



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 774**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02743003 .2**  
86 Fecha de presentación : **13.05.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1392765**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2004**

54 Título: **Modificación de film estirado.**

30 Prioridad: **11.05.2001 DE 101 22 814**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2008**

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

72 Inventor/es: **Häring, Thomas y**  
**Häring, Rima**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

## DESCRIPCIÓN

Modificación de film estirado.

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

Desde hace ya más de 20 años se han introducido los filmes poliméricos estirados en la tecnología.

Filmes de polipropileno o de polietileno, obtenidos por extrusión, encuentran uso en una multitud de aplicaciones como en el envasado de alimentos, como recipiente para alimentos y aplicaciones similares. Los filmes de polipropileno estirados, y en especial los extrudidos biaxialmente, se utilizan en multitud de aplicaciones como material para el embalaje, debido a sus magníficas propiedades mecánicas y ópticas. La producción se realiza generalmente mediante un estiramiento biaxial haciendo uso de un dispositivo de tensión.

En tiempos recientes se introducen filmes estirados con aditivos inorgánicos como capas transpirables en pañales. El diámetro de poro de los filmes, muy económicos, es no obstante, demasiado grande para aplicaciones donde se requieren membranas compactas, como es el caso del uso en celdas de combustible.

### Objeto de la invención

La tarea de la presente invención es la producción de membranas económicas a partir de filmes estirados.

## 2. Descripción

La presente invención se centra en membranas basadas en film polimérico estirado.

Según la invención, la tarea previamente mencionada se puede llevar a cabo en base a un film polimérico estirado, que contiene un polímero o mezcla polimérica (A) y como mínimo, un compuesto adicional (B) con un diámetro medio de partícula de 0,1 a 15  $\mu\text{m}$ , el cual puede ser procesado en una membrana mediante uno o más procesos de tratamiento (C) posteriores al estiramiento.

En el proceso se pudo determinar, que sin el estiramiento, el film consistente en polímero (A) y el componente en forma de partículas (B) no puede ser procesado en una membrana de idénticas propiedades con los mismos procesos de tratamiento (C).

El diámetro medio de partícula del componente (B) se encuentra en un rango de 0,1-15  $\mu\text{m}$ . Se prefiere un rango de 0,5-8,0  $\mu\text{m}$ , y especialmente se prefiere un rango de 1,0-7,0  $\mu\text{m}$ . Cuando el diámetro es inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ , tiene lugar una aglomeración secundaria y las partículas contenidas poseen, en parte, diámetros elevados que mayoritariamente ocasionan la rotura del film durante el estiramiento. En relación con la forma de las partículas no hay ninguna limitación en especial. De todos modos se prefieren partículas esféricas.

El contenido de componente (B) representa del 2 al 80 del porcentaje en peso del film previo al estiramiento, preferiblemente del 10 al 70 por ciento en peso y especialmente se prefiere del 20 al 60 por ciento en peso. El contenido del compuesto polimérico (A) previo al estiramiento representa respectivamente del 98 al 20 por ciento en peso, preferiblemente del 90 al 30 por ciento en peso, y especialmente preferible del 80 al 40 por ciento en peso.

Para el proceso según el que el compuesto en forma de partículas (B) se incorpora al compuesto polimérico (A) no hay ninguna limitación en especial. Se trata de un simple proceso de mezclado. El proceso de mezclado se puede llevar a cabo mediante la introducción del compuesto (B) en el compuesto (A) fundido. La operación de mezclado puede por ello tener lugar usando una extrusora de tornillo (a modo de ejemplo una extrusora de un tornillo o una extrusora de doble tornillo), un mezclador "Banbury", un mezclador funcionando en continuo, y un mezclador de rodillos o similar. Si el compuesto (A) no se puede fundir o esto no es deseado, se puede disolver en un disolvente o mezcla de disolventes. Disolventes adecuados son aquellos en los que se disuelve el compuesto (A) y a su vez no se disuelve el compuesto (B). Disolventes preferentes son agua y disolventes apróticos, como tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-pirrolidona (NMP), sulfolano y dimetilacetamida (DMAc). El compuesto (B) se distribuye así de forma homogénea en el compuesto (A) disuelto.

En cualquiera de los procesos de mezclado se obtiene un composite.

Cuando se utilizan disolventes y tras la formación del film, éstos deben ser eliminados mediante un proceso de secado o de precipitación. Éste es estado de la técnica descrito por ejemplo en PTC/EP 00/03910 y WO 01/87992. El film obtenido representa un film de composite o una membrana de composite. El componente (B) está distribuido en una matriz del componente (A).

Si la cristalinidad del polímero utilizado en el film previo al estiramiento es tan elevada, que el film no se deja estirar en estado seco, no se debe eliminar la totalidad del disolvente. En ese caso se pudo determinar que, sorprendentemente, los filmes consistentes en los compuestos (A) y (B) obtenidos mediante un proceso con disolventes con un secado

posterior y que en estado seco no se dejan estirar sin destrucción del material, se pueden estirar fácilmente con un remanente de disolvente. El estirado tiene lugar en un rango de temperaturas por encima del punto de fusión del disolvente todavía presente en la membrana y por debajo de su punto de evaporación. A este proceso de estiramiento le puede seguir otro proceso de estiramiento en ausencia de disolventes.

El film de composite estirado según la presente invención puede ser sometido previamente o tras el tratamiento (C) y según las necesidades, a tratamientos como la descarga por efecto corona, tratamiento con plasma y similares, en una o ambas superficies. Una o ambas superficies del film de composite estirado según la presente invención pueden ser, previamente o tras el tratamiento (C), recubiertas o laminadas con una capa de un polímero o mezcla de polímeros que, dado el caso, contenga grupos funcionales, con o sin presencia de disolventes. Aportación de grupos funcionales.

En el caso de que el compuesto (A) se pueda fundir sin degenerarse, se puede producir un film estirado sin ningún tipo de limitación, todavía sin el proceso de tratamiento (C), que contenga los compuestos (A) y (B) según algún proceso conocido. La fabricación de un film de composite estirado se puede realizar a modo de ejemplo mediante un proceso que contenga los siguientes pasos: extrusión en estado fundido, con un dosificador en forma de T, de una mezcla de compuesto (A) fundible que contenga, a la misma temperatura, un compuesto de partículas (B) que no sea fundible, y la formación del film pasando la carga del producto extrudido a través un rodillo refrigerador, combinado con un cuchillo de aire o con rodillos. La producción de un film estirado de forma bidireccional a través del posterior estiramiento mediante un dispositivo de tensión, tiene lugar preferiblemente según un proceso que contemple la formación de un film con la composición previamente mencionada, a través de un dosificador en forma de T, mediante un proceso de soplado, o similar. El film es introducido en un dispositivo para el estirado longitudinal para conseguir un factor de estirado de 0,5 a 10 (expresado en relación de estiramiento mecánico) con rodillos calefactores a temperaturas entre 100 y 380°C, preferiblemente entre 120 y 350°C y especialmente preferido entre 130 y 250°C. El film estirado unidireccionalmente es entonces sometido a un estiramiento transversal para obtener un factor de estirado de 0,5 a 15, en un dispositivo de tensión a temperaturas entre 100 y 380°C, preferiblemente entre 120 y 350°C y especialmente preferido entre 130 y 250°C. El film bidireccionalmente estirado que se obtiene se puede, según la necesidad, tratar térmicamente de 80 a 380°C (en este tratamiento es permisible un relajamiento transversal del 0-25%). Naturalmente puede seguir un proceso de estiramiento según lo mencionado anteriormente. En el caso del estiramiento longitudinal es posible combinar múltiples pasos de estirado, rodillos, etc. El estirado unidireccional se puede utilizar por sí solo, para obtener film estirado.

