



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 229 109**

51 Int. Cl.:

C08G 75/02 (2006.01)	C08G 63/06 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)	H01M 8/02 (2006.01)
H01B 1/20 (2006.01)	H01B 1/22 (2006.01)
H01B 1/24 (2006.01)	C08L 81/02 (2006.01)
C08G 63/19 (2006.01)	C08G 63/183 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)	C08K 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **02712873 .5**

96 Fecha de presentación : **30.01.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1381640**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2004**

54 Título: **Empleo de composiciones de moldeo de material plástico conductoras.**

30 Prioridad: **13.03.2001 DE 101 12 394**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.04.2005**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.04.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.04.2009**

73 Titular/es: **Ticona GmbH**
Professor-Staudinger-Strasse
65451 Kelsterbach, DE

72 Inventor/es: **Hofmann, Achim;**
Fritz, Hans-Gerhard y
Kaiser, Ralf

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 229 109 T5

DESCRIPCIÓN

Empleo de composiciones de moldeo de material plástico conductoras.

5 Ante el panorama de la escasez de portadores de energía no regenerativos ha cobrado interés la investigación en pilas de combustible como. Una de las piezas más intensivas en coste hasta ahora de una pila de combustible es la placa bipolar.

10 Actualmente se emplean para la producción de las placas bipolares aceros V2A y V4A. En este caso son inconvenientes los elevados costes del material, el acabado difícil, la resistencia a la corrosión, insuficiente en muchos casos, y el peso elevado, dado que las densidades están comprendidas en el intervalo de 7-8 g/ml.

15 El aluminio es de hecho más ligero, con densidades en el intervalo de 2,7 g/ml, pero es asimismo intensivo en costes y forma capas de óxido, que conducen al aumento de la resistencia superficial.

El grafito tiene una densidad de 2,24 g/ml, pero su estabilidad mecánica es pequeña, por lo que el espesor no puede reducirse discrecionalmente. Por permeación de gases en la estructura reticular de las capas aparecen además problemas adicionales.

20 Con el fin de eliminar estos inconvenientes, se han desarrollado por ejemplo materiales compuestos grafito-polímero a base de resinas Duromer. La patente US 4339322 da a conocer materiales compuestos a base de polímeros fluorados y parcialmente fluorados. En este caso son inconvenientes, sin embargo, la insuficiente reciclabilidad y los altos tiempos de ciclo en la producción.

25 Es sabido que los materiales compuestos a base de negro de carbono/polímero presentan ya, como consecuencia de su estructura, conductividades límite de aproximadamente 10 S/cm para 5 a 20 por ciento en peso de contenido de negro de carbono. El inconveniente de estas composiciones de moldeo es sin embargo su deficiente fluidez, que se refleja desfavorablemente en la conformabilidad.

30 Un material compuesto que contiene carbono a base de poli(sulfuro de fenileno) o material plástico de cristal líquido se describe en el documento WO 00/30202. En este caso se emplean en combinación polvo de carbono y fibras de carbón.

35 El objetivo de la presente invención es subsanar por medidas sencillas los inconvenientes de la técnica anterior. Este objetivo se resuelve mediante el empleo de una composición de moldeo de material plástico que está basada en poli-(sulfuro de arileno) y/o material plástico de cristal líquido, en la cual el material compuesto contiene negro de carbono y grafito y/o polvo metálico, el negro de carbono tiene una superficie específica de 500 a 1500 m²/g, un índice de ftalato de dibutilo de 100 a 700 ml/100 g y el grafito presenta una superficie específica de 1 m²/g a 35 m²/g, para la preparación de objetos moldeados, en el cual los objetos moldeados son una placa bipolar, una placa terminal o una
40 parte de una placa terminal de una pila de combustible.

Los grados de carga expresados en peso ΦM de las composiciones de moldeo utilizadas según la invención son diferentes de cero y menores que 85, ventajosamente menores que o iguales a 80 y comprendidos de modo particularmente ventajoso en el intervalo de 60 a 80.

45 Las composiciones de moldeo utilizadas según la invención pueden contener además ventajosamente lubricantes con acción de deslizamiento interna y externa, que pueden también eliminarse después de la preparación del material compuesto.

50 Sorprendentemente, se ha encontrado que en las composiciones de moldeo utilizadas según la invención se presenta un efecto sinérgico inesperado por el empleo de negro de carbono junto con grafito y/o polvo metálico.

55 En comparación con los materiales compuestos de negro de carbono convencionales, las composiciones de moldeo poseen mejores conductividades eléctrica y térmica con fluidez y propiedades mecánicas mejoradas. Comparadas con los materiales compuestos de grafito, las composiciones de moldeo poseen una conductividad eléctrica igual y conductividad térmica análoga con menor densidad y mayor solidez.

