* \* \* \* \*



La presente invenzione riguarda un processo per impregnare un supporto polimerico poroso con un polimero fluorurato ionomerico per ottenere membrane sottili trasparenti, occluse al passaggio dei gas, utilizzabili in celle a combustibile e in processi elettrochimici, oppure in applicazioni come ad esempio separazioni di tipo chimico o di tipo fisico, come sotto viene indicato.

Le membrane polimeriche a base di ionomeri perfluorurati sono utilizzate in applicazioni elettrochimiche e in generale in applicazioni dove è necessaria la separazione di miscele elettrolitiche, o il trasporto selettivo di cationi di metalli alcalini. In particolare, sono utilizzate in celle a combustibile, in celle cloro-soda, in sistemi per effettuare dialisi, elettrodialisi, pervaporazione, e separazione di vapori mediante permeazione selettiva.

Queste membrane possono essere preparate per estrusione dei polimeri in forma termoplastica, aventi gruppi funzionali convertibili in gruppi ionici, ad esempio polimeri aventi gruppi  $\text{SO}_2\text{F}$ , e successiva conversione in forma ionica. Oppure le membrane possono essere preparate utilizzando soluzioni di polimero ionomerico fluorurato in opportune miscele solvente.



Per poter essere utilizzate in particolare nelle celle a combustibile, le membrane devono avere la seguente combinazione di proprietà: bassa resistenza elettrica, sufficiente consistenza meccanica per poter essere utilizzate per tutto il ciclo di vita della cella, e devono inoltre essere impermeabili all'ossigeno per evitare l'avvelenamento degli elettrodi. Nelle celle é vantaggioso avere uno spessore della membrana il più basso possibile per diminuire la resistenza interna della membrana alla conduzione protonica. Tuttavia non é possibile utilizzare membrane di basso spessore e che siano costituite, come sarebbe preferibile, da solo ionomero fluorurato, in quanto queste membrane non avrebbero sufficienti proprietà meccaniche per l'utilizzo. Infatti le membrane sottili devono essere rinforzate per l'utilizzo nelle celle a combustibile.

Per ottenere membrane con buone proprietà meccaniche é noto nell'arte preparare membrane composite per impregnazione di un supporto perfluorurato poroso con soluzioni di ionomero fluorurato aventi i gruppi funzionali sotto forma di acido solfonico.

Nel brevetto US 5.547.551 si descrivono membrane composite, aventi uno spessore minore di 0,025 mm, impermeabili ai gas (numero di Gurley > 10.000), ottenute mediante un processo di impregnazione di un supporto poroso in politetrafluoroetilene con un polimero ionomerico fluorurato, in cui si utilizzano soluzioni idroalcoliche del polimero in forma  $-SO_3H$ . Que-



sto processo ha l'inconveniente di utilizzare solventi infiammabili e che sono anche inquinanti per l'ambiente. Le soluzioni idroalcoliche utilizzate in questo brevetto (Nafion® NR50) possono essere preparate secondo il brevetto US 4.453.991, che descrive un processo nel quale lo ionomero in forma  $-SO_3H$  viene solubilizzato in miscele di acqua e solventi organici miscibili con acqua, mediante riscaldamento in autoclave a temperature comprese tra  $180^{\circ}C$  e  $300^{\circ}C$ . La dissoluzione ad alta temperatura di un superacido, come gli ionomeri fluorurati in forma di acido solfonico, presenta rilevanti problemi di corrosione degli impianti. E' evidente che il processo complessivo di preparazione di queste membrane, in base alla combinazione dei due brevetti sopra menzionati, è industrialmente costoso.

Un ulteriore svantaggio di queste soluzioni è che la quantità di ionomeri in forma  $-SO_3H$  può raggiungere al massimo concentrazioni di 5-10% in peso. A concentrazioni superiori la viscosità aumenta notevolmente e queste soluzioni non sono più utilizzabili. Inoltre, se si deve impregnare un supporto poroso per immersione occorre ripetere il procedimento diverse volte per aumentare la quantità di ionomero sulla membrana. Prove effettuate dalla Richiedente hanno mostrato che la quantità di ionomero che si può trasferire sul supporto, usando la tecnica di immersione, è di circa il 30%.

Quantità superiori di ionomero nella membrana finale sono



desiderabili per aumentare il tempo di utilizzo della membrana nelle celle a combustibile.

Dal punto di vista industriale il processo impiegato per ottenere la membrana é tanto più vantaggioso quanto più viene ridotto il numero di passaggi richiesti per l'impregnazione del supporto, ad esempio quando si utilizza il processo per immersione.

Il brevetto US 5.993.907 descrive un processo per ricoprire un substrato di politetrafluoroetilene in fibrille o in polvere con uno strato sottile (coating) di ionomero perfluorurato in forma acida ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) o salificata. Il processo utilizza una dispersione polimerica avente bassa tensione superficiale, contenente il precursore del polimero avente gruppi funzionali solfonil fluoruro. Secondo questo processo il campione viene immerso nella dispersione ionomerica sotto forma di  $\text{SO}_2\text{F}$  e successivamente, per ottenere la deposizione sul substrato, il campione così ricoperto viene immerso in una soluzione, salina oppure acida, avente sufficiente forza ionica. Si porta poi a temperature comprese tra 330 e 355°C per permettere l'adesione del rivestimento al substrato. I gruppi funzionali del polimero vengono poi convertiti ai corrispondenti gruppi acidi solfonici. Questo processo che richiede alte temperature del trattamento termico per favorire l'adesione del coating al substrato, non é applicabile ai substrati porosi, in particolare il PTFE bistirato. Si vedano gli esempi



di confronto. Da questo brevetto non si trae alcun insegnamento per preparare membrane occluse utilizzando supporti porosi. Il brevetto US 4.791.081 descrive la preparazione di un catalizzatore acido eterogeneo, che viene realizzata ricoprendo la superficie di un supporto con una emulsione acquosa contenente un polimero fluorurato avente gruppi funzionali  $\text{SO}_2\text{F}$ . Secondo il processo descritto in questo brevetto, dopo aver rimosso l'eccesso di acqua, il catalizzatore viene scaldato a una temperatura maggiore del punto di rammollimento del polimero solfonico. Nella fase finale si convertono i gruppi funzionali del polimero ionomerico alla loro forma acida. I supporti per il catalizzatore sono quelli convenzionali, e vengono citati nel brevetto allumina, silice, zeoliti, carburo di silicio, silice allumina, vetro, ceramica, spinello, argilla, carbone. Il rapporto in peso tra polimero e supporto varia da 0,1 a 50% in peso, corrispondente a una percentuale in peso di ionomero sul peso totale ionomero + catalizzatore da 0,1% a 33%. In questo intervallo, e in dipendenza dal supporto utilizzato e dalla reazione in cui il catalizzatore deve venire impiegato, la quantità di polimero sul supporto raggiunge i valori ottimali per la produttività del catalizzatore. Gli esempi di questo brevetto illustrano la preparazione del catalizzatore eterogeneo partendo da un lattice di un polimero fluorurato avente gruppi funzionali sulfonilfluoruro, e utilizzando come supporto allumina o carburo di silicio. La quantità di polimero



deposta sul supporto é al massimo circa 16%. La Richiedente ha verificato che il processo di questo brevetto non é applicabile se si utilizza un supporto polimerico poroso, ad esempio PTFE poroso bistirato, in quanto lo ionomero non aderisce al supporto e si stacca facilmente. Per questo motivo le membrane ottenute sono inutilizzabili, ad esempio per celle elettrochimiche.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione un processo per preparare membrane sottili, occluse al passaggio dei gas, partendo da un supporto polimerico poroso, in cui l'impregnazione fosse realizzata utilizzando una dispersione del polimero ionomerico in acqua, evitando sia l'impiego delle soluzioni in miscele idroalcoliche degli ionomeri in forma acida che l'utilizzo di temperature elevate, superiori a 200°C, come indicato nell'arte nota.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un processo di impregnazione di un supporto poroso, costituito da un materiale polimerico inerte nelle condizioni di utilizzo, detto processo realizzato utilizzando dispersioni colloidali in acqua di polimeri (per)fluorurati termoplastici contenenti i seguenti gruppi funzionali:

- gruppi funzionali convertibili a  $\text{SO}_3\text{H}$ , come ad esempio sulfonil alogenuro, in particolare sulfonil fluoruro, oppure
- gruppi funzionali convertibili a  $\text{COOH}$ , come ad esempio

JV

acilalogenuro e in particolare acilfluoruro,  
dette dispersioni acquose di polimeri (per)fluorurati termoplastici ottenibili per polimerizzazione in emulsione dei seguenti monomeri:

- (A) unità monomeriche derivanti da uno o più monomeri (per)fluorurati, contenenti almeno un'insaturazione etilenica, e
- (B) uno o più comonomeri (per)fluorurati contenenti gruppi funzionali convertibili nei gruppi acidi sopra indicati,

detto processo comprendente le seguenti fasi:

- 1) preparazione di una dispersione colloidale acquosa di polimeri (per)fluorurati termoplastici per polimerizzazione in emulsione di almeno i seguenti monomeri:

- (A) unità monomeriche derivanti da uno o più monomeri (per)fluorurati, contenenti almeno un'insaturazione etilenica, e

- (B) uno o più comonomeri (per)fluorurati contenenti gruppi funzionali convertibili nei gruppi acidi sopra indicati;

- 2) a) concentrazione o diluizione della dispersione ottenuta in 1) in modo da ottenere un contenuto di solido nel lattice da 10% a 65% in peso, preferibilmente da 20% a 50% in peso;

- b) opzionale aggiunta di tensioattivi per ottenere una dispersione avente una tensione superficiale infe-





riore a 40 millin/m, preferibilmente minore di 30;

- 3) impregnazione del supporto poroso con il lattice ottenuto in 2b);
- 4) trattamento termico a una temperatura di 20°C, preferibilmente di 50°C, superiore alla temperatura di transizione vetrosa del polimero ionomerico in forma termoplastica, e inferiore a 200°C, preferibilmente operando a una temperatura compresa tra 80°C e 200°C, più preferibilmente tra 120°C e 200°C;
- 5)
  - a) reticolazione del polimero ionomerico quando ha peso equivalente inferiore a 650 g/eq,
  - b) conversione dei gruppi funzionali nella corrispondente forma di sali con acidi (carbossilico o solfonico), mettendo a contatto la membrana con una soluzione acquosa basica, a temperature comprese tra 60°C e la temperatura di ebollizione della soluzione acquosa, e successivi lavaggi per immersione della membrana in acqua deionizzata a temperatura ambiente, fino a ottenere un pH circa neutro delle acque di lavaggio;
- 6) opzionalmente, trattamento della membrana per immersione a temperatura ambiente in una soluzione acquosa acida di un acido forte inorganico, preferibilmente acido nitrico o cloridrico, a concentrazione tale da consentire lo scambio sostanzialmente completo tra lo ione H<sup>+</sup> e il ca-

tione della base utilizzata nel passaggio precedente, e successivi lavaggi per immersione in acqua deionizzata fino a pH circa neutro delle acque di lavaggio.

La reticolazione dello step 5a) é opzionale nel caso in cui il polimero abbia peso equivalente maggiore di 650 g/eq, preferibilmente maggiore di 750 g/eq.

Opzionalmente le fasi 3) e 4) vengono ripetute fino a ottenere una membrana completamente occlusa con numero di Gurley > 10.000 (ASTM 0726-58).

Preferibilmente le membrane dell'invenzione sono trasparenti. Queste si possono ottenere per esempio per immersione del supporto nel lattice (fase 3) avente una concentrazione di secco (polimero) maggiore del 15% in peso. Se si opera con lattici a concentrazioni maggiori del 20% in peso di secco si ottengono membrane trasparenti per immersione del supporto nel lattice anche in un solo passaggio; cioè le fasi 3 e 4 non vengono ripetute. Questo rappresenta un notevole vantaggio dal punto di vista industriale.

Se si utilizza lattice a concentrazione circa al 10% in peso di polimero occorre un numero di passaggi superiore, comunque sempre in numero limitato, per ottenere una quantità di ionomero nella membrana di circa il 40% in peso. Per immersione sono sufficienti un numero di passaggi inferiore a 10.

La Richiedente ha trovato inaspettatamente e sorprendentemente che si possono impregnare supporti porosi utilizzando

lattici di polimerizzazione di ionomeri fluorurati con gruppi convertibili ad acidi, purché abbiano la tensione superficiale indicata nello step 2b). Tuttavia questo step non é sufficiente per ottenere l'impregnazione definitiva del supporto dopo la fase 5). Infatti é stato trovato che é essenziale effettuare lo step 4). La determinazione della tensione superficiale del lattice viene effettuata secondo il metodo indicato negli esempi.

Il supporto poroso utilizzato nel processo dell'invenzione é una membrana avente (a) una struttura porosa contenente nodi collegati fra loro da fibrille, e/o (b) una struttura porosa composta da sole fibrille interconnesse, oppure (c) un tessuto.

Questi supporti porosi sono reperibili in commercio.

Preferibilmente il supporto poroso é una membrana del tipo (a), costituita da PTFE espanso (bistirato) con porosità (dimensione media dei pori) 0,2 micron. Questo supporto é commercializzato da W.L. Gore & Associates, Inc., Elkton. Md., con il marchio GORE-TEX®.

Preferibilmente il supporto che si utilizza ha uno spessore da 1 a 100 micron, preferibilmente minore di 25 micron.

I polimeri (per)fluorurati termoplastici precursori degli ionomeri fluorurati hanno peso equivalente da 380 a 1600, preferibilmente da 550 a 1200 g/eq.

Preferibilmente in detti polimeri termoplastici i monome-



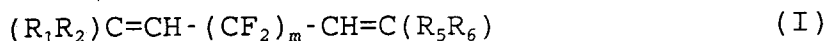
ri (per)fluorurati di tipo (A) sono scelti tra i seguenti:

- vinilidene fluoruro (VDF);
- perfluoroolefine  $C_2-C_8$ , preferibilmente tetrafluoroetilene (TFE);
- cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine  $C_2-C_8$ , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene;
- (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE)  $CF_2=CFOR_f$ , dove  $R_f$  è un (per)fluoroalchile  $C_1-C_6$ , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile, pentafluoropropile;
- perfluoro-ossialchilvinileteri  $CF_2=CFOX$ , dove X è un perfluoro-ossialchile  $C_1-C_{12}$  avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile.

Preferibilmente i monomeri fluorurati di tipo (B) sono scelti tra uno o più dei seguenti:

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;  
in cui  $X = Cl, F$  o  $CF_3$ ;  $n =$  intero da 1 a 10;
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;
- $F_2C=CF-Ar-SO_2F$  in cui  $Ar$  è un anello arilico;
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-COF$ ;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CFX-COF$ ;  
in cui  $X=Cl, F$  o  $CF_3$ ;  $n$  è come sopra definito.