El componente en forma de partículas (B) puede ser orgánico o inorgánico. Requisito del componente (B) es que durante el proceso de estirado se forme una hendidura o un espacio libre alrededor de las partículas preferiblemente esféricas (Figura 1). Las partículas preferiblemente esféricas se encuentran tras el proceso de estirado en cavidades o dependiendo del grosor del film, se forma un poro alrededor de las partículas del compuesto (B). Cuando suficientes cavidades son limítrofes y sus secciones se solapan, aparece un canal o camino de un lado al otro del film, que en definitiva representa otro poro. El componente (B) permanece en el film tras el estirado. Mediante el estirado se obtiene un segundo camino en el film. El primer camino o la primera fase la representa el polímero (A) del que el film se compone. El segundo camino o fase son las cavidades que se originan durante el proceso de estirado. En las cavidades se encuentra el compuesto en forma de partículas (B). Como camino se debe entender una fase continua de un lado al otro del film. Para que el camino o fase sean continuos, debe ser posible una percolación. Es decir, una sustancia permeable, un líquido (por ejemplo agua), un gas o un ion deben ser capaces de permear de un lado al otro del film. Si se rellenan las cavidades, las propiedades del nuevo camino dependen del material de relleno. Si es conductor de iones, se genera un camino conductor de iones. Lo que es importante es que el camino sea continuo.

Como componente en forma de partículas (B) se prefieren sustancias inorgánicas que formen estructuras en forma de capa o en forma de armadura. Especialmente se prefieren filosilicatos y/o tectosilicatos. Cualquier zeolita natural o sintética se prefiere como tectosilicato.

Si el compuesto inorgánico (B) es un filosilicato, debe ser en base de montmorillonita, smectita, illita, sepiolita, palygorskita, muscovita, allevardita, amesita, hectorita, talco, fluorohectorita, saponita, beidelita, nontronita, stevensita, bentonita, mica, vermiculita, fluorovermiculita, halloysita, talcos sintéticos que contengan flúor, o mezclas de dos o más de los filosilicatos mencionados. El filosilicato puede estar delaminado o apilado. Se prefiere especialmente la montmorillonita. Más allá se prefieren las formas protonadas de filosilicatos y tectosilicatos.

En uno de los modos de ejecución de la invención, el componente (B), que contiene los filosilicatos y/o tectosilicatos, se funcionaliza previamente o tras el estirado. Si la funcionalización tiene lugar tras el estirado, se considera este paso una parte del tratamiento (C). De modo preferible, los filosilicatos y/o tectosilicatos se funcionalizan tras el proceso de estirado.

#### *Descripción de los filosilicatos funcionalizados*

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

Bajo filosilicato o tectosilicato funcionalizado se entienden filosilicatos o tectosilicatos los cuales, mediante la transformación con los llamados medios funcionales, presentan una separación mayor entre sus capas, debido a la acumulación de moléculas.

El grosor de las capas de tales silicatos, previo a su delaminado mediante la acumulación de grupos funcionales portadores de moléculas, es normalmente de 5 a 100 ángstrom, preferiblemente de 5 a 50 y en especial de 8 a 20 ángstrom.

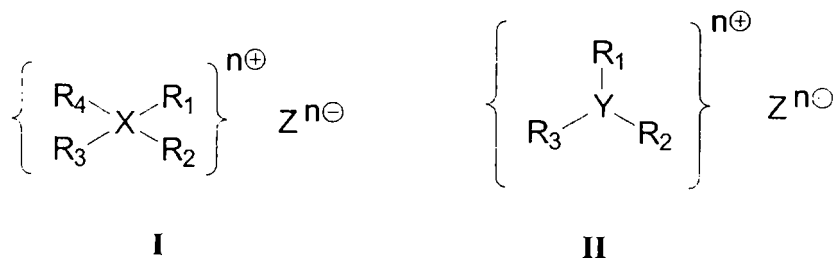
Para la funcionalización, los filosilicatos o tectosilicatos se someten a medios funcionales hidrofobantes (previamente o tras la producción de composite según la invención), los cuales acostumbran a denominarse iones o sales onium. La acumulación de moléculas orgánicas tiene generalmente como consecuencia, la hidrofobación de los silicatos. De ahí el término de medios funcionales hidrofobantes.

Los cationes de los filosilicatos o tectosilicatos son sustituidos por medios funcionales hidrofobantes orgánicos, de modo que según el tipo de los restos orgánicos se puede determinar la funcionalización química deseada en el interior y/o en la superficie de los silicatos.

La funcionalización química se rige según el tipo de la molécula, oligómero o polímero funcionales, que se introducen en el filosilicato. El intercambio de cationes, generalmente iones metálicos o protones, puede acontecer de forma total o parcial. Es preferible un intercambio total de cationes, iones metálicos, o protones. La cantidad de cationes, iones metálicos o protones intercambiables se proporciona normalmente en miliequivalentes (meq) por 1 g de tectosilicato o filosilicato y se denomina capacidad de intercambio iónico (IEC).

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

Medios funcionales hidrofobantes orgánicos adecuados derivan de cationes oxonio, amonio, fosfonio y sulfonio, los cuales pueden contener uno o más radicales orgánicos. Medios funcionales hidrofobantes adecuados serían los representados por las fórmulas generales I y/o II:



Donde los sustituyentes:

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

X representa fósforo, nitrógeno o carbono,

Y representa oxígeno, azufre o carbono,

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

Z se trata de un anión.

En el caso de que Y represente carbono, por lo menos uno de los radicales R1, R2 o R3 está unido al carbono con un enlace doble.

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

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

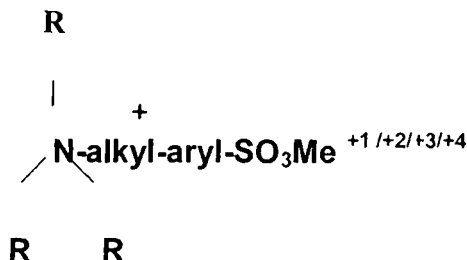
Los filosilicatos y/o tectosilicatos de partida se transforman por regla general en forma de suspensión. El medio preferido es el agua, dado el caso mezclada con alcoholes, y en especial alcoholes de bajo peso molecular con 1 a 3 átomos de carbono. Si el medio funcional hidrofobante no es soluble en agua, se prefiere un disolvente que sí lo sea y especialmente si se trata de un disolvente aprótico. Más ejemplos de medios para la suspensión son cetonas y hidrocarburos. Generalmente se prefieren medios que se puedan mezclar con agua. Con la adición del medio hidrofobante al filosilicato, acontece un intercambio iónico, a través del cual el filosilicato precipita. La sal metálica resultante como subproducto del intercambio iónico es preferiblemente soluble en agua, de modo que el filosilicato hidrofobado se pueda separar como sólido cristalino mediante, por ejemplo, filtración. Si la funcionalización tiene lugar tras el estirado del film, el filosilicato o tectosilicato se encuentra previamente en forma de sólido. El intercambio de cationes tiene lugar mediante el post-tratamiento del film estirado en una disolución que contenga sustancias funcionales. La retirada de los cationes unidos al silicato originalmente se realiza con ayuda del propio disolvente o con un disolvente adecuado en un paso posterior. También es posible fijar los cationes, originalmente unidos al silicato, en el interior o en la superficie del silicato en forma de sólido y especialmente en forma de sal insoluble. Éste es generalmente el caso, si el catión originalmente unido al silicato tiene valencia uno, dos, tres o cuatro, y en especial si se trata de un catión metálico. Ejemplos son  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$  y  $\text{TiO}^{2+}$ .