60 Como negro de carbono pueden emplearse negros de carbono conductores con una superficie específica de 500 a 1500 m²/g, ventajosamente de 800 a 1250 m²/g. Los negros de carbono apropiados de acuerdo con la invención tienen adicionalmente un índice de ftalato de dibutilo de 100 a 700 ml/100 g, ventajosamente de 200 a 700 ml/100 g, y de modo particularmente ventajoso de 300 a 520 ml/100 g, comprendido particularmente en los intervalos de 300 a 345 ml/100 g y 470 a 520 ml/100 g. Los tamaños de partícula de los negros de carbono en la matriz de polímero de la composición de moldeo están comprendidos en el intervalo de 0,01 μm a 2 μm, ventajosamente en los intervalos de 0,05 μm a 0,15 μm. El tamaño de las partículas primarias está comprendido en el intervalo de 0,02 μm a 0,05 μm.
65 Los negros de carbono empleados poseen tamaños de partícula del aglomerado de 10-50 μm, densidades de 0,1 a 1,6 g/ml, resistencias eléctricas específicas en el intervalo de 10 a 80*10⁻⁴ Ω*cm, ventajosamente de 30 a 50*10⁻⁴ Ω*cm, y particularmente 40*10⁻⁴ Ω*cm y conductividades térmicas bajas inferiores a 0,15 W/m*K, especialmente 0,07 W/m*K. Las conductividades eléctricas en relación con el grado de carga (la evolución de las curvas de percolación)

pueden modificarse por la estructura del negro de carbono contenido en la matriz, por lo que el experto puede, mediante variaciones en el aporte de energía de cizallamiento y el tiempo de residencia, controlar y optimizar fácilmente las propiedades del producto.

5 El grafito empleado de acuerdo con la invención es un grafito con una estructura débilmente conformada. La superficie específica del grafito es $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a $35 \text{ m}^2/\text{g}$, ventajosamente $2 \text{ m}^2/\text{g}$ a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, y de modo particularmente ventajoso $3 \text{ m}^2/\text{g}$ a $10 \text{ m}^2/\text{g}$. El grafito tiene un tamaño de partícula de $1 \mu\text{m}$ a $1100 \mu\text{m}$, con un tamaño medio de partícula de 50 a $450 \mu\text{m}$.

10 Ventajosamente, el tamaño de partícula está comprendido en el intervalo de 10 a $1000 \mu\text{m}$, de modo particularmente ventajoso de 10 a $800 \mu\text{m}$, y de modo muy particularmente ventajoso de 10 a $500 \mu\text{m}$. El tamaño medio de partícula está comprendido ventajosamente en el intervalo de 100 a $300 \mu\text{m}$, siendo de modo particularmente ventajoso $200 \mu\text{m}$. Los datos numéricos son en este contexto valores no corregidos, que deben corregirse por los límites de error de los procedimientos de medida empleados hacia valores menores o mayores. El grafito empleado posee además altas conductividades térmicas, mayores que 100 W/m K , ventajosamente mayores que 180 W/m K , y de modo particularmente ventajoso mayores que 200 W/m K . Las resistencias eléctricas específicas están comprendidas por lo general entre 5 y $15 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, siendo ventajosamente menores que $10 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, y de modo particular aproximadamente $8 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$.

20 Como polvo metálico pueden emplearse en principio todos los polvos metálicos que tengan un tamaño de partícula y distribución de partículas definidos.

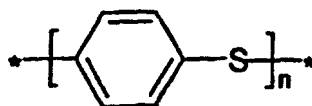
El polvo metálico empleado tiene ventajosamente una densidad aparente según ISO 3923/1 de 1 a 4 g/ml , ventajosamente de $2,7$ a $3,2 \text{ g/ml}$, y de modo particularmente ventajoso de $2,8$ a $3,1 \text{ g/ml}$.

25 El polvo metálico empleado tiene tamaños de partícula hasta $45 \mu\text{m}$ en una proporción de 5% en peso, ventajosamente de 4 a 1% en peso, y de modo particularmente ventajoso inferior a 1% en peso, especialmente $0,8\%$ en peso. Los tamaños de partícula mayores que $45 \mu\text{m}$ están presentes en más de 95% en peso, ventajosamente en 96 a 99% en peso, y de modo particularmente ventajoso en más de 99% en peso, especialmente $99,2\%$ en peso. Como polvo metálico se pueden emplear ventajosamente por ejemplo aluminio, cromo, hierro, oro, iridio, cobalto, cobre, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, osmio, paladio, platino, renio, rodio, samario, plata, titanio, vanadio, bismuto, wolframio, cinc, estaño, aleaciones o mezclas de dos o más de estos metales, e incluso mezclas y/o aleaciones que son líquidas en las condiciones de trabajo. Solamente a modo de ejemplo de aleaciones pueden citarse en este punto latón, acero, acero V2A, o acero V4A.