Opzionalmente gli ionomeri (per)fluorurati dell'invenzione possono contenere da 0,01 a 5% in moli di unità monomeriche derivanti da una bis-olefina di formula:



dove:

m é un intero da 2 a 10, preferibilmente da 4 a 8;


R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, uguali o diversi tra loro, sono H oppure gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

L'introduzione come comonomero della bis-olefina di formula (I), avente un numero di insaturazioni superiore all'unità, è vantaggioso in quanto il comonomero ha la funzione di pre-reticolare lo ionomero in fase di polimerizzazione. L'introduzione della bis-olefina ha inoltre il vantaggio di aumentare la lunghezza delle catene primarie che formano il reticolo finale.

Preferibilmente gli ionomeri fluorurati dell'invenzione comprendono:

- unità monomeriche derivanti da TFE;
- unità monomeriche derivanti da CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F;
- opzionalmente, unità monomeriche derivanti dalla bis-olefina di formula (I);
- opzionalmente, atomi di iodio in posizione terminale.

Per quanto riguarda l'introduzione in catena di tali atomi di iodio e/o bromo, essa può essere realizzata tramite aggiunta, nella miscela di reazione, di comonomeri "cure-site" bromurati e/o iodurati, quali bromo e/o iodio olefine aventi da 2 a 10 atomi di carbonio (come descritto ad esempio in US 4.035.565 e US 4.694.045), oppure iodio e/o bromo fluoro-



alchilvinileteri (come descritto nei brevetti US 4.745.165, US 4.564.662 ed EP 199.138), in quantità tali per cui il contenuto di comonomeri "cure-site" nel prodotto finale sia generalmente compreso tra 0,05 e 2 moli per 100 moli delle altre unità monomeriche di base.

In alternativa, od anche in associazione ai comonomeri "cure-site", è possibile introdurre atomi di iodio e/o bromo terminali tramite aggiunta alla miscela di reazione di trasferitori di catena iodurati e/o bromurati, quali ad esempio i composti di formula  $R_f(I)_x(Br)_y$ , dove  $R_f$  è un (per)fluoroalchile od un (per)fluorocloroalchile avente da 1 a 8 atomi di carbonio, mentre  $x$  e  $y$  sono interi compresi tra 0 e 2, con  $1 \leq x+y \leq 2$  (vedi ad esempio i brevetti US 4.243.770 ed US 4.943.622). E' altresì possibile impiegare come trasferitori di catena ioduri e/o bromuri di metalli alcalini od alcalino-terrosi, secondo quanto descritto nel brevetto US 5.173.553.

La reticolazione dello step 5a) può avvenire sia per via ionica che per via radicalica. Si può utilizzare anche una reticolazione mista. Preferibilmente la reticolazione avviene per via perossidica, per cui gli ionomeri devono contenere siti di attacco radicalico in catena e/o in posizione terminale alle macromolecole, ad esempio atomi di iodio e/o bromo. La reticolazione radicalica può avvenire anche sugli atomi di carbonio della bis-olefina quando lo ionomero contiene questa

unità.

La reticolazione di tipo ionico avviene secondo metodi noti nell'arte degli ionomeri. Ad esempio per la reticolazione di ionomeri solfonici si aggiunge un agente di reticolazione che permette la reazione tra due gruppi  $-SO_2F$ . Si veda il brevetto WO 99/38897.

Preferibilmente la reticolazione di tipo radicalico utilizza ionomeri contenenti unità della bis-olefina di formula (I) e iodio in posizione terminale.

Quando lo ionomero solfonico dell'invenzione viene reticolato per via radicalica, si opera alle temperature note nell'arte in funzione del tipo di perossido utilizzato, tramite aggiunta di un opportuno perossido che sia in grado di generare radicali per riscaldamento. In generale, la quantità di perossido è compresa tra 0,1% e 10% in peso rispetto al polimero. Tra i perossidi si possono citare: dialchilperossidi, quali ad esempio di-terbutil-perossido e 2,5-dimetil-2,5-di-(terbutilperossi)esano; dicumil perossido; dibenzoil perossido; diterbutil perbenzoato; di-1,3-dimetil-3-(terbutilperossi)butilcarbonato. Altri sistemi perossidici sono descritti, ad esempio, nelle domande di brevetto EP 136.596 ed EP 410.351.

La composizione reticolante può inoltre contenere:

- (a) un co-agente di reticolazione, in quantità compresa tra 0,5 e 10%, preferibilmente tra 1 e 7% in peso rispetto al

polimero; tra di essi si possono citare: triallil-cianurato; triallil-isocianurato (TAIC); tris(diallilammina)-s-triazina; triallilfosfito; N,N-diallil-acrilammide; N,N,N',N'-tetraallil-malonammide; trivinil-isocianurato; 2,4,6-trivinil-metiltrisilossano; N,N'-bisallilbicyclo-oct-7-ene-disuccinimide (BOSA); bis olefina di formula (I), triazine;

- (b) un composto metallico, in quantità comprese tra 1 e 15%, preferibilmente tra 2 e 10%, in peso rispetto al polimero, scelto tra ossidi od idrossidi di metalli divalenti, quali ad esempio Mg, Zn, Ca o Pb, eventualmente associato ad un sale di un acido debole, quali ad esempio stearati, benzoati, carbonati, ossalati o fosfiti di Ba, Na, K, Pb, Ca;
- (c) altri additivi convenzionali, quali ispessenti, pigmenti, antiossidanti, stabilizzanti e simili;
- (d) filler rinforzanti inorganici o polimerici, preferibilmente PTFE opzionalmente fibrillabile. Preferibilmente i filler hanno dimensione da 10 a 100 nm, preferibilmente 10-60 nm.

Per effettuare la reticolazione nello step 5a) la composizione reticolante viene dispersa in un solvente fluorurato, ad esempio perfluoropolietere, opzionalmente contenente uno o due idrogeni nei terminali di catena, ad esempio Galden®, quindi si immerge la membrana ottenuta nello step 4) e si ef-

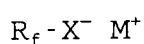


fettua la reticolazione scaldando a una temperatura da 100°C e 200°C. I solventi utilizzabili per disperdere la composizione reticolante possono anche essere usati in miscela con altri solventi, ad esempio tetraidrofurano.

I lattici utilizzabili nel processo secondo la presente invenzione contengono particelle aventi diametro medio da 5 a 400 nm, preferibilmente da 20 a 100 nm. Il diametro medio viene determinato come indicato negli esempi. Il diametro medio delle particelle del lattice che può essere utilizzato dipende dalle dimensioni dei pori del supporto. Per un supporto avente dimensioni dei pori di 0,2 micron il lattice deve avere diametro medio delle particelle inferiore a 200 nm.

Detti lattici sono ottenuti per polimerizzazione dei monomeri in emulsione acquosa secondo metodi ben noti nella tecnica, in presenza di iniziatori radicalici (ad esempio, persolfati, perfosfati, perborati o percarbonati alcalini o di ammonio), eventualmente in combinazione con sali ferrosi, rameosi o di argento, o di altri metalli facilmente ossidabili.

Nella dispersione acquosa colloidale dei polimeri termoplastici ionomerici sono solitamente presenti anche tensioattivi di vario tipo, tra cui particolarmente preferiti sono i tensioattivi fluorurati di formula:



dove  $R_f$  è una catena (per)fluoroalchilica  $C_5-C_{16}$  oppure una catena (per)fluoropoliossialchilenica,  $X^-$  è  $-COO^-$  o  $-SO_3^-$ ,  $M^+$  è

scelto tra:  $H^+$ ,  $NH_4^+$ , ione di un metallo alcalino. Tra i più comunemente impiegati ricordiamo: perfluorooottanoato di ammonio, (per)fluoropoliossialchileni terminati con uno o più gruppi carbossilici, ecc.