El intercambio iónico es independiente de la temperatura de reacción. La temperatura se encuentra, preferiblemente, por encima del punto de cristalización y por debajo del punto de evaporación del medio en el que se encuentran las sustancias funcionales. En sistemas acuosos esta temperatura se encuentra entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 40 y 80°C. Como medio funcional se prefieren iones de alquilamonio, especialmente si en la misma molécula del grupo funcional se halla un cloruro de ácido sulfónico o cloruro de ácido carbónico o ácido carbónico o ácido sulfónico. Los iones alquilamonio se pueden obtener mediante reactivos para la metilación, como el metiloduro. Grupos de amonio adecuados son los ácidos alfa-omega-aminocarboxílico, preferiblemente el amino(alquil-)aril-sulfo-halogénico



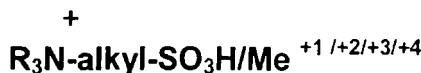
X = Cl; Br; J; F

Ácidos amino(alquil-)(aril-)sulfónicos,



Me = metal o H o  $\text{ZrO}^{2+}$  o  $\text{TiO}^{2+}$

y los ácidos omega-(alquil-)aminosulfónicos.

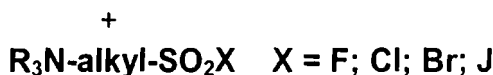


Los ácidos alfa-omega-amino(aril-)sulfónicos



Me = metal o H o  $\text{ZrO}^{2+}$  o  $\text{TiO}^{2+}$

y el ácido alfa-omega-(alquil-)aminosulfo-halogénico



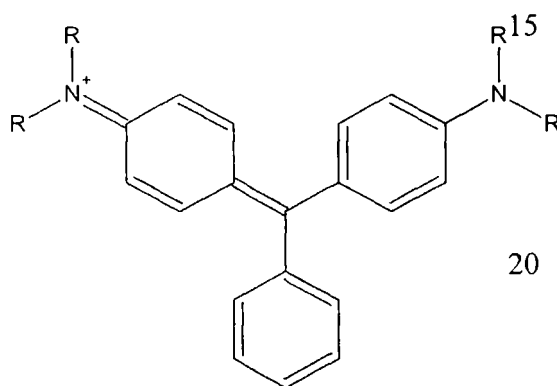
X = F; Cl; Br; J

Otros iones amonio preferidos son los iones piridina y laurilamonio.

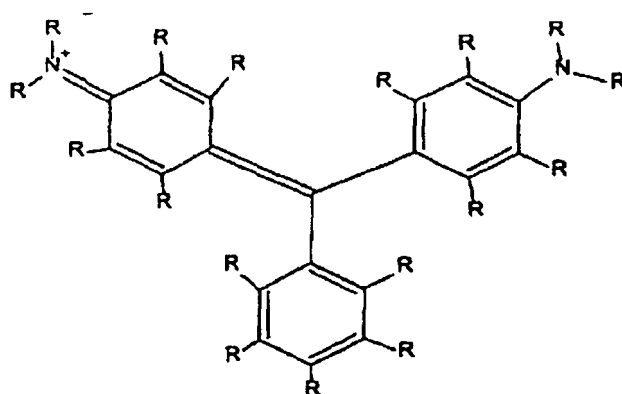
Tras la funcionalización, los filosilicatos presentan una distancia entre capas de 10 a 50 ángstrom, preferiblemente de 13 a 40 ángstrom.

El agua contenida en el filosilicato funcionalizado e hidrófobo es eliminada mediante secado. Por lo general, el filosilicato tratado de este modo, contiene un resto de agua que representa del 0-5% en peso. A continuación, el filosilicato funcionalizado se puede mezclar en forma de suspensión, en un medio a poder ser libre de agua, con los polímeros mencionados y transformado en un film. En el caso de que para la obtención del film no estirado se elija la extrusión, se puede añadir el filosilicato o el tectosilicato funcionalizado al material fundido. La adición de filosilicatos o tectosilicatos no modificados al material fundido y la funcionalización tras el estirado es preferible. Esto se prefiere en especial, cuando la temperatura de extrusión se encuentra por encima de la temperatura de degradación de las sustancias funcionales.

Un modo preferido de funcionalización del tectosilicato y/o filosilicato tiene lugar con pigmentos modificados o sus precursores, y especialmente con trifenilmetanos. Éstos presentan la fórmula general:



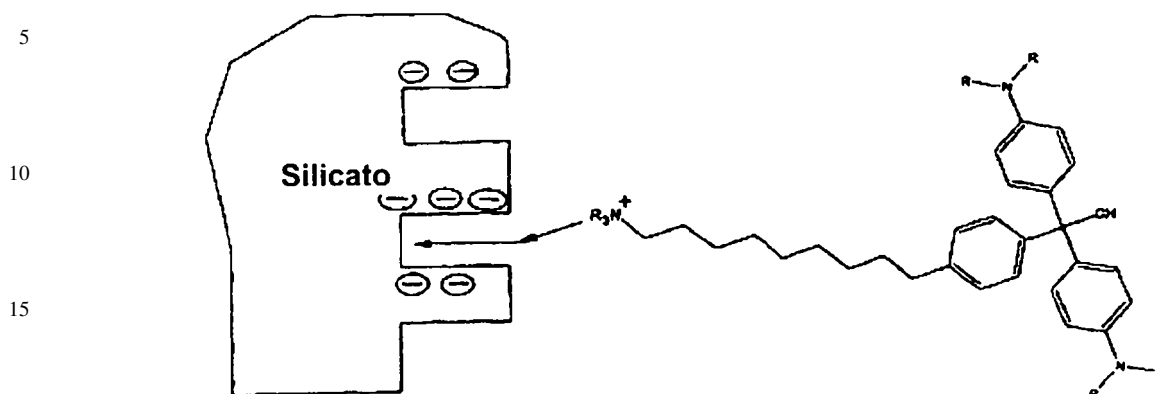
En la presente invención se utilizan pigmentos que derivan de la siguiente estructura:



