

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2008-809

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C08L 85/02 (2006.01)

C08G 79/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.12.2008**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **23.06.2010**
(Věstník č. 25/2010)

(71) Přihlašovatel:

Ústav makromolekulární chemie, AV ČR, v. v. i., Praha
6, CZ

(72) Původce:

Žitka Jan Ing., Litvínov, CZ
Schauer Jan Ing. CSc., Praha 5, CZ
Bleha Miroslav Ing. CSc., Praha 2, CZ

(74) Zástupce:

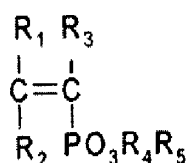
Středisko společných činností AV ČR, v. v. i.; Patentové
a licenční služby, Národní 1009/3, Praha 1, 11000

(54) Název přihlášky vynálezu:

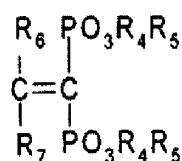
**Polymerní alifatické iontovýměnné materiály
a způsoby jejich použití**

(57) Anotace:

Řešení se týká polymerních iontovýměnných materiálů na bázi
kopolymerů fosfonových kyselin (I) a difosfonových kyselin
(II) s nenasycenou polymerizovatelnou vazbou C=C nebo
jejich derivátů obsahujících nenasycenou polymerizovatelnou
vazbu C=C a monometrů nebo více polymerizovatelných C=C
vazeb vybraných ze skupiny vinylhalogenů,
vinylidenhalogenů, vinylesterů, vinylaktamů, kyseliny
akrylové a methakrylové, jejich halogenderivátů, esterů a
nitrilů kyseliny akrylové a methakrylové a jejich
halogenderivátů. Materiály podle předloženého řešení jsou
určeny pro přípravu homogenních a heterogenních membrán
pro použití v membránových palivových článcích a jiných
zařízeních a procesech využívajících iontovýměnné materiály.



(I)



(II)

17 Polymerní alifatické iontovýmenné materiály a způsoby jejich použití

2 Oblast techniky

3 Vynález se týká polymerních alifatických iontovýmenných a iontově vodivých materiálů
4 a způsobů jejich použití.

5 Dosavadní stav techniky

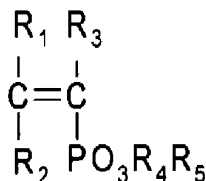
6 Iontovýmenné membrány v dnešní době nacházejí uplatnění v laboratorním i
7 průmyslovém měřítku. K nejvýznamnějším aplikacím patří především elektrochemické
8 odsolování mořských a brakických vod, dělení elektrolytů od neelektrolytů, čištění
9 farmaceutických preparátů, jako tuhé elektrolyty a využití v jiných procesech.
10 Iontovýmenné membrány se v současné době vyrábějí jednak jako homogenní
11 membrány, které jsou jednofázovým iontovýmenným systémem nebo jako heterogenní
12 membrány, které se skládají z disperze iontovýmenných částic v hydrofóbním
13 polymerním pojivu (J. Membr. Sci. 250 (2005) 151). Většina dosavadních kationických
14 (katexových) membrán se připravuje z polymerů nesoucích sulfoskupiny, fosfoskupiny,
15 karboxyskupiny nebo jiné vodou disociovatelné kyselé skupiny v postranních řetězcích
16 (J. Membr. Sci. 259, (2005) 10). Tyto membrány jsou iontově vodivé v hydratovaném
17 stavu, tj. po disociaci kyselé funkční skupiny. V dnešní době se nejčastěji jako
18 membránové polymerní elektrolyty v palivových článcích pracujících pod bodem varu
19 vody používají perfluorované homogenní membrány (U.S. Pat. No. 6 692 569). Ty se
20 vyznačují velkou iontovou vodivostí, vhodnou sorpcí vody (nasákavostí), dobrými
21 mechanickými vlastnostmi a mimořádnou odolností vůči oxidaci při provozu v
22 palivovém článku. Oxidace vede ke zkrěhnutí membránového elektrolytu a možnosti
23 prasknutí membrány a také ke snížení výkonu palivového článku (J. Membr. Sci. 243,
24 (2004) 327). Jako alternativa k těmto perfluorovaným materiálům se používají a vyvíjejí
25 částečně fluorované iontovýmenné materiály (U.S. Pat. No. 5 422 411) a nefluorované
26 polymerní iontovýmenné materiály. Z nich nejvýznamnější jsou sulfonované aromatické
27 polymery na bázi sulfonovaných poly(ether ketonů) (DE 4219077) sulfonovaných
28 poly(sulfonů) (J. Membr. Sci. 83, (1993) 211) sulfonovaných poly(fenylene sulfidů)
29 (Patent DE 19527435).
30 Tyto materiály se vyznačují dosti často velmi nízkou odolností vůči oxidaci při provozu
31 v palivovém článku (oxidační stabilitou) a vysokou propustností methanolu při použití v