35 De acuerdo con la invención, pueden emplearse los poli(sulfuros de arileno) conocidos en sí mismos. Materiales apropiados se describen por ejemplo en Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser-Verlag, edición 27ª, en las páginas 495 a 498, al cual se hace referencia. Son ventajosos poli(sulfuros de arileno) termoplásticos. Es particularmente ventajoso el poli(sulfuro de fenileno), PPS.

40 Los poli(sulfuros de arileno) pueden prepararse a partir de compuestos aromáticos dihalogenados. Compuestos aromáticos dihalogenados preferidos son p-diclorobenceno, m-diclorobenceno, 2,5-diclorotolueno, p-dibromobenceno, 1,4-dicloronaftaleno, 1-metoxi-2,5-diclorobenceno, 4,4'-diclorobifenilo, ácido 3,5-diclorobenzoico, 4,4'-di-cloro-difeniléter, 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-di-clorodifenilsulfóxido y 4,4'-diclorodifenilcetona. Pueden emplearse en pequeñas cantidades otros compuestos halogenados, como por ejemplo compuestos aromáticos trihalogenados, a fin de influir selectivamente en las propiedades de los polímeros.

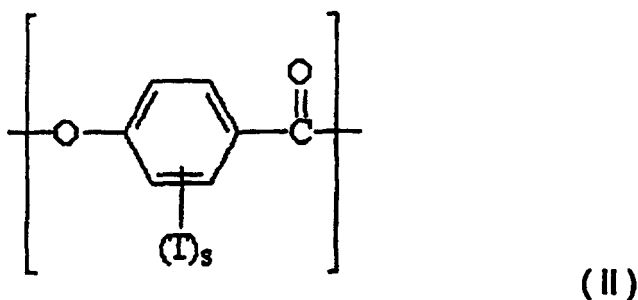
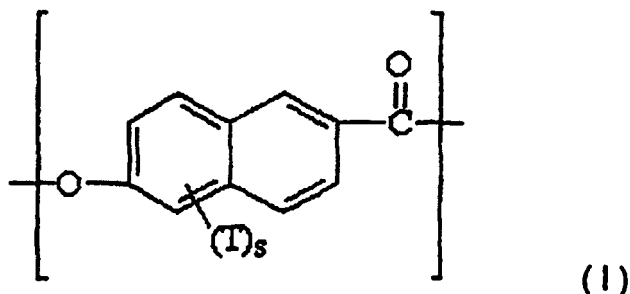
De acuerdo con la invención, se emplea preferiblemente poli(sulfuro de fenileno) como poli(sulfuro de arileno). El poli(sulfuro de fenileno) (PPS) es un polímero parcialmente cristalino que tiene la fórmula general:



55 donde n es > 1 y el polímero tiene como mínimo un peso molecular (M_w) mayor que 200 g/mol .

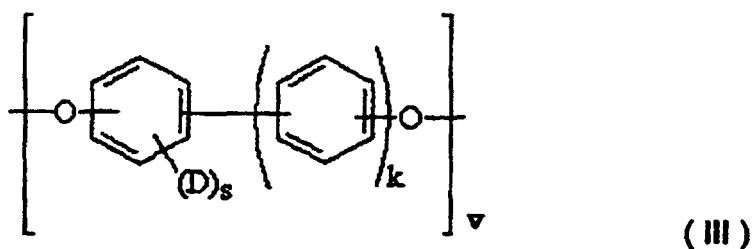
60 De acuerdo con la invención, pueden emplearse adicionalmente los materiales plásticos de cristal líquido (LCP) conocidos en sí mismos. Por lo que respecta al tipo de los materiales empleados no existe limitación alguna, siendo sin embargo ventajosos los materiales que se pueden trabajar como termoplásticos. Materiales particularmente apropiados se describen por ejemplo en Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser-Verlag, edición 27ª, en las páginas 517 a 521, al cual se hace referencia. Materiales que pueden emplearse ventajosamente son politereftalatos, poliisofталatos, PET-LCP, PPT-LCP, poli(m-fenilenisofталamida), PMPI-LCP, poli(p-fenilenisofталamida), PPTA-LCP, poliarilatos, PAR-LCP, poliestercarbonatos, PEC-LCP, poliazometinas, politioésteres, poliesteramidas, y poliesterimidias. Son particularmente ventajosos materiales plásticos de cristal líquido basados en ácido p-hidroxibenzoico tales como copoliésteres y copoliéster-amidas. De modo muy particularmente ventajoso, pueden emplearse como materiales plásticos de cristal