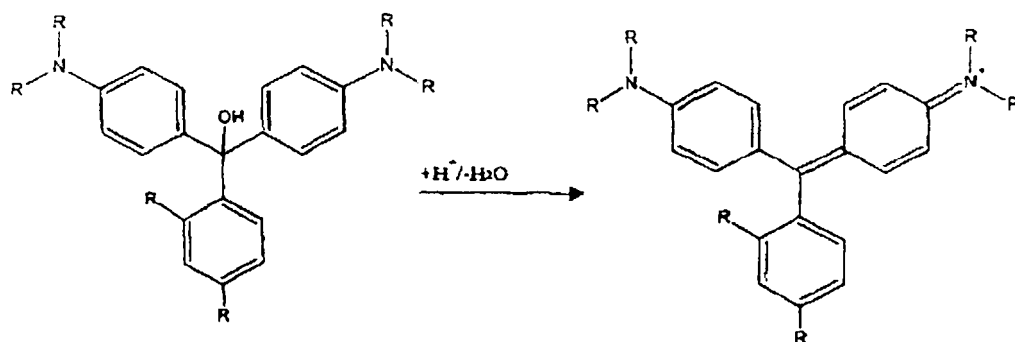
Los grupos R pueden ser, independientemente los unos de los otros, hidrógeno, grupos que contengan de 1 a 40 átomos de carbono, preferiblemente grupos alquilo, ciclo-alquilo ramificados o no ramificados o, dado el caso, grupos arilo alquilados que pueden contener uno o más átomos de flúor. Los radicales R pueden, a su vez, representar independientemente los unos de los otros, los radicales R1, R2, R3 o R4 con los grupos funcionales de las fórmulas generales I y II mencionadas previamente a modo de medio funcional hidrofobante.

Para la funcionalización del filosilicato se transforma el pigmento o su precursor reducido con el silicato en un disolvente aprótico (por ejemplo tetrahidrofurfano, DMAc, NMP). Después de aproximadamente 24 horas, el pigmento o su precursor se ha intercalado en las cavidades del filosilicato. La intercalación debe ser del tipo, en que un grupo conductor de iones se encuentre en la superficie de la partícula de silicato.

La figura siguiente muestra el proceso esquemáticamente:



El filossilicato funcionalizado de este modo se introduce como ingrediente de la solución polimérica tal y como se describe en la patente DE10024575.7. La funcionalización de los filossilicatos o tectosilicatos puede acontecer igualmente mediante un intercambio de cationes en el film estirado. La utilización de los precursores de los pigmentos ha resultado especialmente adecuada. Dichos pigmentos se obtienen mediante una oxidación en medio ácido en la que se elimina el agua.



En el caso de los pigmentos de trifenilmetano se pudo determinar que, sorprendentemente, se favorece la conducción de protones en las membranas obtenidas según este procedimiento. No se puede confirmar con suficiente seguridad si se trata de una conducción de protones en ausencia de agua. Si los pigmentos no están unidos al silicato, éstos se encuentran libremente en la membrana estirada y, tras un corto periodo de tiempo, son transportados fuera de ella con el agua de reacción en la celda de combustible.

Según la invención se añaden, a la suspensión de filossilicatos hidrofobados, mezclas poliméricas que contengan grupos sulfonato según la patente anteriormente mencionada y preferiblemente polímeros termoplásticos funcionalizados (ionómeros). Esto puede acontecer en forma de disolución o los polímeros se diluyen a partir de su estado en suspensión. Generalmente la proporción de filossilicatos es de entre 1 y 70% en peso, preferiblemente de entre 2 y 40% en peso y especialmente de entre 5 y 15% en peso.

Una mejora de la patente mencionada es la introducción adicional de  $ZrOCl_2$  en la solución de la membrana polimérica y en las cavidades de los filossilicatos y tectosilicatos. Si el post-tratamiento de la membrana se realiza en ácido fosfórico, fosfato de circonio prácticamente insoluble precipita directamente en la proximidad de los granos de silicato. El fosfato de circonio presenta una conductividad de protones propia durante el funcionamiento de la celda de combustible. La conductividad de protones funciona a través de la formación de hidrogenofosfatos como paso intermedio y es estado de la técnica. La introducción directa en las proximidades de los acumuladores de agua (silicatos) es una novedad.

El film estirado y microporoso que contiene el compuesto en forma de partículas (B) es sometido según la invención a uno o varios procesos de post-tratamiento (C). En uno de los modos de ejecución de la invención, el film microporoso contiene filossilicatos y/o tectosilicatos. Éstos se funcionalizan en uno o más pasos.

Si el ingrediente de relleno funcionalizado, especialmente zeolitas y representantes de la beidelita y bentonita, es el único compuesto conductor de iones, su porcentaje en peso debe representar del 5 al 80%, preferiblemente del 20 al 70% y en especial del 30 al 60%.

## ES 2 292 774 T3

Los compuestos poliméricos del componente (A) de las membranas de composite obtenidas según la presente invención, se definen del siguiente modo:

(1) *Cadenas principales (Backbones) de los polímeros según la invención:*

La cadena principal puede ser cualquier polímero. Preferibles son:

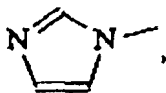
- Poliolefinas como polietileno, polipropileno, poliisobutileno, polinorborneno, polimetilpenteno, poli(1,4-isopreno), poli(3,4-isopreno), poli(1,4-butadieno), poli(1,2-butadieno)
- Copolímeros de estireno como poliestireno, poli(metilestireno), poli( $\alpha,\beta$ -trifluoroestireno), poli(pentafluoroestireno)
- Ionómeros perfluorados como Nafion® o el precursor SO<sub>2</sub>Hal de Nafion® (Hal=F, Cl, Br, I), Dow®-Membrane, GoreSelect®-Membrane.
- Polímeros con nitrógeno básico como polivinilcarbazol, polietilenimina, poli(2-vinilpiridina), poli(3-vinilpiridina), poli(4-vinilpiridina)
- Polímeros con cadena principal (hetero)arilo, que contengan los grupos constituyentes mostrados en la figura 1.

Especialmente se prefieren polímeros con cadena principal (hetero)arilo, como:

- poliéter-cetonas como poliéter-cetona PEK Victrex®, poliéter-éter-cetona PEEK Victrex®, poliéter-éter-cetona-cetona PEEKK, poliéter-cetona-éter-cetona-cetona PEKEKK Ultrapek®
- Polietersulfones como polisulfón Udel®, polifenilsulfón Rabel R®, poliéter-éter-sulfón Rabel A®, polietersulfón PES Victrex®
- Polibencimidazoles como PBI Celazol® y otros oligómeros y polímeros que contengan el constituyente bencimidazol, encontrándose éste en la cadena principal o en una ramificación del polímero
- Polifeniléter como poli(2,6-dimetiloxifenileno), poli(2,6-difeniloxifenileno)
- Sulfeto de polifenileno y copolímeros
- Poli(1,4-fenileno) o poli(1,3-fenileno) cuyos grupos laterales pueden estar modificados con benzoil, naftoil o o-feniloxi-1,4-benzoil, m-feniloxi-1,4-benzoil o p-feniloxi-1,4-benzoil
- Poli(benzoxazol) y copolímeros
- Poli(benzotiazol) y copolímeros
- Poli(ftalacina) y copolímeros
- Polianilina y copolímeros
- Politiazol
- Polipirrol

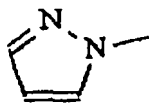
(2) *Polímeros del tipo A (polímeros con grupos intercambiadores de cationes o sus precursores no iónicos):* En este grupo se encuentran todos los polímeros que pueden derivar de las cadenas poliméricas anteriormente mencionadas (1) y de los siguientes grupos intercambiadores de cationes o sus precursores no iónicos:

SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>Me; PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, PO<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>; COOH, COOMe SO<sub>2</sub>X, POX<sub>2</sub>, COX con X=Hal, OR<sub>2</sub>, N(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, radical anhídrido, radical N-imidazol





radical N-pirazol



De entre ellos se prefieren  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{Me}$ ,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{PO}_3\text{Me}_2$ , así como  $\text{SO}_2\text{X}$ ,  $\text{POX}_2$  como grupos funcionales. Especialmente se prefieren los grupos de ácido sulfónico fuertes o sus precursores no iónicos. Como cadenas principales poliméricas se prefieren los polímeros del tipo arilo. Especialmente se prefieren la poli(étercetona) y la poli(étersulfona).