32 přímých methanolových palivových článkách (Chem. Mater. 8, (1996) 610). Výhodou
33 polymerních iontovýměnných a iontově vodivých materiálů na bázi alifatických
34 kopolymerů fosfonových a difosfonových kyselin a jejich derivátů obsahujících
35 polymerizovatelnou vazbu C=C podle vynálezu oproti aromatickým sulfonovaným
36 polymerům je jejich zvýšená odolnost proti oxidaci, jejich dobré mechanické vlastnosti a
37 výborná odolnost proti tepelné degradaci. Nevýhodou nízkoteplotních palivových článků
38 (pracujících pod teplotou varu vody) je, že blízko bodu varu vody membrána vyschne a
39 ztrácí iontovou vodivost. Polymerní membránové palivové články pracující nad bodem
40 varu vody, 100°C - 200°C (středně teplotní palivové články) používají jako elektrolyty
41 bazické polymery dopované minerálními kyselinami. Především se jedná o
42 poly(benzimidazol) a jeho deriváty dopované kyselinou fosforečnou, které iontově vedou
43 při teplotách nad 100°C . (Patent WO 096/13872). Výhodou středně teplotních
44 palivových článků je jejich vyšší tolerance vůči možným katalytickým jedům v palivu (J.
45 Appl. Elchem. 31, (2001) 773) především oxidu uhelnatému, zisk vysokopotenciálového
46 tepla a vyšší výkon článku. Nepotřebují zvlhčovat palivo a oxidant. Jejich nevýhodou je
47 však vymývání kyseliny fosforečné z membrány vodou vznikající reakcí v palivovém
48 článku, především při startu a vypínání palivového článku. Pro zvýšení iontové vodivosti
49 jsou do membrán běžně přidávána iontově vodivá plniva. Jedná se například o sulfáty,
50 fosfáty, zeolity a heteropolykyseliny (J. Membr. Sci. 226, (2003) 169). Dosavadní
51 poznatky vědy a techniky uvádějí přípravu iontovýměnných polymerních materiálů na
52 bázi vinyl obsahující fosfonové kyseliny míšením polymeru s vinyl obsahující
53 fosfonovou kyselinou, přípravou dvourozměrné struktury (membrány) na nosiči a
54 následnou polymerací vinyl obsahující fosfonové kyseliny (Patent US2005147859) nebo
55 plasmově polymerovanou vinylfosfonovou kyselinu na PTFE nosiči, kdy se získá
56 roubovaný kopolymer (Chemical Engineering Communications 190, (2003) 1085). Takto
57 připravené materiály jsou heterogenní na makro nebo na mikroúrovni. Jedná se o
58 interpolymerní sítě nebo roubované kopolymery. Dosavadní poznatky vědy a techniky
59 uvádějí také přípravu iontovýměnných polymerních materiálů na bázi vinyl obsahující
60 fosfonové kyseliny míšením poly(vinylfosfonové kyseliny) s dusíkatými
61 hererocyklickými sloučeninami, např. imidazolem (Polymer 45 (2005) 2986). Tento
62 systém je však vodorozpustný a tudíž nevhodný pro nízkoteplotní palivové články. Při
63 kopolymeraci vinyl obsahující fosfonové kyseliny s vodorozpustnými monomery se
64 získá vodorozpustný kopolymer (Solid State Ionics 164, (2003) 169). Toto řešení má
65 nevýhodu v rozpustnosti tohoto systému ve vodě, tudíž je nevhodné pro nízkoteplotní
66 palivové články. Vodorozpustný iontovýměnný polymer je vhodný pro přípravu pevného

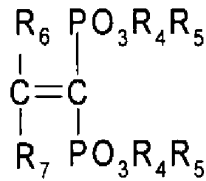
67 elektrolytu až po zesíťování ve formě membrány. Dosavadní poznatky vědy a techniky
68 uvádějí přípravu statistických kopolymerů esterů vinylfosfonové kyseliny se styrenem,
69 jež mají však špatné mechanické vlastnosti a jsou po hydrolýze téměř iontově nevodivé
70 (J. Appl. Polym. Sci. 74 (1999) 83). Dosavadní poznatky vědy a techniky neuvádějí
71 přípravu iontově vodivých polymerů na základě neroubovaných, statistických
72 kopolymerů nebo směsí polymerů z nichž alespoň jeden polymer nese fosfokupiny jako
73 substituenty na hlavním řetězci nebo v postranním řetězci, které by byly bez použití
74 vícefunkčního komonomeru rozpustitelné, filmotvorné z polymerního roztoku, byly
75 vysoce iontově vodivé, měly dobré mechanické vlastnosti měly vysokou oxidační
76 stabilitu vůči radikálům a byly využitelné v aplikacích pro iontovýměnné materiály,
77 především jako elektrolyty v palivových článcích.

78 Podstata vynálezu

79 Předmětem předloženého vynálezu jsou polymerní alifatické iontovýměnné materiály na
 80 bázi kopolymerů fosfonových a difosfonových kyselin a jejich derivátů obsahujících
 81 polymerizovatelnou vazbu C=C, které jsou vodivé pro ionty, a to buď přímo nebo po
 82 chemické úpravě, která obvykle zahrnuje reesterifikaci a následnou hydrolýzu, nebo
 83 přímou hydrolýzu esteru nebo amidu fosfonové nebo difosfonové kyseliny. Materiály
 84 podle předloženého vynálezu jsou určeny pro přípravu homogenních a heterogenních
 85 membrán a pro použití v membránových palivových článcích a jiných procesech
 86 využívajících iontovýměnné materiály. Jejich podstata spočívá v tom, že se sestávají z
 87 polymerů nesoucích fosfokupiny jako substituenty na hlavním řetězci nebo v
 88 postranním řetězci. Příprava materiálu podle předloženého vynálezu se sestává z
 89 roztokové, emulzní, suspenzní nebo blokové polymerace fosfonové kyseliny (I) nebo
 90 difosfonové kyseliny (II) nebo jejich derivátů obsahujících polymerizovatelnou vazbu
 91 typu C=C,