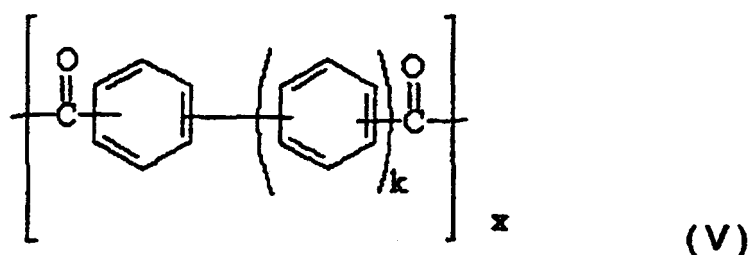
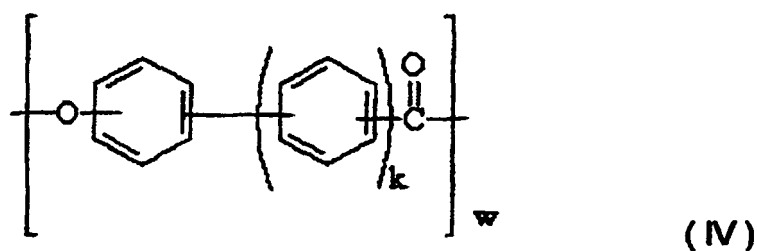
líquido por regla general poliésteres totalmente aromáticos, que forman masas fundidas anisótropas y tienen pesos moleculares medios (M_w = valor medio ponderal) de 2000 a 200000, preferiblemente de 3500 a 50000, y especialmente de 4000 a 30000 g/mol. Una clase apropiada de polímeros de cristal líquido se describe en el documento US-A-4 161 470, al que se hace referencia. En este caso se trata de naftoil-copolíesteres con unidades estructurales recurrentes de las fórmulas I y II



en las cuales T se selecciona de un resto alquilo, un resto alcoxi, en cada caso con 1 a 4 átomos de carbono, o un halógeno, ventajosamente cloro, bromo o flúor, s significa cero o un número entero 1, 2, 3 ó 4, donde en el caso de varios restos T, éstos son iguales o diferentes independientemente unos de otros. Los naftoil-copolíesteres contienen 10 a 90% en moles, preferiblemente 25 a 45% en moles de unidades estructurales de la fórmula I y 90 a 10% en moles, preferentemente 85 a 55% en moles de unidades estructurales de la fórmula II, complementándose las proporciones de las unidades estructurales de las fórmulas I y II para dar 100% en moles.

Otros poliésteres de cristal líquido apropiados para las composiciones de moldeo utilizadas según la invención se describen en los documentos EP-A-0 278 066 y US-A 3 637 595, a los que se hace referencia. Los oxibenzoilcopolíesteres indicados en dichos documentos contienen unidades estructurales de las fórmulas III, IV y V, pudiendo estar presentes en cada caso una o varias de las unidades estructurales mencionadas:



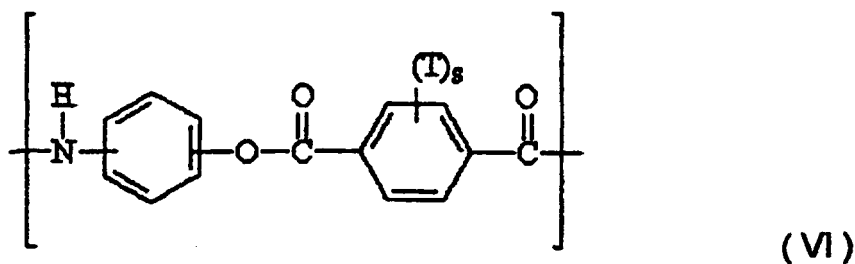


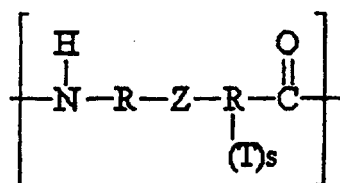
En las fórmulas III, IV y V, k es cero o 1, v, w y x son números enteros, que son iguales o mayores que 1, D se selecciona de un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un resto arilo, un resto aralquilo con 6 a 10 átomos de carbono en cada caso o un halógeno tal como flúor, cloro o bromo, s tiene el significado mencionado anteriormente, donde en el caso de varios restos D éstos son iguales o diferentes independientemente unos de otros. La suma de los números índice v, w y x tiene valores de 30 a 600. Los oxibenzoilcopoliésteres contienen por regla general 0,6 a 60, preferentemente 8 a 48% en moles de unidades estructurales de la fórmula III, 0,4 a 98,5, preferentemente 5 a 85% en moles de unidades estructurales de la fórmula IV y 1 a 60, preferentemente 8 a 48% en moles de unidades estructurales de la fórmula V, complementándose las proporciones de las unidades estructurales de las fórmulas III, IV y V para dar 100% en moles.

Son asimismo apropiados copoliésteres que contienen solamente unidades estructurales de las fórmulas III y V. Estos polímeros de cristal líquido contienen por lo general 40 a 60% en moles de unidades estructurales de la fórmula III y 60 a 40% en moles de unidades estructurales de la fórmula V. En este caso se prefiere una relación molar de 1 a 1. Tales poliésteres se describen por ejemplo en los documentos US-A-4 600 765; US-A-4 614 790 y US-A-4 614 791, a los que se hace referencia.