La reazione di polimerizzazione è generalmente effettuata a temperature comprese tra 25 e 120°C, sotto pressione sino a 3 MPa.

La polimerizzaazione viene preferibilmente effettuata utilizzando una dispersione o microemulsione di perfluoropoliossialchileni, secondo quanto descritto nei brevetti US 4.789.717 ed US 4.864.006.

I tensioattivi utilizzati nella fase 2b) possono essere non-ionici, ionici o anfoteri. Preferibilmente si utilizzano miscele di tensioattivi anionici e non-ionici.

La porzione idrofoba della molecola del tensioattivo può essere idrocarburica, fluorocarburica, fluoropolieterea o siliconica.

Esempi di agenti tensioattivi sono mono-, di- e trialchilfenoli etossilati con numero di unità etossile (EO) compreso tra 3 e 50 e catene alchiliche  $C_4-C_9$ ; alcoli grassi etossilati con numero di unità EO compreso tra 3 a 50 e catene alchiliche  $C_8-C_{36}$ ; sali di ammonio o metalli alcalini di alchil solfati  $C_8-C_{12}$ ; emiesteri dell'acido solforico con alcanoli  $C_{12}-C_{18}$  etossilati con numero di unità EO compreso tra 4 e 50; acidi alchilsolfonici  $C_{12}-C_{18}$  o acidi alchilarilsolfonici con 6

atomi di carbonio dell'anello aromatico e catene alchiliche  $C_9-C_{18}$ .

Un esempio di tensioattivo non ionico é il composto ottilfenossipolietossietanolo con numero di unità etossiliche compreso tra 9 e 10, commercializzato da Rohm & Haas con il marchio Triton®X100.

Altri esempi di tensioattivi utilizzabili nel processo dell'invenzione sono gli eteri dell'acido bis(fenilsolfonico) ed i suoi sali di ammonio e metalli alcalini, contenenti una catena alchilica  $C_4-C_{24}$  su uno o entrambi gli anelli aromatici.

Questi composti sono noti e vengono ottenuti come descritto ad esempio nel brevetto US 4.269.749.

I tensioattivi fluorurati utilizzati possono essere quelli utilizzati nella polimerizzazione in emulsione acquosa per l'ottenimento dei lattici.

Esempi specifici di questi tensioattivi sono: perfluorottanoato di ammonio, (per)fluoropoliossialchileni terminati con uno o due gruppi carbossilici.

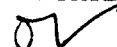
Come detto, nello step 3b) la regolazione della tensione superficiale viene effettuata utilizzando tensioattivi. Per esempio quando si utilizza il Triton®, al lattice vengono aggiunte quantità da 1% a 20% in peso rispetto al lattice, ancor più preferibilmente da 3% a 10%.

Nella fase 2a) del processo dell'invenzione la dispersione colloidale utilizzata può essere preparata a varie concen-

trazioni di polimero mediante l'aggiunta o la rimozione di acqua. In quest'ultimo caso, per evitare la coagulazione del lattice si possono aggiungere tensioattivi del tipo sopra indicato, utilizzando ad esempio processi di concentrazione per separazione di fase, ottenendo una fase più ricca in polimero rispetto al lattice di partenza.

Nella fase 3) del processo dell'invenzione l'impregnazione del supporto può avvenire per immersione nel lattice concentrato, opzionalmente in presenza di agitazione meccanica, oppure l'impregnazione può essere realizzata con altre tecniche, quali ad esempio applicazione tramite pennello, pistola a spruzzo, rullo o tramite qualsiasi altro metodo convenzionale di impregnazione. Preferibilmente si utilizza il metodo per immersione, più preferibilmente il Triton®X100 nella fase 2b) in quantità da 1 a 10% e con un contenuto di ionomero nella dispersione superiore o uguale al 20% in peso. Operando in queste condizioni si ottiene l'impregnazione del supporto poroso con la quantità massima di ionomero già con un solo passaggio (cioè effettuando gli step 3) e 4) una volta sola).

Al termine della fase 4), come detto, è preferibile che la membrana soddisfi il test ASTM 0726-58 e sia trasparente in quanto questa ultima caratteristica indica che i pori del supporto sono stati riempiti completamente. Quando la membrana è opaca, questo è un indice che i pori del supporto non sono completamente riempiti dallo ionomero.



La conversione dei gruppi funzionali dello ionomero nella corrispondente forma salina, fase 5b), viene seguita tramite spettroscopia IR. La fase 5) ha termine quando l'area della banda del gruppo  $\text{SO}_3^-$ , circa  $1060 \text{ cm}^{-1}$ , o della banda del gruppo  $\text{COO}^-$ , circa  $1680 \text{ cm}^{-1}$ , rimane costante.

La fase 6) opzionale viene effettuata quando la membrana deve essere utilizzata come separatore in celle a combustibile. Questa fase é opzionale se la membrana viene utilizzata in altre applicazioni elettrochimiche in cui é richiesto l'impiego di membrane in cui i gruppi acidi dello ionomero siano salificati, come ad esempio nel caso di batterie a ioni litio, per esempio, per l'applicazione nelle celle a combustibile.

Opzionalmente, al termine del processo (fase 6) secondo la presente invenzione può essere effettuata una ulteriore fase di riscaldamento (post-trattamento - fase 7) a temperature da  $150^\circ\text{C}$  a  $210^\circ\text{C}$ , per diminuire la quantità di materiale estraibile durante l'utilizzo della membrana nelle celle ed evitare variazioni nelle prestazioni delle celle stesse.

Come detto, il processo dell'invenzione permette l'impregnazione della membrana evitando la preparazione di soluzioni dello ionomero (per)fluorurato in forma acida, e pertanto sono eliminati i problemi di corrosione presentati dai processi dell'arte nota che prevedono questo passaggio.

Inoltre, nel procedimento secondo la presente invenzione é possibile impiegare lattici a concentrazione elevata. In



questo modo é possibile diminuire i passaggi richiesti per ottenere una membrana contenente quantità elevate di polimero (ionomero).

I seguenti esempi illustrano la presente invenzione senza limitarne il campo di applicazione.

#### ESEMPI

##### CARATTERIZZAZIONE

##### Determinazione della T<sub>g</sub> del polimero ionomerico aventi gruppi convertibili in forma acida

La temperatura di transizione vetrosa é la temperatura corrispondente al massimo del modulo di perdita, misurato per via meccanica secondo DIB 53545 con il pendolo torsionale ARES® Rheometric, avente oscillazioni forzate alla frequenza di 1 Hz, con un gradiente di temperatura di 2°C/min.

##### Determinazione della tensione superficiale del lattice

La tensione superficiale è stata determinata a 25°C con il metodo Du Nouy secondo la norma ASTM D 1131, utilizzando i fattori di correzione di Huh e Mason.

##### Determinazione della permeazione all'aria (Numero di Gurley)

Il test di Gurley di permeazione all'aria misura il tempo in secondi necessario per ottenere il passaggio di 100 ml di aria sotto una pressione corrispondente a quella esercitata da una colonna di 12 cm d'acqua, attraverso una membrana avente superficie di 6,45 cm<sup>2</sup> (1 sq in). La misura viene effettuata in un porosimetro tipo Gurley (ASTM 0726-58). Il campione vie-

ne fissato sopra il cilindro dello strumento e assicurato tra i piatti di tenuta. Il cilindro viene poi lasciato scendere delicatamente. Il cronometro automatico, collegato ad una fotocellula, viene utilizzato per registrare il tempo (secondi) necessario alla fuoriuscita dal cilindro del volume d'aria di 100 ml attraverso la membrana. Questo tempo è indicato come numero di Gurley.