(I)



(II)

95 kde R_1 je substituent ze skupiny (-H, -F, -Cl, -Br,),
 96 R_2 je substituent ze skupiny (-H, -F,),
 97 R_3 je substituent ze skupiny (-H, -F, -Cl, -Br, -I, -COOR₈, -COCl, CON R₈R₈),
 98 R_4 je substituent ze skupiny (-H, substituovaný alkyl, -nesubstituovaný alkyl, -
 99 substituovaný aryl, -nesubstituovaný aryl),
 100 R_5 je substituent ze skupiny (-H, -substituovaný alkyl, -nesubstituovaný alkyl, -
 101 substituovaný aryl, -nesubstituovaný aryl),
 102 R_6 je substituent ze skupiny (-H, -F),
 103 R_7 je substituent ze skupiny (-H, -F),
 104 R_8 je substituent ze skupiny (-H, -substituovaný alkyl, -nesubstituovaný alkyl, -
 105 substituovaný aryl, -nesubstituovaný aryl)
 106 s dalším komonomerem obsahujícím polymerizovatelnou vazbu C=C. Pro přípravu
 107 materiálu podle předloženého vynálezu může být použit jako derivát fosfonové kyseliny
 108 (I) nebo difosfonové kyseliny (II) obsahujících polymerizovatelnou vazbu typu C=C,
 109 také jakákoliv jejich anorganická nebo organická sůl případně chloridy nebo fluoridy

110 těchto kyselin. Jako komonomery mohou být použity akryláty, methakryláty, rozvětvené
111 vinylestery, akrylonitril, methakrylonitril, vinylhalogenidy, vinylidenhalogenidy aniž se
112 na tuto skupinu komonomerů omezuje. Jako zvláště výhodné je použití
113 akrylonitrilu a methakrylonitrilu. Při použití monomerů obsahujících více
114 polymerizovatelných nenasyčených vazeb v polymerační směsi v obsahu 0,1 mol. - 10
115 mol. % i vyšším, se získají rozvětvené, či zesíťované obvykle nerozpustné produkty.
116 Takovéto systémy je nutno kvůli nerozpustnosti polymerovat již v takové formě v jakou
117 bude mít finální polymer. Polymeraci lze provádět ve formě tenkého filmu, kdy se v
118 jednom kroku provede příprava materiálu i jeho zpracování do formy membrány. Jako
119 iniciátory polymerace mohou být použity chemické radikálové iniciátory, UV záření,
120 fotoiniciátory, elektronový paprsek, elektrochemická iniciace, a jiné běžné způsoby
121 iniciace polymerace. Jako rozpouštědla mohou být použita polární rozpouštědla, například
122 dimethylsulfoxid (DMSO), dimethylformamid (DMF), dimethylacetamid (DMAc), N-
123 methylpyrrolidon (NMP), N-methylimidazol (NMI), kyselina fosforečná (H_3PO_4) a jiná
124 rozpouštědla v nichž se výsledný polymer rozpouští. Jako zvláště výhodné je použití
125 netoxického DMSO a H_3PO_4 . Použity též mohou být směsi rozpouštědlo - srážedlo v
126 takovém poměru, kdy je výsledný polymer v takové směsi rozpustný. Jako výhodné je
127 použití směsi polární rozpouštědlo - voda, s obsahem vody do 10 %. Jako zvláště
128 výhodné je použití vody v obsahu 3 - 7 %, neboť se v takovéto směsi rozpouští některé
129 soli fosfonových a difosfonových kyselin. Jako rozpouštědlo pro srážecí polymeraci
130 mohou být použity polární substituované uhlovodíky, například alifatické nižší alkoholy,
131 nebo ketony a jiná rozpouštědla v nichž se výsledný polymer nerozpouští. Jako zvláště
132 výhodné je použití vody v množství více jak 15násobném vůči akrylonitrilu, neboť je
133 v takovémto množství vody akrylonitril rozpustný. Izolace polymeru z roztoku může být
134 provedena odpařením rozpouštědla, nebo vysrážením polymeru do srážedla v případě
135 roztokové polymerace. V případě srážecí polymerace je polymer získán filtrací nebo
136 odpařením rozpouštědla (srážedla). Způsob přípravy polymerních membrán, spočívá v
137 rozpuštění polymeru podle vynálezu nesoucím fosfoskupiny jako substituenty na
138 hlavním řetězci nebo v postranním řetězci, nalitím roztoku ve formě filmu na inertní
139 podložku, odpařením rozpouštědla a sejmutím membrány z inertní podložky. Další
140 způsob přípravy polymerních membrán spočívá v rozpuštění homopolymeru nebo
141 kopolymeru nesoucího fosfoskupiny a připraveného podle vynálezu v rozpouštědle pro
142 daný polymer a ve smísením s iontově nevodivým polymerem rozpuštěným ve stejném
143 rozpouštědle v jakém se rozpouští i iontově vodivý polymer, smísením roztoků a v odlití
144 výsledného roztoku ve formě filmu na inertní podložku, v odpaření rozpouštědla a