Asimismo son apropiados copoliésteres de este tipo, que además de las unidades estructurales seleccionadas de las fórmulas III a V, contienen también las de las fórmulas I y/o II; p.ej. con una proporción de 15 a 1% en moles de unidades estructurales de la fórmula I, de 50 a 79% en moles de la fórmula II, de 20 a 10% en moles de la fórmula III y de 20 a 10% en moles de la fórmula V.

Materiales plásticos de cristal líquido que pueden emplearse de modo particularmente ventajoso para las composiciones de moldeo utilizadas según la invención son adicionalmente copoliesteramidas que, aparte de una o varias unidades estructurales de las fórmulas I a V, contienen adicionalmente al menos una unidad estructural de la fórmula VI o VII

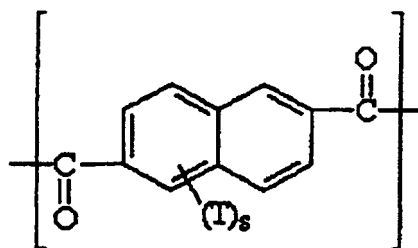




(VII)

en las cuales R puede ser un fenileno o naftoileno, Z un grupo CO u O (oxígeno), y T y s tienen el significado descrito anteriormente. Los materiales plásticos de cristal líquido apropiados pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas.

Otros materiales plásticos de cristal líquido apropiados contienen, aparte de las unidades estructurales I a VII, adicionalmente al menos una unidad estructural VIII



(VIII)

en la cual T y s tienen el significado descrito anteriormente.

Tanto el material plástico de cristal líquido como el poli(sulfuro de arileno) pueden contener aditivos y materiales reforzantes convencionales, como por ejemplo fibras, particularmente fibras de vidrio, fibras de carbón, fibras de aramida, fibras minerales, adyuvantes de transformación, lubricantes polímeros, lubricantes con acción de deslizamiento externa y/o interna, polietileno de peso molecular ultraelevado (PE-UHMW), politetrafluoretileno (PTFE) o un copolímero de injerto, que es un producto de una reacción de injerto de un polímero olefínico y un copolímero acrilonitrilo/estireno, antioxidantes, promotores de adherencia, ceras, agentes de formación de núcleos, adyuvantes de desmoldeo, bolitas de vidrio, cargas minerales tales como creta, carbonato de calcio, wollastonita, dióxido de silicio, talco, mica, montmorillonita, modificada orgánicamente o no modificada, silicatos laminares modificados orgánicamente o no modificados, materiales que forman nanocomposiciones con el material plástico de cristal líquido o el poli(sulfuro de arileno), o nanocomposiciones de nailon o mezclas de los materiales mencionados anteriormente.

Como lubricante se puede emplear una mezcla de un lubricante con acción de deslizamiento externa y de un lubricante con acción de deslizamiento interna. La relación de mezcla de lubricante con acción de deslizamiento interna a lubricante con acción de deslizamiento externa puede variar desde 0 a 100 hasta 100 a 0 partes en peso. Como lubricante con acción de deslizamiento predominantemente externa pueden emplearse parafinas sólidas y/o líquidas, ésteres de ácido montánico, ésteres de ácido montánico parcialmente saponificados, ácidos esteáricos, ceras de polietileno polares y/o apolares, oligómeros de poli- α -olefinas, aceites de silicona, polialquilenglicoles y perfluoroalquiléteres. Jabones y ésteres, incluso parcialmente saponificados, son lubricantes con acción de deslizamiento tanto externa como interna. Preferiblemente se emplea una cera de polietileno de alto peso molecular, oxidada y por consiguiente polar. Ello mejora el comportamiento tribológico y deja que las propiedades mecánicas disminuyan menos marcadamente. Como lubricante con acción de deslizamiento predominantemente interna se emplea preferiblemente estearato de estearilo.

Parafinas sólidas y líquidas, ácidos esteáricos, ceras de polietileno apolares y polares, oligómeros de poli- α -olefinas, aceites de silicona, polialquilenglicoles y perfluoroalquiléteres son lubricantes con acción de deslizamiento externa. Jabones y ésteres, incluso parcialmente saponificados, son lubricantes con acción de deslizamiento tanto externa como interna. Los ésteres de ácido montánico y ésteres de ácido montánico parcialmente saponificados son lubricantes con acción de deslizamiento externa.

La cera de polietileno oxidada preferida es una cera polar de peso molecular alto, y posee por lo general un índice de acidez de 12 a 20 mg KOH/g y una viscosidad de 3000 a 5000 mPa*s a 140°C.