#### Determinazione della quantità di ionomero nella membrana

La quantità di ionomero presente nel campione in esame si calcola per pesata, conoscendo il peso iniziale della membrana.

#### Determinazione del diametro medio delle particelle del solido nel lattice

La misura del diametro delle particelle é stata effettuata con il metodo della diffusione di luce dinamica, misurando il raggio idrodinamico con lo strumento formato dal goniometro BI200SM e dal correlatore BI9000AT, commercializzati dalla Brookhaven Instrument Co.

#### Determinazione dello spessore della membrana impregnata

Lo spessore é stato misurato con micrometro Mitutoyo Digimatic Indicator® type IDF-130.

#### Esame della morfologia del supporto

La morfologia del supporto é stata esaminata mediante microscopia elettronica a scansione utilizzando un microscopio Cambridge® S200, con un ingrandimento di 5200X.

## ESEMPIO 1

Preparazione di una membrana completamente occlusa ai gas con il processo dell'invenzione contenente 62% in peso di ionomero con gruppi funzionali  $\text{SO}_3\text{H}$ , avente peso equivalente 842 g/eq

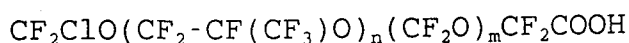
Un supporto di PTFE espanso GORE-TEX® GMP 20233, avente diametro medio dei pori di  $0,2 \mu\text{m}$ , come specificato dal costruttore, ed uno spessore di  $40 \pm 5 \mu\text{m}$ , viene montata su un supporto circolare in PTFE dal diametro interno di 60 mm.

Il numero di Gurley é di 9,6 s., per cui il supporto é poroso, non occluso ai gas.

Lattice di polimerizzazione

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 1300 ml di acqua demineralizzata;
- 45 g del monomero di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 31,5 ml di una microemulsione di perfluoropoliossialchileni precedentemente ottenuta mescolando:
  - 8,9 ml di un perfluoropoliossialchilene a terminale acido di formula:



dove  $n/m = 10$  avente peso molecolare medio 600;

- 4,1 ml di un olio perfluoropolietero Galden® D02 di formula  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$  dove  $n/m = 20$  avente peso molecolare medio 450;
- 4,1 ml di una soluzione acquosa di  $\text{NH}_4\text{OH}$  30% in vo-



lume;

- 16,4 g di acqua.

L'autoclave, tenuta sotto agitazione a 700 rpm, è stata portata alla temperatura di 75°C. Sono poi alimentati nell'autoclave 0,13 g di ammonio persolfato. La pressione viene portata a 11 bar relativi (1,1 MPa) introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 1 min. Durante la polimerizzazione, 7,5 ml del monomero solfonico di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  vengono aggiunti ogni 21 g di TFE alimentati. La massa totale di TFE alimentato al reattore è pari a 400 g. La reazione viene fermata dopo 1600 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto solido del 26,9% in peso, le particelle hanno un diametro medio di 66 nm.

La composizione del polimero determinata via titolazione risulta essere 84,9% molare di TFE e 15,1% molare di monomero solfonico, pari a un peso equivalente di 842.

La temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) è di 31°C.

Il lattice ha una tensione superficiale di 45 milliN/m.

Il lattice ottenuto viene successivamente addizionato con Triton®X100 (Rohm and Haas®) in modo da avere, dopo concentrazione, la quantità di tensioattivo qui sotto indicata.

E' stata poi rimossa per evaporazione una quantità di acqua tale da ottenere nel lattice una concentrazione di polimero di 44,4% in peso e un contenuto di Triton®X100 di 4,8% in

peso. Il lattice ha una tensione superficiale di 23 millin/m.

La membrana viene impregnata (fase 3)) per immersione nel lattice per un tempo di 5 minuti. Dopo aver rimosso l'eccesso di lattice per asciugatura utilizzando una carta assorbente, la membrana é stata posta in stufa ventilata a 150°C per un tempo di 60 s (fase 4)). Si ottiene una membrana trasparente occlusa al passaggio dei gas secondo il test ASTM 0726-58 (Gurley > 10.000 s). Il contenuto in peso dello ionomero in forma sulfonil fluoruro é pari al 61%.

Per convertire i gruppi  $-\text{SO}_2\text{F}$  a  $-\text{SO}_3\text{H}$ , la membrana occlusa é stata dapprima immersa per 4 ore in una soluzione acquosa di NaOH 10% in peso a 80°C. Il tempo é stato determinato tramite spettroscopia IR seguendo l'aumento dell'area della banda del gruppo  $\text{SO}_3^-$  come indicato nella descrizione.

Il contenuto in peso dello ionomero in forma  $\text{SO}_3^-\text{Na}^+$  é pari al 67%.

Dopo un lavaggio intermedio in acqua distillata, la membrana é stata immersa in una soluzione di HCl 20% in peso a temperatura ambiente per 24 ore. Al termine la membrana é stata ripetutamente lavata in acqua distillata fino a pH circa neutro delle acque di lavaggio.

Al termine di questo processo lo spessore totale misurato della membrana trasparente é di  $30 \pm 4 \mu\text{m}$ ; il contenuto di ionomero é 61% rispetto al peso complessivo della membrana, e il numero di Gurley é superiore a 10.000 secondi. Quindi la mem-



brana é completamente occlusa al passaggio di gas.

## ESEMPIO 2

Preparazione di una membrana occlusa ai gas contenente 60% in peso di ionomero con gruppi funzionali  $\text{SO}_3\text{H}$  e peso equivalente 842 g/eq

Si ripete il procedimento dell'esempio 1 fino alla fase di concentrazione del lattice. Il lattice é stato addizionato di una quantità di Triton®X100 pari a 7% in peso della dispersione.

Il lattice é stato poi riscaldato per 6 ore a 65°C circa. Questa temperatura é superiore alla temperatura di intorbidimento (cloud point) del sistema. Dopo aver lasciato raffreddare lentamente per una notte intera, il lattice si separa in due fasi: quella superiore viene rimossa e quella inferiore, avente una concentrazione in polimero di 33% in peso ed in Triton di 6% in peso, viene utilizzata per impregnare la membrana porosa.

La tensione superficiale é di 22 millin/m.

Il processo di impregnazione (fase 3)) viene effettuato come nell'esempio 1. Nella fase 4) la temperatura di essiccaimento é di 160°C e la durata di 90 s.

Si ottiene una membrana trasparente occlusa al passaggio dei gas secondo il test ASTM 0726-58 (Numero di Gurley > 10.000).

La conversione dei gruppi  $-\text{SO}_2\text{F}$  a  $-\text{SO}_3\text{H}$  é stata effettua-



ta utilizzando una soluzione acquosa di KOH al 10% in peso a 90°C per 4 ore.

Lo spessore della membrana trasparente occlusa é di  $26 \pm 5$   $\mu\text{m}$ , il contenuto di ionomero é 60% rispetto al peso della membrana, il numero di Gurley é superiore a 10.000 secondi. Quindi la membrana é completamente occlusa al passaggio di gas.

### ESEMPIO 3

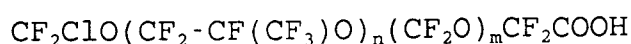
Preparazione di una membrana occlusa ai gas contenente 63% in peso di ionomero con gruppi funzionali  $\text{SO}_3\text{H}$  e peso equivalente 1100 g/eq

Si utilizza una membrana di PTFE espanso come nell'esempio 1.

Si prepara un lattice di polimerizzazione in microemulsione secondo il seguente procedimento.