145 sejmutí výsledné membrány z inertní podložky. Další způsob přípravy polymerních
146 membrán spočívá v dispergaci namletých iontově vodivých částic o velikosti 1 až 100
147 μm , s výhodou 20 - 80 μm , do iontově nevodivého polymeru nad teplotou tání iontově
148 nevodivého polymeru a následným lisováním, vstřikováním, kalandrováním, či jinou
149 běžnou technologií zpracování polymerů. Výhodné je, aby se obsah u v membráně
150 pohyboval mezi 40 hm. % – 75 hm. %. Materiál dle vynálezu může být zpracováván i
151 jinými běžnými technikami pro zpracování polymerů. Zpracování materiálu se
152 neomezuje pouze na zpracování do podoby membrán. Další možný příklad je zpracování
153 do podoby sférických částic o velikosti mikrometrů až milimetrů pro použití jako
154 iontovýměnné pryskyřice. Následuje výčet příkladů přípravy materiálu a jeho zpracování
155 dle vynálezu, aniž se na tyto příklady omezuje.

156 Příklady provedení vynálezu

157 Příklad 1

158 Byla připravena polymerační směs sestávající se z 12,04 g vinylfosfonové kyseliny o
159 čistotě 84,9 % (0,095 mol), 18,07 g (0,34 mol) akrylonitrilu 0,2015 g (0,001227 mol),
160 iniciátoru 2,2'-azobis(2-methylpropionitril)u a 70,00 g (0,90 mol) dimethylsulfoxidu
161 (DMSO). Směs byla zbavena kyslíku probubláním 10 min inertním plynem,
162 vzduchotěsně uzavřena a polymerována při teplotě 70°C po dobu 5 hodin. Následně byla
163 směs naředěna 50 g DMSO a za míchání polymer vy srážen do 2 l ethanolu. Polymer byl
164 odfiltrován a promyt 4 x 0,5 litru ethanolu po dobu 4 x 0,5 hodiny za stálého míchání.
165 Polymer byl vysušen při teplotě 25 °C za atmosférického tlaku do konstantní váhy. Pro
166 elementární analýzu byla připravena membrána z DMF, která byla vysušena za
167 atmosférického tlaku při teplotě 70°C a dosušena za atmosférického tlaku při teplotě
168 160°C po dobu 0,5 hodiny. Výsledky elementární analýzy polymeru v H⁺ fázi: C: 55,53
169 hmot. %, H: 6,10 hmot. %, N: 18,61 hmot., P: 5,04 hmot. %. Iontovýměnná kapacita
170 polymeru podle obsahu fosforu je 3,25 meq/g.

171 Příklad 2

172 Byla připravena polymerační směs sestávající se z 15,00 g (0,064 mol) bis(2-
173 chloroethylvinylfosfonát)u 15,00 g (0,15 mol) methylmethakrylátu, 0,1078 g (0,0006565
174 mol) iniciátoru 2,2'-azobis(2-methylpropionitril)u a 60,00 g (0,82 mol)
175 dimethylformamidu (DMF). Směs byla zbavena kyslíku probubláním 10 min. inertním
176 plynem, vzduchotěsně uzavřena a polymerována při teplotě 70°C po dobu 13 hodin.
177 Polymer vysrážen do 2 litrů demineralizované vody. Polymer byl zfiltrován a promyt 4 x
178 0,5 litru demineralizované vody po dobu 4 x 0,5 hodiny za stálého míchání. Polymer byl
179 vysušen při teplotě 25 °C za atmosférického tlaku do konstantní váhy. Pro elementární
180 analýzu byla připravena membrána z DMF, která byla vysušena za atmosférického tlaku
181 při teplotě 70°C a dosušena za atmosférického tlaku při teplotě 160°C po dobu 0,5
182 hodiny. Výsledky elementární analýzy polymeru: C: 51,45 hmot. %, H: 7,22 hmot. %, P:
183 3,82 hmot. %, Cl: 7,79 hmot. %.

184 Příklad 3

185 Byla připravena polymerační směs sestávající se z 3,08 g vinylfosfonové kyseliny o
186 čistotě 84,9 % (0,024 mol), 3,05 g methylmethakrylátu (0,030 mol), 0,0507 g (0,0003088

mol) iniciátoru 2,2'-azobis(2-methylpropionitril)u a 100,00 g 85% kyseliny fosforečné o čistotě p.a (0,87 mol). Směs byla zbavena kyslíku probubláním 10 min. inertním plynem, vzduchotěsně uzavřena a polymerována při teplotě 80°C po dobu 16 hodin. Polymer vysrážen do 2 litrů demineralizované vody. Polymer byl odfiltrován a promyt 4 x 0,5 litru demineralizované vody po dobu 4 x 0,5 hodiny za stálého míchání. Polymer byl vysušen při teplotě 25 °C za atmosférického tlaku do konstantní váhy. Pro elementární analýzu byla připravena membrána z DMF, která byla vysušena za atmosférického tlaku při teplotě 70°C a dosušena za atmosférického tlaku při teplotě 160°C po dobu 0,5 hodiny. Výsledky elementární analýzy polymeru v H⁺ fázi: C: 58,28 hmot. %, H: 7,94 hmot. %, P: 0,78 hmot. %. Iontovyměnná kapacita polymeru podle obsahu fosforu je 0,50 meq/g.