Como lubricante con acción de deslizamiento predominantemente interna pueden mencionarse: alcoholes grasos, ésteres de ácidos dicarboxílicos, ésteres de ácidos grasos, ácidos grasos, jabones de ácidos grasos, amidas grasas, ésteres céreos y estearato de estearilo, dándose preferencia al mencionado en último lugar. Los lubricantes se describen en Gächter/Müller, "Taschenbuch der Kunststoff-Additive", 3ª edición, Carl Hanser Verlag, München/Viena 1994, páginas 478-504, al que se hace referencia.

Las composiciones de moldeo se pueden preparar y transformar según los procesos convencionales para materiales sintéticos termoplásticos, como por ejemplo, amasado, extrusión, moldeo por inyección, compresión por inyección y moldeo por compresión.

Para la obtención de una conductividad eléctrica satisfactoria en el componente, son decisivas las dimensiones medias de las partículas de grafito. A fin de no reducir demasiado estas dimensiones de partícula por fuerzas de cizallamiento altas, es necesario realizar los procesos de tratamiento y conformación de modo particularmente cuidadoso. Se emplean, como se ha indicado anteriormente, tipos de grafito con un tamaño de medio partícula comprendido en el intervalo de 50 a 450 μm , ventajosamente en el intervalo de 100 a 300 μm , y de modo particularmente ventajoso 200 μm , que se incorporan en los polímeros matriz correspondientes a la invención con un grado de carga menor que 85% en peso, ventajosamente menor que o igual a 80% en peso, y de modo particularmente ventajoso desde 60 a 80% en peso.

Se ha comprobado que es particularmente ventajoso, en lo que respecta a las propiedades del producto final, el empleo de procesos en los cuales el paso de elaboración y el de conformación se reúnen para dar un proceso de una sola etapa. Ejemplos de ellos son el moldeo por inyección-preparación de la composición con o sin unidad de moldeo por transferencia y el proceso de deposición en cordón, que está basado en la combinación de un aparato de elaboración (de un solo eje, de dos ejes, o análogo) y un aparato de moldeo por compresión. Todos estos procesos de una sola etapa representan procesos del conocimiento general, o en caso contrario son conocidos por la bibliografía.

Moldeo por inyección-preparación de la composición sin unidad de moldeo por transferencia: Véase R. Jensen: Synergien intelligent nutzen - IMC-Spritzgießcompounder erhöht Wertschöpfung; Kunststoffe plast europe, 9/2001; así como R. Jensen: Synergie schafft neue Technologie; Kunststoffe plast europe 10/2001, al que se hace referencia.

Moldeo por inyección-preparación de la composición con unidad de moldeo por transferencia: (denominado moldeo por transferencia): véase F. Johannaber, W. Michaeli: Handbuch Spritzgießen, Carl Hanser-Verlag, München (2001), ISBN 3-446-15632-1, página 417; así como H. Saechtling: Kunststofftaschenbuch, 27ª edición, Carl Hanser-Verlag, München (1998), ISBN 3-446-19054-6, página 226, al que se hace referencia.

Deposición en cordón: T. Hofer: Fillflow - A comparison between simulation and experiment in the case of the extrusion compression moulding. Proceedings of the 3rd ESAFORM Conference on Material Forming, Stuttgart (2000); ISBN 3-00-005861-3; así como R.D. Krause, Dissertation, Universität Stuttgart, Fakultät Verfahrenstechnik, Institut für Kunststofftechnologie (1998): Modellierung und Simulation rheologisch-thermodynamischer Vorgänge bei der Herstellung großflächiger thermoplastischer Formteile mittels Kompressionsformverfahren, a los que se hace referencia.

Ha demostrado ser particularmente ventajoso el empleo de un Aparato Preparador de la Composición de Moldeo por Inyección (IMC), dado que la elaboración y la conformación del sistema cargado se realizan en un solo paso, por decirlo así sin recalentamiento. Si se utiliza además una unidad de moldeo por transferencia o unidad de moldeo por compresión, se reduce drásticamente el deterioro de las partículas, en comparación con el moldeo por inyección simple. Este deterioro de las partículas, provocado por el ataque de esfuerzos cortantes y velocidades de deformación altas(as) durante la inyección en el nido de moldeo con velocidades de inyección, reduce la conductividad del componente significativamente en factores comprendidos entre tres y diez. Por el empleo de la unidad de moldeo por transferencia es posible inyectar cuidadosamente en la cavidad una torta de masa fundida y efectuar la conformación definitiva del componente por cierre total de la cavidad.

Sin embargo se ha comprobado que es también particularmente ventajosa la conformación por compresión un molde de compresión (molde positivo), el denominado moldeo por compresión, tratándose asimismo en este caso de un proceso del conocimiento general, que es conocido correspondientemente por la bibliografía.

Moldeo por compresión: Kunststofftaschenbuch, 25ª edición, Carl Hanser-Verlag, München (1998), ISBN 3-446-16498-7, página 113 ff., al cual se hace referencia.