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 1200 ml di acqua demineralizzata;
- 74 g del monomero di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ;
- 29,4 ml di una microemulsione di perfluoropoliossialchileni ottenuta mescolando:
  - 8,9 ml di un perfluoropoliossialchilene a terminale acido di formula:



dove  $n/m = 10$  avente peso molecolare medio 600;

- 3,9 ml di un olio perfluoropolietereo Galden® D02 di



formula  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$

dove  $n/m = 20$  avente peso molecolare medio 450;

- 3,9 ml di una soluzione acquosa di  $\text{NH}_4\text{OH}$  30% in volume;
- 15,2 g di acqua.

L'autoclave, tenuta sotto agitazione a 700 rpm, è stata portata alla temperatura di 75°C. Sono poi alimentati nell'autoclave 50 ml di una soluzione 0,4 g/litro di ammonio persolfato. La pressione viene portata a 13 bar relativi (1,3 MPa) introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 1 min. Durante la polimerizzazione, 5,3 ml del monomero solfonico di formula  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$  vengono aggiunti ogni 7,5 g di TFE alimentati. La massa totale di TFE alimentato al reattore è pari a 150 g. La reazione viene fermata dopo 1600 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto solido del 16% in peso, una tensione superficiale di 44 millin/m e le particelle hanno un diametro medio di 63 nm.

La composizione del polimero determinata via titolazione risulta essere 89,1% molare di TFE e 10,9% molare di monomero solfonico, pari a un peso equivalente di 1100 g/moli o g/eq.

La temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) è di 46°C.

Il lattice, dopo essere stato addizionato con Triton® X100, viene concentrato evaporando l'acqua fino ad avere una concentrazione di polimero pari al 32,2% in peso e un conte-



nuto di Triton®X100 pari al 7,5% in peso.

La tensione superficiale é di 22 millin/m.

La membrana é stata impregnata (fase 3)) come nell'esempio 1.

Nella fase 4) é stata utilizzata una temperatura di essiccamento di 160°C per un tempo di 90 s.

Al termine della fase 4) si ottiene una membrana trasparente occlusa al passaggio dei gas secondo il test ASTM 0726-58 (Numero di Gurley > 10.000).

La conversione dei gruppi funzionali é stata effettuata utilizzando le condizioni descritte nell'esempio 1.

Lo spessore della membrana trasparente é di  $24 \pm 2$   $\mu\text{m}$  e il contenuto di ionomero di 63% rispetto al peso della membrana. La membrana ha un numero di Gurley superiore a 10.000 secondi e quindi é completamente occlusa al passaggio di gas.

#### ESEMPIO 4

Determinazione della conduttanza della membrana dell'esempio 1 in una cella a combustibile

La membrana dell'esempio 1 viene testata in una fuel cell con area attiva  $10 \text{ cm}^2$  a 75°C, operando con idrogeno e aria a 2,5 atm assolute su entrambi gli elettrodi, ed umidificando i gas alimentati a 80°C. La conduttanza viene determinata ad una densità di corrente di  $0,5 \text{ A/cm}^2$  e risulta essere di  $0,7 \text{ A/(cm}^2\text{XV)}$ .

Detto valore é sostanzialmente quello richiesto nelle



applicazioni delle celle a combustibile.

#### ESEMPIO 5

Preparazione di una membrana occlusa ai gas effettuando, al termine del processo dell'invenzione, post-trattamenti termici a diverse temperature

E' stata utilizzata la membrana dell'esempio 1. La membrana é stata divisa in quattro parti. Tre parti sono state poste in una stufa ventilata a temperature rispettivamente di 150, 180 e 210°C, per un tempo di 3 min. I campioni sono stati prima essiccati sotto vuoto a temperatura ambiente per 24 ore e poi immersi in acqua bollente per 30 min. Al termine di questo periodo le membrane sono state pesate per determinare la quantità di acqua assorbita. Sono state infine nuovamente essiccate sotto vuoto a temperatura ambiente per 24 ore, e quindi é stato determinato il peso della membrana. La variazione in peso di ciascuna delle 4 parti della membrana dopo idratazione in acqua bollente e dopo l'essiccamento finale è riportata in Tabella 1, in cui é indicato anche il numero di Gurley.

La Tabella indica che il trattamento termico diminuisce la quantità di ionomero estraibile in acqua bollente.

Le parti della membrana trattate termicamente al termine della prova erano trasparenti come quella non trattata.



### ESEMPIO 6 confronto

Impregnazione di una membrana utilizzando un lattice come ottenuto dal procedimento di polimerizzazione, senza aggiunta di tensioattivo

Si ripete il processo di impregnazione descritto nell'esempio 1, utilizzando un'aliquota del medesimo lattice alla concentrazione 26,9% in peso di polimero. La fase di impregnazione (3) per immersione ha una durata di 4 ore.

Le fasi (3) + (4) sono state ripetute altre due volte. La fase di conversione è identica a quella descritta nell'esempio 1.

Il contenuto di ionomero finale nella membrana è di 11% in peso, lo spessore della membrana  $26 \pm 2 \mu\text{m}$ , il numero di Gurley 12 s, per cui la membrana non è occlusa al passaggio dei gas, pur avendo effettuato lo step 4 della presente invenzione.

### ESEMPIO 7

Preparazione di una membrana utilizzando un lattice avente una concentrazione di solido di 10% e una concentrazione di tensioattivo di 3% in peso

La membrana e il lattice utilizzati sono quelli dell'esempio 1. Il lattice è stato diluito fino a concentrazione di polimero di 10% in peso e quindi addizionato con una quantità di tensioattivo Triton®X100 pari a 3% in peso sulla dispersione.



✓

La tensione superficiale é di 24 milliN/m.

Le fasi 3) e 4) sono state effettuate nelle condizioni descritte nell'esempio 1, determinando l'aumento in peso della membrana e il numero di Gurley dopo ogni passaggio.

Occorre effettuare complessivamente il procedimento 8 volte per ottenere una membrana occlusa al passaggio dei gas, avente un contenuto di ionomero di 41% come percentuale in peso rispetto alla membrana.

In questo esempio non sono state effettuate le fasi (5) e (6).

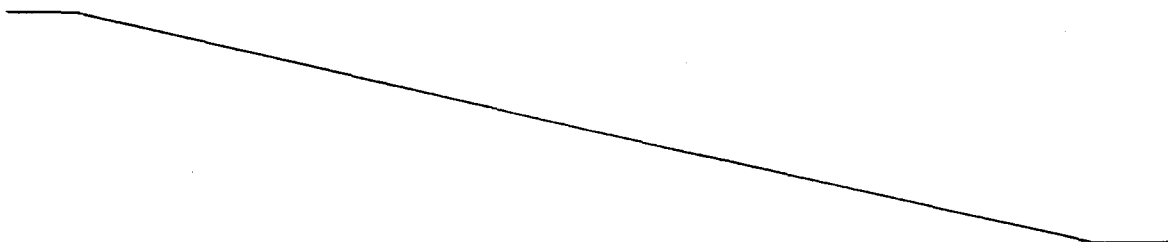
#### ESEMPIO 8

Preparazione di una membrana partendo da un lattice a concentrazione 16% utilizzando una concentrazione di tensioattivo di 3% in peso

Si ripete l'esempio 7 ma diluendo il lattice dell'esempio 1 fino a concentrazione di polimero di 16% in peso.

La tensione superficiale é di 24 milliN/m.

Si ottiene una membrana occlusa e trasparente dopo aver effettuato tre volte complessivamente le fasi (3) + (4). La percentuale di ionomero é 42% in peso rispetto al peso totale della membrana.



**ESEMPIO 9**

Preparazione di una membrana partendo da un lattice a concentrazione 28% utilizzando una concentrazione di tensioattivo 3% in peso

Si ripete l'esempio 7 ma concentrando per evaporazione il lattice dell'esempio 1 fino a concentrazione di polimero 28% in peso rispetto alla membrana.