Příklad 4

Byla připravena polymerační směs sestávající se z 4,10 g (0,015 mol) tetranatrium - (ethen-1,1-diyl)bisfosfonátu, 6,00 g (0,11 mol) akrylonitrilu, 0,2068 g (0,001259 mol) iniciátoru 2,2'-azobis(2-methylpropionitril)u a 30,00 g 85% kyseliny fosforečné (0,26 mol). Směs byla zbavena kyslíku probubláním 10 min. inertním plynem, vzduchotěsně uzavřena a polymerována při teplotě 70°C po dobu 3 hodin. Polymer vysrážen do 2 litrů demineralizované vody. Polymer byl zfiltrován a promyt 4 x 0,5 litru demineralizované vody po dobu 4 x 0,5 hodiny za stálého míchání. Polymer byl vysušen při teplotě 25 °C za atmosférického tlaku do konstantní váhy. Pro elementární analýzu byla připravena membrána z DMF, která byla vysušena za atmosférického tlaku při teplotě 70°C a dosušena za atmosférického tlaku při teplotě 160°C po dobu 0,5 hodiny. Výsledky elementární analýzy polymeru v H⁺ fázi: C: 59,64 hmot. %, H: 5,65 hmot. %, N: 21,49 hmot. %, P: 3,31 hmot. %. Iontovyměnná kapacita polymeru podle obsahu fosforu je 2,13 meq/g.

Příklad 5

Byla připravena polymerační směs sestávající se z 9,04 g (0,071 mol) vinylfosfonové kyseliny o čistotě 84,9 %, 6,01 g (0,090 mol) methakrylonitrilu, 0,2041 g (0,001243 mol) iniciátoru 2,2'-azobis(2-methylpropionitril)u a 30,00 g (0,41 mol) dimethylformamidu (DMF). Směs byla zbavena kyslíku probubláním 10 min. inertním plynem, vzduchotěsně uzavřena a polymerována při teplotě 70°C po dobu 6 hodin. Polymer vysrážen do 2 litrů směsi butan-1-ol/diethylether 1:1. Polymer byl zfiltrován a promyt 4 x 0,25 litru směsi

butan-1-ol/diethylether 1:1 po dobu 4 x 0,5 hodiny za stálého míchání. Polymer byl vysušen při teplotě 25 °C za atmosférického tlaku do konstantní váhy. Pro elementární analýzu byla připravena membrána z DMF, která byla vysušena za atmosférického tlaku při teplotě 70°C a dosušena za atmosférického tlaku při teplotě 160°C po dobu 0,5 hodiny. Výsledky elementární analýzy polymeru v H⁺ fázi: C: 59,19 hmot. %, H: 7,25 hmot. %, N: 15,75 hmot. %, P: 6,19 hmot. %. Iontovyměnná kapacita polymeru podle obsahu fosforu je 4,00 meq/g.

Příklad 6

Byla připravena polymerační směs sestávající se z 10,23 g (0,080 mol) vinylfosfonové kyseliny o čistotě 84,9 %, 10,02 g vinylidenechloridu (0,10 mol), 0,2022 g (0,001231 mol) 2,2'-azobis(2-methylpropionitril)u a 20,00 g (0,27 mol) dimethylformamidu (DMF). Směs byla zbavena kyslíku probubláním 10 min. inertním plynem, vzduchotěsně uzavřena a polymerována při teplotě 70°C po dobu 4 hodin. Polymer vysrážen do 2 litrů vody. Polymer byl zfiltrován a promyt 4 x 0,5 litru vody po dobu 4 x 0,5 hodiny za stálého míchání. Polymer byl vysušen při teplotě 25 °C za atmosférického tlaku do konstantní váhy. Pro elementární analýzu byla připravena membrána z DMF, která byla vysušena za vakua při teplotě 70°C do konstantní váhy. Výsledky elementární analýzy polymeru v H⁺ fázi: C: 26,97 hmot. %, H: 2,84 hmot. %, Cl: 53,49 hmot. %, P: 5,82 hmot. %. Iontovyměnná kapacita polymeru podle obsahu fosforu je 3,75 meq/g.

Příklad 7

Byla připravena polymerační směs sestávající se z 7,50 g (0,059 mol) vinylfosfonové kyseliny o čistotě 84,9 %, 7,55 g vinylneodekanoátu (0,038 mol), 0,2006 g (0,001221 mol) 2,2'-azobis(2-methylpropionitril)u a 30,00 g (0,41 mol) dimethylformamidu (DMF). Směs byla zbavena kyslíku probubláním 10 min. inertním plynem, vzduchotěsně uzavřena a polymerována při teplotě 70°C po dobu 4 hodin. Polymer vysrážen do 2 litrů směsi acetonitril/diethylether 9:1. Polymer byl zfiltrován a promyt 4 x 0,25 litru směsi acetonitril/diethylether 9:1 po dobu 4 x 0,5 hodiny za stálého míchání. Polymer byl vysušen při teplotě 25 °C za atmosférického tlaku do konstantní váhy. Pro elementární analýzu byla připravena membrána z DMF, která byla vysušena za atmosférického tlaku při teplotě 70°C a dosušena za atmosférického tlaku při teplotě 160°C po dobu 10 minut. Výsledky elementární analýzy polymeru v H⁺ fázi: C: 41,11 hmot. %, H: 4,66 hmot. %, N: 15,75 hmot. %, P: 6,19 hmot. %.