(3) *Polímeros del tipo B (polímeros con grupos nitrógeno básicos y/o grupos intercambiadores de aniones):*

Bajo polímeros del tipo B se encuentran todos los polímeros que consisten en las cadenas principales poliméricas mencionadas anteriormente (1) y que portan los siguientes grupos intercambiadores de aniones o sus precursores no iónicos (con nitrógeno básico primario, secundario o terciario):

$\text{N}(\text{R}_2)_3^+ \text{Y}^-$ ,  $\text{P}(\text{R}_2)_3^+ \text{Y}^-$ , donde los radicales  $\text{R}_2$  pueden ser iguales o distintos el uno del otro;

$\text{N}(\text{R}_2)_2$  (aminas primarias, secundarias o terciarias);

Polímeros con grupos (hetero)arilo nitrógeno básicos y grupos heterocíclicos representados en la figura 2.

Como cadena polimérica principal se prefieren polímeros con cadena principal (hetero)arilo como poli(étercetona), poli(étersulfona) y poli(bencimidazol). Como grupos básicos se prefieren los grupos amino primario, secundario y terciario, grupos piridil y grupos imidazol.

(4) *Polímeros del tipo C (polímeros con grupos enlazantes como grupos sulfinato y/o grupos insaturados):*

Bajo el grupo de polímeros C se encuentran todos los polímeros que consisten en las cadenas poliméricas principales mencionadas previamente (1) y grupos enlazantes. Grupos enlazantes son, por ejemplo:

4a) Grupos alqueno: polímero- $\text{C}(\text{R}_{13})=\text{C}(\text{R}_{14}\text{R}_{15})$  con  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$   $\text{R}_{15}=\text{R}_2$  o  $\text{R}_4$

4b) Polímero- $\text{Si}(\text{R}_{16}\text{R}_{17})-\text{H}$  con  $\text{R}_{16}$ ,  $\text{R}_{17}=\text{R}_2$  o  $\text{R}_4$

4c) Polímero- $\text{COX}$ , polímero- $\text{SO}_2\text{X}$ , polímero- $\text{POX}_2$

4d) Grupos sulfinato polímero- $\text{SO}_2\text{Me}$

4e) Polímero- $\text{N}(\text{R}_2)_2$  con  $\text{R}_2 \neq \text{H}$

En la cadena principal pueden encontrarse uno o varios de los mencionados grupos enlazantes. El enlace se puede realizar mediante alguna de las reacciones conocidas de la literatura:

(I) grupo 4a) mediante adición de peróxidos;

(II) grupo 4a) con grupo 4b) vía hidrosililación con Pt como catalizador;

(III) grupo 4d) con dihalogenuros o enlazantes dihalogenaril (por ejemplo  $\text{Hal}-(\text{CH}_2)_x-\text{Hal}$ ,  $x=3-20$ ) con S-alquilación del grupo sulfinato;

(IV) grupo 4e) con dihalogenuros o enlazantes dihalogenaril (por ejemplo  $\text{Hal}-(\text{CH}_2)_x-\text{Hal}$ ,  $x=3-20$ ) con alquilación del grupo nitrógeno básico terciario

(V) grupo 4d) y grupo 4e) con dihalogenuros o enlazantes dihalogenaril (por ejemplo  $\text{Hal}-(\text{CH}_2)_x-\text{Hal}$ ,  $x=3-20$ ) con S-alquilación del grupo sulfinato y alquilación del grupo Nitrógeno básico terciario;

(VI) grupo 4c) mediante reacción con diaminas.

Se prefieren las reacciones de entrelazado (III) y (IV) y (V) y en particular la reacción (III).

(5) *Polímeros del tipo D (polímeros con grupos intercambiadores de cationes y aniones y/o grupos Nitrógeno básico y/o grupos enlazantes):*

Bajo el grupo de polímeros D se encuentran todos los polímeros que contienen las cadenas principales poliméricas (1) mencionadas previamente y que pueden contener grupos de varios tipos: los grupos intercambiadores de cationes o sus precursores no iónicos mencionados en (2) y los grupos intercambiadores de aniones introducidos en (3) o grupos Nitrógeno básico primario, secundario o terciario y/o los grupos enlazantes mencionados en (4).

Las siguientes combinaciones son posibles:

Polímero D1: polímero con grupos intercambiadores de cationes o sus precursores no iónicos y con grupos intercambiadores de aniones y/o grupos de Nitrógeno básico

Polímero D2: polímeros con grupos intercambiadores de cationes o sus precursores no iónicos y con grupos enlazantes

Polímero D3: polímeros con grupos intercambiadores de aniones y/o grupos Nitrógeno básico y con grupos enlazantes

Polímero D4: polímero con grupos intercambiadores de cationes o sus precursores no iónicos y con grupos intercambiadores de aniones y/o grupos Nitrógeno básicos y con grupos enlazantes

A continuación se describe cómo los filmes estirados, que contienen un compuesto inorgánico en forma de partículas (B), pueden ser tratados para obtener membranas utilizables en aplicaciones para celdas de combustible, separación de alquenos y alcanos, electrodiálisis, ósmosis inversa, diálisis, pervaporación, electrólisis y otras aplicaciones para membranas.

Se produce un composite con un polímero estirable y fundible, por ejemplo polipropileno, y un compuesto inorgánico en forma de partículas (B), preferiblemente un compuesto que contenga estructuras en forma de capa y/o de armadura y especialmente un filosilicato y/o tectosilicato con partículas de tamaño de 5 a 10  $\mu$ . Bajo producción de composite se debe entender: el polímero se mezcla en estado fundido con el compuesto inorgánico, en este caso silicato. Un método establecido es la mezcla de ambos componentes en una extrusora de doble tornillo. Como resultado se obtiene un composite, en este caso silicato en polipropileno. Como compuesto silícico se utilizará, a modo de ejemplo, bentonita montmorillonita. No obstante, esto no implica ninguna limitación al uso de bentonita.

El film es estirado, como previamente descrito, según métodos conocidos.

El film estirado representa una membrana porosa. El tamaño de poro depende del tamaño de partícula, de propiedades de elongación del polímero y de las fuerzas de tracción que se utilicen durante el estirado. Como membrana compacta no tiene uso. Los gases por ejemplo permean prácticamente sin restricciones a través de ella.