La tensione superficiale é di 23 milliN/m.

Si ottiene una membrana occlusa trasparente dopo aver effettuato una sola volta le fasi (3) + (4). La percentuale di ionomero é 45% in peso rispetto al peso totale della membrana.

La tensione superficiale é di 22 milliN/m.

**ESEMPIO 10**

Preparazione di una membrana partendo da un lattice a concentrazione 40% utilizzando una concentrazione di tensioattivo di 3% in peso

Si ripete l'esempio 7 ma concentrando per evaporazione il lattice dell'esempio 1 fino a concentrazione di polimero di 40% in peso.

La tensione superficiale é di 24 milliN/m.

Si ottiene una membrana occlusa trasparente dopo aver effettuato una sola volta le fasi (3) + (4). La percentuale di ionomero é 57% in peso rispetto al peso totale della membrana.

---

---

**ESEMPIO 11**

Preparazione di una membrana partendo da un lattice a concentrazione 28% utilizzando una concentrazione di tensioattivo 1% in peso

Il lattice dell'esempio 1 concentrato per evaporazione al 28%, viene addizionato con una quantità di tensioattivo Triton®X100 pari a 1% in peso sul peso dispersione.

La tensione superficiale é di 25 milliN/m.

Le fasi 3) e 4) sono state effettuate nelle condizioni descritte nell'esempio 1.

Si ottiene una membrana occlusa trasparente dopo aver effettuato una sola volta le fasi (3) + (4). La percentuale di ionomero é 44% in peso rispetto al peso totale della membrana.

**ESEMPIO 12 confronto**

Effetto del trattamento termico a 300°C su un supporto poroso utilizzabile nel procedimento secondo la presente invenzione

Un dischetto avente diametro 40 mm, ricavato dal supporto poroso utilizzato nell'esempio 1 é stato posto in una stufa ventilata a 300°C per un'ora.

Al termine della prova, dopo raffreddamento, si é osservato che la forma del pezzo era diventata simile a quella di una ellisse, avente l'asse minore di 26,5 mm e quello maggiore di 32 mm.

La morfologia del pezzo, prima e dopo il trattamento, é stata valutata mediante microscopia elettronica. Il pezzo dopo

trattamento presenta una marcata riduzione delle dimensioni dei pori con una evidente coalescenza delle fibrille inizialmente presenti nel supporto. Si vedano le figg. 1 e 2 che si riferiscono rispettivamente al supporto prima e dopo il trattamento.

Pertanto i trattamenti termici alle temperature indicate modificano la struttura iniziale del supporto in modo tale che non risulta più utilizzabile.

#### ESEMPIO 14 confronto

Impregnazione del supporto poroso con lattice tal quale secondo l'insegnamento di USP 4.791.081 (Es. 1)

Una membrana di PTFE espanso Gore®Tex, uguale a quella usata nell'esempio 1 della presente invenzione, è stata immersa in una dispersione ottenuta diluendo 12 g dello stesso lattice descritto nell'esempio 1 della presente invenzione in 50 ml di acqua deionizzata.

La tensione superficiale è di 46 milliN/m.

L'acqua è stata allontanata lentamente, scaldando, sotto agitazione. Successivamente la membrana è stata riscaldata in stufa a 250°C per 20 minuti.

Al termine di questo processo la membrana è opaca e presenta zone di accumulo di ionomero, che vengono facilmente rimosse nei successivi trattamenti di idrolisi ed acidificazione secondo il processo della presente invenzione.

Il numero di Gurley è di 12 secondi, per cui la membrana



non é occlusa. La membrana così ottenuta non può essere pertanto utilizzata per le applicazioni previste nella presente invenzione.

#### ESEMPIO 14

E' stato ripetuto l'Esempio 11 ma aggiungendo una quantità di tensioattivo Triton®X100 pari a 0,3% in peso.

La tensione superficiale é di 37 milliN/m.

Le fasi 3) e 4) sono state effettuate nelle condizioni descritte nell'esempio 1.

Si ottiene una membrana occlusa ma opaca dopo aver ripetuto 5 volte complessivamente le fasi (3) + (4). La percentuale di ionomero é 40% in peso rispetto al peso totale della membrana.

#### ESEMPIO 15

E' stato ripetuto l'Esempio 11 ma aggiungendo una quantità di tensioattivo Triton®X100 pari a 0,6% in peso.

La tensione superficiale é di 30 milliN/m.

Le fasi 3) e 4) sono state effettuate nelle condizioni descritte nell'esempio 1.

Si ottiene una membrana occlusa ma opaca dopo aver ripetuto 4 volte complessivamente le fasi (3) + (4). La percentuale di ionomero é 45% in peso rispetto al peso totale della membrana.

---

---

## ESEMPIO 16

E' stato ripetuto l'Esempio 11 ma aggiungendo una quantità di tensioattivo perfluoropolietereo con peso molecolare 500 circa con terminazione  $-\text{COO}^-\text{NH}_4^+$  pari a 0,3% in peso.

La tensione superficiale é di 34 milliN/m.

Le fasi 3) e 4) sono state effettuate nelle condizioni descritte nell'esempio 1.

Si ottiene una membrana occlusa ma opaca dopo aver ripetuto 5 volte complessivamente le fasi (3) + (4). La percentuale di ionomero é 45% in peso rispetto al peso totale della membrana.

## ESEMPIO 17

E' stato ripetuto l'Esempio 11 ma aggiungendo una quantità di tensioattivo perfluoropolietereo con peso molecolare 500 circa con terminazione  $-\text{COO}^-\text{NH}_4^+$  pari a 1% in peso.

La tensione superficiale é di 21 milliN/m.

Le fasi 3) e 4) sono state effettuate nelle condizioni descritte nell'esempio 1.

Si ottiene una membrana occlusa ma opaca dopo aver ripetuto 3 volte complessivamente le fasi (3) + (4). La percentuale di ionomero é 45% in peso rispetto al peso totale della membrana.



Tabella 1

Esempio 12 - membrana divisa in 4 parti: per ciascuna parte viene riportata la temperatura di trattamento (T), l'aumento in peso in % dopo la fase di idratazione ( $\Delta p$ ), la percentuale di ionomero in % perso ( $\Delta I$ ) e il numero di Gurley (NG)				
Parti	T (°C)	$\Delta p\%$	$\Delta I\%$	NG
1	nessun trattamento	13	16,1	$>10^4$
2	150	21	12,9	$>10^4$
3	180	21	9,7	$>10^4$
4	210	21	4,5	$>10^4$



## RIVENDICAZIONI

1. Processo di impregnazione di un supporto poroso, costituito da un materiale polimerico inerte nelle condizioni di utilizzo, realizzato utilizzando dispersioni colloidali in acqua di polimeri (per)fluorurati termoplastici contenenti i seguenti gruppi funzionali:

- gruppi funzionali convertibili a  $\text{SO}_3\text{H}$ , preferibilmente sulfonil fluoruro, oppure
- gruppi funzionali convertibili a  $\text{COOH}$ , preferibilmente acilfluoruro,

dette dispersioni acquose di polimeri (per)fluorurati termoplastici ottenibili per polimerizzazione in emulsione dei seguenti monomeri:

- (A) unità monomeriche derivanti da uno o più monomeri (per)fluorurati, contenenti almeno un'insaturazione etilenica, e
- (B) uno o più comonomeri (per)fluorurati contenenti gruppi funzionali convertibili nei gruppi acidi sopra indicati,

detto processo comprendente le seguenti fasi:

- 1) preparazione di una dispersione colloidale acquosa di polimeri (per)fluorurati termoplastici per polimerizzazione in emulsione di almeno i seguenti monomeri:

- (A) unità monomeriche derivanti da uno o più mono-



07✓

meri (per)fluorurati, contenenti almeno un'in-  
saturazione etilenica, e

(B) uno o più comonomeri (per)fluorurati contenenti gruppi funzionali convertibili nei gruppi acidi sopra indicati;

- 2) a) concentrazione o diluizione della dispersione ottenuta in 1) a un contenuto di solido nel lattice da 10% a 65% in peso, preferibilmente da 20% a 50% in peso;
- b) opzionale aggiunta di tensioattivi per avere una tensione superficiale della dispersione inferiore a 40 milliN/m, preferibilmente minore di 30;
- 3) impregnazione del supporto poroso con il lattice ottenuto in 2b);
- 4) trattamento termico a una temperatura di 20°C, preferibilmente di 50°C, superiore alla temperatura di transizione vetrosa del polimero ionomerico termoplastico e inferiore a 200°C, preferibilmente operando a una temperatura compresa tra 80°C e 200°C, più preferibilmente tra 120°C e 200°C;
- 5) a) reticolazione dello ionomero, quando il peso equivalente é inferiore a 650 g/eq,
- b) conversione dei gruppi funzionali dello ionomero ai corrispondenti sali, mettendo a con-



tatto la membrana con una soluzione acquosa basica, a temperature comprese tra 60°C e la temperatura di ebollizione della soluzione acquosa, e successivi lavaggi per immersione della membrana in acqua deionizzata a temperatura ambiente, fino a ottenere un pH circa neutro delle acque di lavaggio;

- 6) opzionalmente, trattamento della membrana per immersione a temperatura ambiente in una soluzione acquosa acida di un acido forte inorganico, preferibilmente acido nitrico o cloridrico, e successivi lavaggi per immersione in acqua deionizzata fino a pH circa neutro delle acque di lavaggio.
2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la reticolazione dello step 5a) é opzionale se il polimero ha peso equivalente maggiore di 650, preferibilmente maggiore di 750 g/eq.
  3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2 in cui le fasi 3) e 4) vengono ripetute fino a ottenere una membrana completamente occlusa con numero di Gurley > 10.000 (ASTM 0726-58).
  4. Processo secondo le rivendicazioni 1-3 in cui nella fase 3 il supporto viene immerso in un lattice avente concentrazione maggiore di 15%, preferibilmente maggiore di 20% in peso.



5. Processo secondo le rivendicazioni 1-4 in cui il supporto poroso utilizzato nel processo dell'invenzione é una membrana avente (a) una struttura porosa contenente nodi collegati fra loro da fibrille, e/o (b) una struttura porosa composta da sole fibrille interconnesse, oppure (c) un tessuto, preferibilmente la membrana é di tipo (a) con porosità 0,2 micron.
6. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-5 in cui i polimeri (per)fluorurati termoplastici precursori degli ioni fluorurati hanno peso equivalente da 380 a 1600, preferibilmente da 550 a 1200 g/eq.
7. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-6 in cui nei polimeri termoplastici i monomeri (per)fluorurati di tipo (A) sono scelti tra i seguenti:
- vinilidene fluoruro (VDF);
  - perfluoroolefine  $C_2-C_8$ , preferibilmente tetrafluoroetilene (TFE);
  - cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine  $C_2-C_8$ , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene;
  - (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE)  $CF_2=CFOR_f$ , dove  $R_f$  è un (per)fluoroalchile  $C_1-C_6$ , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile, pentafluoropropile;
  - perfluoro-ossialchilvinileteri  $CF_2=CFOX$ , dove X è un perfluoro-ossialchile  $C_1-C_{12}$  avente uno o più gruppi



eterei, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile;

i monomeri fluorurati di tipo (B) sono scelti tra uno o più dei seguenti:

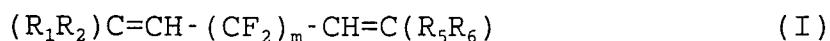
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;

in cui  $X = Cl, F$  o  $CF_3$ ;  $n =$  intero da 1 a 10;

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$ ;
- $F_2C=CF-Ar-SO_2F$  in cui  $Ar$  é un anello arilico;
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-COF$ ;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CFX-COF$ ;

in cui  $X = Cl, F$  o  $CF_3$ ;  $n$  é come sopra definito.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7 in cui gli ionomeri (per)fluorurati contengono da 0,01 a 5% in moli di unità monomeriche derivanti da una bis-olefina di formula:



dove:

$m =$  un intero da 2 a 10, preferibilmente da 4 a 8;

$R_1, R_2, R_5, R_6$ , uguali o diversi tra loro, sono H oppure gruppi alchilici  $C_1-C_5$ .

9. Procedimento secondo le rivendicazioni 7-8 in cui gli ionomeri fluorurati comprendono:

- unità monomeriche derivanti da TFE;
- unità monomeriche derivanti da  $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ ;
- opzionalmente, unità monomeriche derivanti dalla

bis-olefina di formula (I);

opzionalmente, atomi di iodio in posizione terminale.

10. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-9 in cui la reticolazione dello step 5a) può avvenire sia per via ionica che per via radicalica, preferibilmente per via perossidica.
11. Processo secondo la rivendicazione 10 in cui la reticolazione di tipo radicalico utilizza ionomeri contenenti unità della bis-olefina di formula (I) e iodio in posizione terminale.
12. Processo secondo le rivendicazioni 10-11 in cui la composizione reticolante contiene:
  - (a) un co-agente di reticolazione, in quantità compresa tra 0,5 e 10%, preferibilmente tra 1 e 7% in peso rispetto al polimero;
  - (b) un composto metallico, in quantità comprese tra 1 e 15%, preferibilmente tra 2 e 10%, in peso rispetto al polimero, scelto tra ossidi od idrossidi di metalli divalenti, eventualmente associato ad un sale di un acido debole;
  - (c) altri additivi convenzionali, quali ispessenti, pigmenti, antiossidanti, stabilizzanti e simili;
  - (d) filler rinforzanti inorganici o polimerici, preferibilmente PTFE opzionalmente fibrillabile.

13. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-12 in cui i lattici contengono particelle aventi diametro da 5 a 400 nm, preferibilmente da 20 a 100 nm.
14. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-13 in cui nella fase 1) nella dispersione acquosa colloidale dei polimeri termoplastici ionomerici sono presenti tensioattivi fluorurati di formula:
- $$R_f-X^- M^+$$
- dove  $R_f$  è una catena (per)fluoroalchilica  $C_5-C_{16}$  oppure una catena (per)fluoropoliossialchilenica,  $X^-$  è  $-COO^-$  o  $-SO_3^-$ ,  $M^+$  è scelto tra:  $H^+$ ,  $NH_4^+$ , ione di un metallo alcalino.
15. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-14 in cui i tensioattivi utilizzati nella fase 2b) sono non-ionici, ionici o anfoteri; preferibilmente si utilizzano miscele di tensioattivi anionici e non-ionici in cui la porzione idrofoba della molecola del tensioattivo può essere idrocarburica, fluorocarburica, fluoropolieterea o siliconica.
16. Procedimento secondo la rivendicazione 15 in cui il tensioattivo è il composto ottilfenossipolietossietanolo con numero di unità etossiliche compreso tra 9 e 10, in quantità da 1% a 20%, ancor più preferibilmente da 3% a 10% in peso rispetto al lattice.
17. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-16 in cui viene

effettuata dopo la fase 6, una ulteriore fase di riscaldamento a temperature da 150°C a 210°C.

Milano, - 9 AGO. 2001

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