250 N: 10,71 hmot. %, P: 6,19 hmot. %. Iontovýměnná kapacita polymeru podle obsahu
251 fosforu je 4,00 meq/g.

252 Příklad 8

253 Byla připravena polymerační směs sestávající se z 5,02 g (0,039 mol) vinylfosfonové
254 kyseliny o čistotě 84,9 %, 5,03 g akrylonitrilu (0,094 mol), 0,0100 g (0,00006090 mol)
255 2,2'-azobis(2-methylpropionitril)u a 50,00 g (1,09 mol) ethanolu . Směs byla zbavena
256 kyslíku probubláním 10 min. inertním plynem, vzduchotěsně uzavřena a polymerována
257 při teplotě 70°C po dobu 24 hodin. Polymer byl zfiltrován a promyt 4 x 0,25 litru
258 ethanolu po dobu 4 x 0,5 hodiny za stálého míchání. Polymer byl vysušen při teplotě 25
259 °C za atmosférického tlaku do konstantní váhy. Pro elementární analýzu byla připravena
260 membrána z DMF, která byla vysušena za atmosférického tlaku při teplotě 70°C a
261 dosušena za atmosférického tlaku při teplotě 160°C po dobu 10 minut. Výsledky
262 elementární analýzy polymeru v H⁺ fázi: C: 55,67 hmot. %, H: 5,94 hmot. %, N: 17,93
263 hmot. %, P: 5,46 hmot. %. Iontovýměnná kapacita polymeru podle obsahu fosforu je
264 3,52 meq/g.

265 Příklad 9

266 Byla připravena polymerační směs sestávající se z 5,03 g (0,039 mol) vinylfosfonové
267 kyseliny o čistotě 84,9 %, 5,02 g akrylonitrilu (0,095 mol), 0,0103 g (0,00006276 mol)
268 2,2'-azobis(2-methylpropionitril)u a 50,00 g (0,86 mol) acetonu . Směs byla zbavena
269 kyslíku probubláním 10 min. inertním plynem, vzduchotěsně uzavřena a polymerována
270 při teplotě 70°C po dobu 24 hodin.. Polymer byl zfiltrován a promyt 4 x 0,25 litru
271 ethanolu po dobu 4 x 0,5 hodiny za stálého míchání. Polymer byl vysušen při teplotě 25
272 °C za atmosférického tlaku do konstantní váhy. Pro elementární analýzu byla připravena
273 membrána z DMF, která byla vysušena za atmosférického tlaku při teplotě 70°C a
274 dosušena za atmosférického tlaku při teplotě 160°C po dobu 10 minut. Výsledky
275 elementární analýzy polymeru v H⁺ fázi: C: 43,49 hmot. %, H: 5,66 hmot. %, N:
276 12,42 hmot %, P: 12,93 hmot. %. Iontovýměnná kapacita polymeru podle obsahu fosforu
277 je 8,34 meq/g.

278 Příklad 10

279 Suspenzní polymerace byla provedena v polymerační směsi sestávající se z 5,04 g
280 (0,022mol) bis(2-chloroethylvinylfosfonát)u, 5,03 g methylmethakrylátu (0,050 mol),

281 0,3020 g (0,001323 mol) peroxodisíranu amonného a 10,23 g (0,57 mol) vody. Směs
282 byla zbavena kyslíku probubláním 10 min. inertním plynem, vzduchotěsně uzavřena a
283 polymerována při teplotě 70 °C po dobu 8 hodin za stálého míchání mechanickým
284 míchadlem při otáčkách 700 ot./min. Polymer byl vysušen při teplotě 120 °C za
285 atmosférického tlaku do konstantní váhy. Takto připravený polymer byl analyzován na
286 obsah elementárních prvků. Výsledky elementární analýzy polymeru v H⁺ fázi: C: 45,50
287 hmot. %, H: 6,38 hmot. %, P: 5,50 hmot. %, Cl: 14,06 hmot. %.

288 Příklad 11

289 Srážecí polymerace využívající redox iniciace byla provedena v polymerační směsi
290 sestávající se z 5,02 g (0,039 mol) vinylfosfonové kyseliny o čistotě 84,9 %, 5,07 g
291 akrylonitrilu (0,096 mol), 0,2400 g peroxodisíranu sodného (0,001052 mol), 0,2200 g
292 pyrosiřičitanu sodného (0,001157 mol) a 15,00 g (8,33 mol) vody . Směs byla zbavena
293 kyslíku probubláním 10 min. inertním plynem, vzduchotěsně uzavřena a polymerována
294 při teplotě 70°C po dobu 24 hodin. Polymer byl zfiltrován a promyt 2 x 0,5 litru
295 demineralizované vody po dobu 2 x 0,5 hodiny za stálého míchání. Polymer byl vysušen
296 při teplotě 120 °C za atmosférického tlaku do konstantní váhy. Takto připravený polymer
297 byl analyzován na obsah elementárních prvků. Výsledky elementární analýzy polymeru
298 v H⁺ fázi: C: 59,07 hmot. %, H: 5,84 hmot. %, N: 21,54 hmot. %, P: 2,87 hmot. %.
299 Iontovýměnná kapacita polymeru podle obsahu fosforu je 1,85 meq/g.