En este caso se ha comprobado también que es particularmente ventajoso que las composiciones de moldeo, después del paso de elaboración y antes del procedimiento de moldeo por compresión, se sometan previamente a molienda, p.ej. en un triturador, una quebrantadora de mordazas o un molino de bolas o de púas. Tamaños de partícula de las composiciones de moldeo previamente molidas de 1500 a 50 μm , preferiblemente de 1000 a 100 μm y de modo particularmente preferible de 800 a 150 μm son particularmente ventajosos para la conformación mediante moldeo por compresión.

Las composiciones de moldeo pueden emplearse para partes de pilas de combustible, particularmente partes de las placas terminales de una pila de combustible, placas terminales y placas bipolares de pilas de combustible. Las placas bipolares, placas terminales y partes de placas terminales preparadas a partir de las composiciones de moldeo correspondientes a la invención son apropiadas para la producción de pilas de combustible eficientes con una potencia específica superior a un kilovatio por kilogramo, pueden alcanzar conductividades eléctricas específicas superiores a 100 S/cm y son químicamente estables frente a todos los materiales necesarios para el funcionamiento de una pila de combustible, como por ejemplo agua del grifo, agua totalmente desmineralizada, ácidos, hidrógeno, metanol, y son impermeables también para éstos; véase también a este fin la Solicitud de Patente alemana con el número de referencia No. 10064656.5-45. La estabilidad térmica dimensional de las composiciones de moldeo es mayor que 130°C para una carga de prueba de 1,82 MPa. Su resistencia a la flexión es de 30 a 50 MPa y es por consiguiente claramente superior al requerimiento mínimo de 20 MPa. Dado que no es necesario ningún acabado de eliminación de virutas sino que pueden emplearse procesos convencionales de moldeo por inyección y moldeo por transferencia, pueden alcanzarse tasas de producción altas. Por la elección de sistemas de cargas apropiados, son asequibles componentes con propiedades eléctricas iguales, que poseen un contenido de carga reducido en un 10 a 23% y una densidad de componente 3 a 10% menor para propiedades mecánicas y reológicas mejoradas. Por consiguiente, los componentes producidos a partir de las composiciones de moldeo pueden emplearse no sólo en pilas de combustible estacionarias, sino que son particularmente apropiados también para el empleo en pilas de combustible móviles.

20 Ejemplos

En los ejemplos se prepararon composiciones de moldeo a base de material plástico cristalino (Vectra A 950, Ticona GmbH, Frankfurt). Como negro de carbono se empleó Ketjenblack EC-600JD de la firma Akzo Nobel con un índice de fátalo de dibutilo de 480-510 ml/100 g, una absorción de yodo de 1000-1150 mg/g y una densidad a granel de 100-120 kg/m³. Este negro de carbono contiene 7% de partículas con un tamaño menor que 125 µm. Como grafito se empleó Thermocarb CF-300 de la firma Conoco. Como polvo de cinc se empleó un polvo de cinc de Eckart Dorn, que tiene un tamaño medio de partícula de 20 µm, una densidad aparente de 3,06 g/ml y 0,8% de partículas con un tamaño menor que 45 µm (determinado según ISO 4497). En los ejemplos comparativos, el grado de carga es idéntico al contenido de material de carga. En las mezclas negro de carbono/grafito o negro de carbono/cinc de las Tablas 1-5, el contenido de negro de carbono era 7,5% en peso, y el grado de carga se alcanzó por aumento del contenido de grafito o del contenido de cinc.

En la Tabla 1 se indican los resultados de composiciones de moldeo preparadas con un aparato Buss-Co-Kneter (L/D = 15), y los ejemplos de la Tabla 2 se realizaron con un aparato Werner & Pfleiderer ZSK 25 que tenía una relación L/D de 42. Las medidas de resistencia se realizaron según ISO 3915-1981 sobre cordones redondos de material extruido.

Los resultados de la Tabla 1 se presentan gráficamente en la figura 1, y los resultados de la Tabla 2 en la figura 2 en una representación semilogarítmica.

TABLA 1

	Grado de carga ΦM / %	Resistencia específica RD / Ωcm	Densidad / g/ml
Negro de carbono			
Ejemplo comparativo 1	4,76	68,45	1,33
Ejemplo comparativo 2	6,98	20,67	1,3
Ejemplo comparativo 3	9,09	4,87	1,27

ES 2 229 109 T5

Ejemplo comparativo 4	11,11	2,59	1,24
Ejemplo comparativo 5	13,04	1,12	1,21
Grafito			
Ejemplo comparativo 6	33,33	999,72	1,68
Ejemplo comparativo 7	42,86	29,33	1,76
Ejemplo comparativo 8	50	11,82	1,82
Ejemplo comparativo 9	55,56	4,16	1,87
Ejemplo comparativo 10	60	2,18	1,9
Ejemplo comparativo 11	66,67	0,67	1,96
Ejemplo comparativo 12	75	0,36	2,03
Negro de carbono/grafito			
Ejemplo 13	14,89	11,77	1,39
Ejemplo 14	18,37	7,59	1,42
Ejemplo 15	21,57	6,69	1,46
Ejemplo 16	24,53	4,34	1,49
Ejemplo 17	27,28	3,49	1,51
Ejemplo 18	61,47	0,35	1,86
Ejemplo 19	67,48	0,25	1,93
Ejemplo 20	75,46	0,19	1,99