Para las membranas según la invención se utilizan arcillas o zeolitas orgánicas. Las bentonitas son arcillas, y la montmorillonita es un tipo especial de bentonita. Se prefiere la montmorillonita. Aun y así se pueden utilizar otros sustratos que se pueden intercalar en los compuestos de bajo peso molecular. La montmorillonita es capaz de unir moléculas a sí misma mediante la intercalación. La montmorillonita se puede modificar, para que destaque componentes básicos fuertes de las partículas y para que los emplace en la superficie de la partícula. Esta modificación orgánica es estado de la técnica. Se prefiere que el compuesto orgánico contenga nitrógeno. Se prefieren especialmente heterociclos y de entre ellos imidazoles y derivados de guanidina. Esto no implica ninguna limitación respecto el uso de ambas sustancias. El uso de cualquier sustancia que contenga una base fuerte es posible.

La montmorillonita modificada orgánicamente se mezcla con el polímero, se extruye en forma de film y posteriormente se estira. En el caso de polipropileno, éste puede representar hasta el 70% en peso de la mezcla, y preferiblemente del 50-60%. Como resultado se obtiene un film estirado microporoso con partículas arcillosas, que contienen grupos imidazol en su superficie. Este film se trata con ácido fosfórico. El ácido fosfórico penetra en el film y genera un enlace con los grupos imidazol. De ese modo, las cavidades presentes tanto en las partículas inorgánicas como a su alrededor se rellenan con ácido fosfórico. El film se ha transformado pues, en una membrana compacta conductora de protones y en este estado está lista para la aplicación en celdas de combustible.

Para impedir que la membrana pierda el ácido fosfórico contenido, se introduce, según la presente invención, en una solución de cloruro de óxido de circonio. Fosfato de circonio insoluble precipita en la interfaz de la membrana y en su interior. De ese modo la membrana se compacta. Los fosfatos de circonio contribuyen a la conducción de protones. Ésta membrana es apta para el uso en celdas de combustible.

En el caso de utilizar termoplásticos como compuesto polimérico, como por ejemplo polisulfona o Vectra 950® (de Ticona), la membrana obtenida se puede introducir en celdas de combustible PEM. También para temperaturas por encima de los 80°C.

## ES 2 292 774 T3

La ventaja del proceso según la presente invención, es que el film es extrudido y no extraído de un disolvente.

El proceso arriba mencionado con polímero estirado en forma de film, arcillas modificadas orgánicamente, imidazol, ácido fosfórico y los, en parte, precipitados de fosfato de circonio, es simplemente un ejemplo especial de la invención fundamental.

A través del estirado se obtiene un segundo camino en el film. El primero lo representa, en sí mismo, el compuesto polimérico (A) del que se compone el film. El segundo camino son las cavidades o los poros que se forman durante el estirado. Como camino se debe entender una senda que atraviese el film de un lado al otro. Para que el camino atraviese el film, se debe poder realizar una percolación. Es decir, vapor de agua, por ejemplo, debe poder permear de un lado al otro del film. Si se rellenan las cavidades, las propiedades del nuevo camino dependen del material de relleno. Si el material de relleno es conductor iónico, el camino completo lo es. Resulta importante que el camino atraviese el film.

El film previo al estirado puede ser producido mediante extrusión. También es posible producir el film a partir de un disolvente.

La producción del film a partir de un disolvente con el material de relleno modificado o no es estado de la técnica.

La extrusión implica la fusión del polímero. La mayoría de polímeros funcionalizados no se pueden extrudir sin presentar inconvenientes. Si el polímero contiene grupos de ácido sulfónico o precursores químicos como cloruro de ácido sulfónico, se degrada antes de fundirse. En tal caso se prefiere la producción a partir de un proceso basado en disolventes.

Las propiedades de los dos caminos se pueden modificar para casi cualquier ámbito.

Uno de los problemas de la tecnología de las celdas de combustible es que la conductividad de protones por debajo de 80°C es especialmente buena en membranas que contienen agua (por ejemplo Nafion®). Por encima de esta temperatura, sin embargo, el agua es eliminada y consecuentemente disminuye la conductividad de protones y con ello el rendimiento. En base al estado de la técnica, se ha intentado solucionar este problema produciendo composites que consisten en un polímero y un material de relleno inorgánico que también sea conductor de protones o que contribuya a la conducción de protones. El problema en ese caso es que los caminos individuales, es decir el material inorgánico de relleno o el ionómero orgánico, no atraviesan la membrana de un lado a otro independientemente el uno del otro.

Basándose en el estado de la técnica y según la presente invención se produce una membrana.

Ésta contiene un polímero conductor de protones dependiente del agua, como por ejemplo un polímero ácido sulfónico y un compuesto inorgánico que, dado el caso, se puede haber modificado orgánicamente previamente. Este film es estirado y el segundo camino formado se rellena a alta temperatura ( $T > 80^\circ\text{C}$ ) con una sustancia conductora de protones. Este llenado puede ser posible, por ejemplo, tratando la membrana alternativamente en ácido fosfórico y en oxicloruro de circonio ( $\text{ZrOCl}_2$ ). Este procedimiento se puede repetir hasta que no precipita más fosfato de circonio en la membrana. La precipitación de fosfato de circonio es sólo una posibilidad. Como polímero se utiliza, por ejemplo, una poliétercetona sulfonada o polisulfona.

Como resultado se obtiene una membrana que posee dos caminos continuos conductores de protones.

Para un rango de temperaturas por debajo de 80°C, la conducción de protones se debe principalmente al ácido sulfónico polimérico expandido por acción del agua, y por encima de ese rango de temperaturas a través de los conductores de protones inorgánicos. Tiene lugar una transición fluida.

En una modificación posterior, el concepto de los dos caminos se reduce a una membrana microporosa no terminada, que se adapta a la aplicación deseada mediante la modificación en un segundo paso. Se trata de dos membranas que se unen en una sola sin que con ello se distorsione su función como membrana. Un ejemplo representativo sería un material textil tejido con dos hilos de distinto color, en tanto que los hilos se pueden elegir dentro de un amplio abanico de posibilidades. Uno de los hilos sería introducido posteriormente en el material homogéneo.

El proceso se describe de nuevo de manera ejemplar para el caso especialmente preferido, en que el compuesto (A) es un polímero fundible sin degradarse y el compuesto en forma de partículas (B), es un filosilicato o un tectosilicato con un diámetro medio de partícula de 0,1 a 15  $\mu$ .

Mediante la extrusión de un composite que contiene los componentes (A) y (B) y su posterior estiramiento se obtiene un film microporoso. Este film microporoso se trata posteriormente con una disolución que contiene moléculas, las cuales por lo menos poseen dos grupos funcionales en cada molécula. Uno de los grupos funcionales de la molécula posee una carga positiva, que preferiblemente se trata de un átomo de nitrógeno cargado positivamente. El átomo de nitrógeno con carga positiva se intercala en la estructura por capas o de armadura de los silicatos. Tiene lugar un intercambio de cationes. Mediante la protonación de un nitrógeno primario, secundario o terciario, por ejemplo gracias al silicato ácido, se genera un catión de nitrógeno, que se intercala en el silicato. El intercambio de cationes en

el silicato puede suceder total o parcialmente. La membrana obtenida es suficientemente compacta para aplicaciones como la separación de alquenos y alcanos. El grupo funcional restante, no intercalado en el filosilicato o tectosilicato, puede ser el precursor de un grupo conductor de iones, como por ejemplo cloruro de ácido sulfónico, cloruro de ácido carbónico o cloruro de ácido fosfónico. Otros ejemplos de precursores de grupos intercambiadores de cationes o aniones se han mencionado previamente. Estos precursores son transformados en grupos que favorecen la permeación selectiva mediante un tratamiento posterior. Por ejemplo una hidrólisis en el caso de un ácido halosulfónico, que puede tener lugar en un medio ácido, neutro o básico.