300 Příklad 12

301 Fotopolymerace byla uskutečněna použitím polymerační směsi sestávající se 5,00 g
302 (0,039 mol) vinylfosfonové kyseliny o čistotě 84,9 %, 5,04 g N-vinylpyrrolidonu (0,045
303 mol), 0,3002 g (0,001249 mol) benzoin ethyletheru 0,51 g N,N'- methylene-bis-
304 akrylamidu (0,0033 mol) a 6,50 g (0,066 mol) NMP. Směs byla zbavena kyslíku
305 probubláním 10 min. inertním plynem, odlita na skleněnou podložku, uzavřena a
306 polymerována za nepřístupu vzduchu při teplotě 25°C po dobu 60 minut UV světlem o
307 vlnové délce 354 nm ze vzdálenosti 7 cm od zdroje záření, přes 4 mm tenké sklo. Jako
308 zdroj UV záření byla použita UV lampa Spectroline. Byla získána polymerní membrána,
309 která byla ponořena na 1 hodinu do 50% H₃PO₄, po té promyta 2 x 0,5 litru
310 demineralizované vody po dobu 2 x 0,5 hodiny za stálého míchání. Získaná membrána
311 byla vysušena při teplotě 120 °C za atmosférického tlaku do konstantní váhy Výsledky
312 elementární analýzy polymeru v H⁺ fázi: C: 40,60 hmot. %, H: 6,25 hmot. %, N: 6,45

313 hmot. %, P: 14,32 hmot. %. Iontovýměnná kapacita polymeru podle obsahu fosforu je
314 9,25 meq/g.

315 Příklad 13

316 Vodorozpustný polymer byl připraven z polymerační směsi sestávající se z 5,05 g (0,040
317 mol) vinylfosfonové kyseliny o čistotě 84,9 %, 5,02 g N-vinylpyrrolidonu (0,045 mol),
318 0,1002 g (0,0006102 mol) 2,2'-azobis(2-methylpropionitril)u a 50,00 g (0,50 mol) NMP.
319 Směs byla zbavena kyslíku probubláním 10 min. inertním plynem, vzduchotěsně
320 uzavřena a polymerována při teplotě 70°C po dobu 58 hodin. Polymer vysrážen do 0,5
321 litrů acetonu. Polymer byl zfiltrován a promyt 2 x 0,5 litru acetonu po dobu 2 x 0,5
322 hodiny za stálého míchání. Polymer byl vysušen při teplotě 120 °C za atmosférického
323 tlaku do konstantní váhy. Takto připravený polymer byl analyzován na obsah
324 elementárních prvků. Výsledky elementární analýzy polymeru v H⁺ fázi: C: 36,71 hmot.
325 %, H: 6,06 hmot. %, N: 4,45 hmot. %, P: 18,78 hmot. %. Iontovýměnná kapacita
326 polymeru podle obsahu fosforu je 12,12 meq/g.

327 Příklad 14

328 Emulzní polymerace byla provedena v reakční směsi sestávající se z 10,8 g (0,085 mol)
329 vinylfosfonové kyseliny o čistotě 84,9 %, 90,1 g (0,90 mol) methyl methakrylátu, 8,41 g
330 24 % roztoku dodecylsulfonátu jako emulgátoru, 1,00 g (0,0044 mol) iniciátoru
331 peroxodisíranu amonného a 230 g (12,76 mol) vody. Směs byla zbavena kyslíku
332 probubláním min inertním plynem. Syntéza se prováděla v reakčním kotlíku o objemu
333 cca 400 ml. Z celkové navážky vody se vložilo 20% do reakčního kotlíku temperovaného
334 na 80 °C a udržovaného pod inertní atmosferou z argonu. Zbylé množství vody se
335 intezivně smíchalo s monomery emulgátorem a 0,4 g peroxodisíranu amonného za
336 vzniku emulze monomerů. 0,1 g peroxodisíranu amonného se přidal těsně před
337 nadávkováním emulze monomerů do reakčního kotlíku. Dávkování emulze bylo
338 provedeno ve dvou krocích, 1. nadávkování 10 % emulze do reakčního kotlíku k
339 vytvoření seedu. Po 1 hodině se dávkoval 2. krok a to postupným příkapem emulze po
340 dobu třech hodin. Po dokončení příkapu emulze se do reakčního kotlíku vložil zbytek
341 iniciátoru peroxodisíranu amonného, a byla zvýšena reakční teplota na 90 °C, tato fáze
342 trvala 2h. Vzniklá emulze byla koagulována. Polymer byl vysušen za pokojové teploty.
343 Pro elementární analýzu byla připravena membrána z DMF, která byla vysušena za
344 atmosférického tlaku při teplotě 70°C a dosušena za atmosférického tlaku při teplotě

345 160°C po dobu 10 minut. Výsledky elementární analýzy polymeru v H⁺ fázi: C: 61,83
346 hmot. %, H: 8,52 hmot. %, P: 0,36 hmot. %. Iontovyměnná kapacita polymeru podle
347 obsahu fosforu je 0,21 meq/g.

348 Příklad 15

349 Polymer připravený podle příkladu 1 byl rozpuštěn na 10% roztok v dimethylformamidu
350 (DMF) a odlit na sklo ve formě tenkého filmu. Rozpouštědlo bylo odpařeno při teplotě
351 70 °C a membrána sejmuta ponořením do demineralizované vody. Iontovyměnná
352 kapacita membrány podle obsahu fosforu v polymeru je 3,25 meq/g.

353 Příklad 16

354 Polymer připravený podle příkladu 1 byl rozemlet v kulovém mlýně a vyset přes síto
355 s velikostí ok 63 µm. Frakce částic < 63 µm byla izolována a 35 g směsi z 66
356 hmotnostních % polymerních částic s 34 hmotnostními % LLDPE byla hnětena při
357 teplotě 150 °C v zařízení Brabender Plasti - Corder PLE 651, při otáčkách 30 min⁻¹ a po
358 dobu 5 minut od doby kdy krouťicí moment dosáhl 25 Nm. Následně byla směs lisována
359 na fólie tloušťky 0,2 mm mezi polyesterovými fóliemi, za použití dorazové síly lisu 175
360 kN, teploty 150 °C, dvouminutového předehřevu a dvouminutového dolisování. Plocha
361 takto připravené membrány byla 315 cm². Iontovyměnná kapacita membrány podle
362 obsahu fosforu v polymeru je 2,15 meq/g.

363 Příklad 17

364 Polymer připravený podle příkladu 1 byl rozemlet v kulovém mlýně a pomocí síta
365 s velikostí ok 63 µm byla izolována frakce < 63 µm. Bylo připraveno 10 gramů 12%
366 roztoku poly(isobutylen)u v toluenu a do něj dispergováno 1,2 g částic < 63 µm
367 polymeru dle vynálezu a směs odlita na sklo. Toluén byl odpařen a membrána sejmuta
368 ponořením do vody. Iontovyměnná kapacita membrány podle obsahu fosforu v polymeru
369 je 1,63 meq/g.

370

371 Příklad 18

372 Polymer připravený podle příkladu 1 byl rozpuštěn na 10% roztok v dimethylformamidu
373 (DMF). 1 gram tohoto roztoku byl smíchán s 1 gramem 10% roztoku
374 polyvinylidenfluoridu v DMF a odlit na sklo ve formě tenkého filmu. Rozpouštědlo bylo
375 odpařeno za atmosferického tlaku při teplotě 90 °C a film dosušen za atmosférického

376 tlaku při teplotě 160°C po dobu 0,5 hodiny. Membrána byla sejmuta ponořením do
377 demineralizované vody. Iontovýměnná kapacita membrány podle obsahu fosforu
378 v polymeru je 1,63 meq/g.

379 Příklad 19

380 Membrána připravená podle příkladu 15 o váze 1,43 g v suchém stavu byla ponořena na
381 2 hodiny při teplotě 25°C do 50% kyseliny fosforečné a po té vyjmuta, otřena buničinou
382 a vysušena při teplotě 110°C do konstantní hmotnosti. Nasorbované množství kyseliny
383 fosforečné 2,83 gramů.

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

401 Průmyslová využitelnost

402 Iontovýměnné membrány v dnešní době nacházejí uplatnění v laboratorním i
403 průmyslovém měřítku. K nejvýznamnějším aplikacím patří především elektrochemické
404 odsolování mořských a brakických vod, dělení elektrolytů od neelektrolytů, čištění
405 farmaceutických preparátů, jako tuhé elektrolyty a využití v jiných procesech. Materiály
406 podle předloženého vynálezu jsou určeny pro přípravu homogenních a heterogenních
407 membrán a pro použití v membránových palivových článcích a jiných procesech
408 využívajících iontovýměnné materiály.

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423

424

425

PATENTOVÉ NÁROKY

426

427

428

429

430

1. Polymerní iontovýměnné materiály vodivé pro ionty vyznačené tím, že jsou tvořeny neroubovanými kopolymery fosfonových kyselin s polymerizovatelnou vazbou $C=C$ nebo jejich derivátů s polymerizovatelnou vazbou $C=C$, a jedním nebo více komonomery s jednou nebo více polymerizovatelnými vazbami $C=C$.

431

432

433

2. Polymerní neroubované iontovýměnné materiály vodivé pro ionty podle bodu 1 vyznačené tím, že polymerizovatelná fosfonová kyselina zahrnuje látky obecného vzorce (I) a (II) nebo chloridy, fluoridy a amidy odvozené od těchto kyselin.

434

435

436

437

438

3. Polymerní neroubované iontovýměnné materiály vodivé pro ionty podle bodu 1 a 2 vyznačené tím, že komonomery s jednou nebo více $C=C$ vazeb jsou vybrány ze skupiny vinylhalogenidů, vinylidenhalogenidů, vinylesterů, vinylaktamů, kyseliny akrylové a methakrylové, jejich halogenderivátů, esterů, amidů a nitrilů kyseliny akrylové a methakrylové a jejich halogenderivátů.

439

440

4. Polymerní neroubované iontovýměnné materiály vodivé pro ionty podle bodů 1 až 3 vyznačené tím, že obsahují 1,2 - 28 hmot. % fosforu.

441

442

5. Polymerní neroubované iontovýměnné materiály vodivé pro ionty podle bodu 1 až 4 vyznačené tím, že fyzikálně sorbují kyselinu fosforečnou.

443

444

445

6. Použití polymerních neroubovaných iontovýměnných materiálů vodivých pro ionty podle bodů 1 až 5 v palivových článcích nebo jiných elektrochemických a iontovýměnných aplikacích.

446

447

448

7. Použití polymerních neroubovaných iontovýměnných materiálů vodivých pro ionty podle bodu 1 až 6 v iontovýměnných kolonách, v katalytických systémech nebo elektrochemických aplikacích.