Para compactar el film aún más, se puede acidificar tratándolo alternativamente con una sal metálica multivalente, como por ejemplo  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$  y un ácido que puede ser de alto o bajo peso molecular. Como ácidos son especialmente preferidos los ácidos fosfórico y sulfúrico diluidos en agua. El ácido fosfórico es de una concentración del 1 al 85%, preferiblemente del 20 al 80% en peso. El ácido sulfúrico tiene una concentración del 1 al 80%, preferiblemente del 20 al 50% en peso.

El proceso de precipitación de un conductor de protones insoluble en la membrana se puede repetir varias veces.

Como componente inorgánico se puede utilizar cualquier sustancia que tenga como consecuencia tras el estirado del film, la formación de cavidades a su alrededor (véase figura 1: procedimiento de la formación de cavidades mediante el estirado). No es imprescindible que el compuesto sea inorgánico. La única condición es que, como ya mencionado, se formen cavidades a su alrededor durante el proceso de estirado. El estirado puede ser unidireccional o bidireccional. Un estirado bidireccional es preferible. Para el uso en fibras vacías es suficiente el estirado unidireccional.

Adicionalmente es posible un estiramiento en la tercera dimensión del espacio, es decir tridireccional. Para ello, por ejemplo, se mantiene el composite extrudido en forma de film mediante sobre un plano fijado por puntos de vacío y sobre él se coloca una placa que igualmente, a través de pequeños poros, puede generar vacío. De este modo el film está fijado entre dos placas. Si se estira de ambas placas habiendo generado vacío y se mantiene la distancia entre ellas de manera que el film no se desgarrar sino que simplemente se estira, se obtiene un film que se ha estirado en su grosor.

La invención considera la electrodiálisis como aplicación adicional.

La membrana microporosa y estirada consiste en un intercambiador de cationes, y el segundo camino en un intercambiador de aniones, dado el caso con filtración de protones como, por ejemplo, descrito en la patente DE 19836514 A1 (figura 3; ilustraciones página 2). Si esta membrana se somete a un campo eléctrico, el agua se disocia en protones e iones hidroxilo. Dependiendo del campo eléctrico los protones se desplazan a través del camino intercambiador de cationes hacia el cátodo y los grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) a través del camino intercambiador de aniones hacia el ánodo. De este modo se pueden producir membranas de forma fácil y económica para la electrodiálisis.

Los caminos pueden ser intercambiados. De este modo se estira primero una membrana intercambiadora de aniones o el precursor químico de grupos intercambiadores de iones y el segundo camino es ahora una membrana intercambiadora de cationes. La modificación de los compuestos inorgánicos se debe elegir de forma correspondiente.

Una ventaja de la invención se ha mencionado anteriormente sólo brevemente. Los ionómeros no son por lo general extrudibles. De este modo el Nafion® no se deja extrudir sin ser plastificado. El plastificador (sustancia de apoyo para la extrusión) se puede eliminar de la membrana con dificultad. Esto, sin embargo, no es necesario para la funcionalidad de la membrana.

Según la invención se pueden procesar partículas modificadas orgánicamente (por ejemplo montmorillonita) en polímeros fundidos y extrudibles en forma de film. En un paso posterior se forma, mediante el estirado, un camino que se rellena con el conductor iónico. Mediante el compuesto inorgánico (B) que contiene partículas en forma de capa o de armadura, se pueden fijar al film microporoso grupos funcionales móviles o volátiles que contienen una sustancia química con la fórmula general de los agentes funcionalizadores hidrofobantes (I) o (II) para, según las condiciones de aplicación de la membrana, poderse utilizar durante un período de tiempo aplicable técnicamente.

Esto permite una reducción importante de los costes de producción. Se pueden producir en plantas existentes grandes superficies de membrana ordinaria, que en función de la aplicación, se puede modificar en un paso posterior. De este modo, mediante este proceso, se pueden producir membranas económicamente para la desalación de agua de mar. Aquí se utilizará polipropileno como ejemplo de polímero base. El componente inorgánico, por ejemplo montmorillonita, se modifica previamente orgánicamente, de manera que en la superficie permanece un grupo cargado. Esto puede realizarse con, por ejemplo, un ácido aminosulfónico. Después del estirado se obtiene como resultado una membrana microporosa con carga eléctrica. Esto es adecuado para la ósmosis inversa.

Además se pueden realizar reacciones de enlazado en los poros mediante grupos del medio funcionalizador capaces de generar enlaces. Los enlaces pueden ser covalentes y/o iónicos.

Una aplicación adicional es su uso en la separación de alquenos y alcanos.

El nitrógeno en heterociclos con un par de electrones libres forma con iones de plata, por ejemplo, una solución de nitrato de plata, que es un complejo difícilmente soluble. Se ha podido determinar que, sorprendentemente, cuando este complejo se encuentra en la membrana, es capaz de enlazar alquenos de forma reversible.

5 Si se produce un film de polibencimidazol y se introduce durante un periodo de entre 24 horas hasta dos semanas en una solución diluida o concentrada de nitrato de plata, la membrana obtenida presenta sorprendentemente la capacidad de separar mezclas de alquenos y alcanos. Como disolvente para la sal de plata se puede utilizar agua o un disolvente aprótico. Los alquenos y las olefinas permean a través de dicha membrana en ausencia de agua y con caudales aplicables técnicamente. Una mejora en los caudales se obtiene mediante la introducción de montmorillonita  
10 modificada orgánicamente con nitrógeno heterocíclico en la superficie, que presente por lo menos un par de electrones libres, como por ejemplo un grupo imidazol. La membrana se puede estirar con cuidado y posteriormente introducirse en la solución de sales de plata. Mediante el estirado se generan estructuras en forma de canal en la membrana que facilitan el transporte.

15 Se puede conseguir una importante reducción de costes si se estira un polímero no modificado, como polipropileno, con montmorillonita modificada. La montmorillonita porta grupos imidazol o piridina en la superficie. Tras el estirado se introduce la membrana microporosa en la solución de iones de plata. A continuación la membrana es aplicable para la separación de alquenos y alcanos. La membrana es adecuada para la separación de sustancias de bajo peso molecular, de las cuales, un compuesto de la mezcla contiene enlaces dobles que pueden formar complejos con los  
20 iones de plata de forma reversible. Especialmente se prefiere la separación de mezclas de olefinas y alcanos de bajo peso molecular.

La montmorillonita no tiene que ser forzosamente modificada. El polipropileno se mezcla con la montmorillonita y luego se estira. Posteriormente se trata el film poroso en una solución, que contenga nitrógeno aromático con, por  
25 lo menos, un par de electrones libres. El disolvente puede ser cualquier disolvente o mezcla de disolventes adecuados. Se prefieren el agua y disolventes apróticos. Simplemente es importante, que la molécula que contenga el nitrógeno penetre en la arcilla y llene los poros. En un paso posterior se trata la membrana en una solución que contenga iones de cobre o de plata. Como disolvente se puede utilizar cualquier medio que pueda contener iones de cobre o plata. En especial se prefieren el agua y disolventes apróticos, como por ejemplo DMSO, NMP y THF. Como consecuencia,  
30 los complejos de nitrógeno e iones de plata o iones de cobre precipitan en la membrana. Este procedimiento se puede repetir según la necesidad. La membrana es apropiada para la separación de alquenos y alcanos en ausencia de agua.

35

40

45

50

55

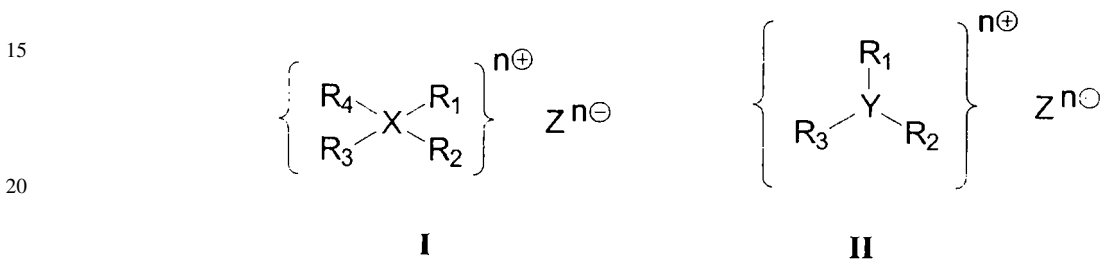
60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de una membrana, **caracterizado** por tratarse de un film que contiene del 20 al 98% en peso de un compuesto polimérico (A) y del 80 al 2% en peso de un compuesto en forma de partículas (B), el cual se encuentra distribuido en la matriz del compuesto polimérico (A), monoaxial o biaxialmente estirado y después del estiramiento las cavidades formadas en el film son rellenadas (tratamiento posterior C), donde el compuesto (B) tiene un diámetro medio de partícula de 0,1 a 15  $\mu\text{m}$ .

2. Un proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** por que filosilicatos y/o tectosilicatos son utilizados como compuesto (B), donde los cationes de los filosilicatos y/o de los tectosilicatos están completa o parcialmente sustituidos por agentes orgánicos funcionales hidrofobantes con fórmula general I y/o II



y donde los sustituyentes se **caracterizan** en cuanto

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

X representa fósforo, nitrógeno o carbono,

Y representa oxígeno, azufre o carbono,

en el caso de que Y represente carbono, por lo menos uno del resto R1, R2 o R3 está unido al carbono con un enlace doble,

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

Z se trata de un anión.

3. Un proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el compuesto polimérico (A) es una poliolefina, como polietileno, polipropileno, poliisobutileno, polinorborneno, polimetilpenteno, poli(1,4-isopreno), poli(3,4-isopreno), poli(1,4-butadieno), poli(1,2-butadieno), un copolímero de estireno como poliestireno, poli(metilestireno), poli(trifluoroestireno), poli(pentafluoroestireno), un polímero con nitrógeno básico como polivinilcarbazol, polietilenimina, poli(2-vinilpiridina), poli(3-vinilpiridina), poli(4-vinilpiridina), un polímero con cadena principal arilo o heteroarilo, como poliéter-cetona PEK, poliéter-éter-cetona (PEEK), poliéter-éter-cetona-cetona (PEEKK), poliéter-cetona-éter-cetona-cetona PEKEKK, un polietersulfon como polisulfon, polifenilsulfon, poliéter-éter-sulfon, polietersulfon PES, un polibencimidazol como PBI, polifenileter como poli(2,6-dimetiloxifenileno), poli(2,6-difeniloxifenileno), un sulfeto de polifenileno, un polímero perfluorado y/o un copolímero de los previamente mencionados.

4. Un proceso según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por que el film contiene, previo al estiramiento, restos de disolvente además de los compuestos A y B, siendo el disolvente únicamente disolvente del compuesto A.

5. Un proceso según la reivindicación 4, **caracterizado** por que el contenido de los restos de disolvente representa entre un 2 y un 30% en peso del film.

6. Disolvente según la reivindicación 5, **caracterizado** por que el disolvente se trata de agua o un disolvente aprótico, como tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, N-metil pirrolidona, sulfolano o dimetilacetamida.

7. Proceso según la reivindicación 4, **caracterizado** por que la temperatura de estiramiento es superior al punto de fusión del disolvente.

8. Medio funcional hidrofobante según la reivindicación 2, **caracterizado** por contener grupos funcionales hidroxil-, nitro-, carboxil-, ácidos fosfónicos o ácidos sulfónicos o sus precursores no iónicos como los cloruros de ácido sulfónico o carbónico.

9. Compuesto polimérico (A) según la reivindicación 3, **caracterizado** por contener grupos intercambiadores de cationes, grupos intercambiadores de aniones, grupos con Nitrógeno básico o sus precursores no iónicos.

10. Compuesto polimérico (A) según la reivindicación 3, **caracterizado** por contener grupos enlazantes como grupos sulfinato y/o grupos no saturados.

11. Filosilicato y/o tectosilicato según la reivindicación 2, **caracterizado** por ser modificado con colorantes de trifenilmetano o de sus precursores no oxidados, en tanto que los colorantes de trifenilmetano pueden ser funcionalizadas como los agentes hidrofobantes de la fórmula general I y/o II y en tanto que los radicales contengan flúor si es necesario.

12. Un proceso según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** por que el film es tratado, tras el estiramiento y en caso de ser necesario tras una modificación orgánica, alternativamente con una sal metálica multivalente y un ácido de peso molecular bajo o elevado.

13. Un proceso según la reivindicación 12 **caracterizado** por que la sal metálica es  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$  o  $\text{ZrO}^{2+}$ .

14. Un proceso según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** por que el film es tratado, tras el estiramiento y en caso de ser necesario tras una modificación orgánica, alternativamente en ácido fosfórico (1-85%) y una solución de oxiclورو de circonio.

15. Un proceso según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** por que el film es tratado, tras el estiramiento y en caso de ser necesario tras una modificación orgánica, en ácido fosfórico (1-85%) o ácido sulfúrico (1-80%).

16. Un proceso según la reivindicación 2, **caracterizado** por que el film, tras la modificación orgánica, es tratado con una solución que contenga iones de plata o cobre.

17. Film estirado obtenido mediante uno de los procesos previos.

18. Film estirado según una de las reivindicaciones previas, **caracterizado** por ser sometido, previo o tras el tratamiento C, a un tratamiento de una o ambas superficies como descarga por efecto corona o tratamiento con plasma.

19. Film estirado según una de las reivindicaciones previas, **caracterizado** por que previo o tras el tratamiento C, una o ambas superficies son recubiertas o laminadas con o sin presencia de disolventes con una capa de un polímero o mezcla de polímeros que, dado el caso, contienen grupos funcionales.

20. La utilización del film estirado según las reivindicaciones 1-19 como membrana compacta.

21. La utilización del film estirado según las reivindicaciones 1-19 en la separación de alquenos y alcanos, en celdas de combustible, en la electrodiálisis, en la ósmosis inversa, en la diálisis, en la pervaporación y en la electrólisis.

FIGURA 1