TABLA 2

	Grado de carga ΦM / %	Resistencia específica RD / Ωcm	Densidad / g/ml
Negro de carbono			
Ejemplo comparativo 21	4,76	137,12	1,34
Ejemplo comparativo 22	6,98	22,94	1,3
Ejemplo comparativo 23	9,09	4,01	1,28
Ejemplo comparativo 24	11,11	2,86	1,24
Ejemplo comparativo 25	13,04	1,53	1,21
Grafito			
Ejemplo comparativo 26	33,33	1021	1,68
Ejemplo comparativo 27	50	13,42	1,83
Ejemplo comparativo 28	60	2,49	1,9
Ejemplo comparativo 29	67	1,24	1,97
Ejemplo comparativo 30	75	0,6	2,04

ES 2 229 109 T5

Cinc			
Ejemplo comparativo 31	78,57	575,12	2,64
Ejemplo comparativo 32	80	266,45	2,67
Ejemplo comparativo 33	81,25	0,72	2,69
Ejemplo comparativo 34	82,35	0,01	2,71
Ejemplo comparativo 35	83,33	0,005	2,72
Negro de carbono/grafito			
Ejemplo 36	14,89	14,68	1,39
Ejemplo 37	21,57	7,5	1,46
Ejemplo 38	27,28	3,55	1,51
Ejemplo 39	40,29	2,12	1,64
Ejemplo 40	51,81	1,29	1,76
Ejemplo 41	71,83	0,136	1,98
Ejemplo 42	75,31	0,086	2,01
Ejemplo 43	76,74	0,077	2,03
Negro de carbono/cinc			
Ejemplo 44	51,22	361,41	2,17
Ejemplo 45	60,78	85,77	2,33
Ejemplo 46	75,3	0,04	2,58
Ejemplo 47	80,19	0,01	2,66
Ejemplo 48	81,13	0,002	2,68

Las resistencias específicas de paso indicadas en los ejemplos y ejemplos comparativos que anteceden se determinaron sobre cordones redondos, tales como se forman en la tobera del aparato de elaboración. Estos valores se reducen en el caso de las composiciones de moldeo negro de carbono/grafito por un factor de aprox. 5-20, dependiendo del nivel de presión durante la preparación de las placas bipolares. Esto debe atribuirse a efectos de compactación del material y a sus propiedades de flujo (comportamiento de flujo no-newtoniano con límite de fluidez), dado que a la salida de la tobera puede observarse formación de grietas, lo que conduce a un aumento de la resistencia específica. Esto se aprecia claramente en las resistencias específicas de las placas bipolares que se prepararon a partir de composiciones de moldeo según los Ejemplos 41 y 43. Estas se presentan en la Tabla 3 como Ejemplos 49 y 50.

TABLA 3

Ejemplo	Flujo másico Polímero / kg/h	Flujo másico negro de carbono / kg/h	Flujo másico grafito / kg/h	Resist. específica compuesto / Ω cm	Resist. específica placa / Ω cm
49	1,425	0,075	3,75	0,136	0,0187
50	1,425	0,075	4,5	0,077	0,0042

Se prepararon sistemáticamente composiciones de moldeo adicionales con contenidos variables de negro de carbono y se realizaron en éstas medidas sobre cordones redondos y medidas sobre una pieza semiacabada de placa bipolar.

ES 2 229 109 T5

Las piezas semiacabadas de placa bipolar se prepararon mediante moldeo por compresión en una prensa de laboratorio de tipo P300P con molde positivo de la firma Collin. La superficie de las placas era 160*160 mm. Las mezclas de las materias primas se calentaron en el molde a 300°C, se prensaron a continuación durante 5 min a 100-250 bar y se enfriaron después a 50-125 bar en 900 s desde 300°C a 40°C, es decir a ~ 0,3°C/s.

En la Tabla 4 se indican los resultados de las medidas sobre material plástico de cristal líquido y en la Figura 3 se representan semilogarítmicamente. En la Tabla 5 se indican los resultados de las medidas sobre un poli(sulfuro de fenileno) (Fortron, Ticona GmbH, Frankfurt) y se representan gráficamente en la Figura 4. En los ejemplos comparativos, el grado de carga es idéntico al contenido del material de carga. En el caso de las mezclas negro de carbono/grafito, se indica el contenido de negro de carbono, y el grado de carga se alcanzó por adición de grafito.

TABLA 4

	ΦM / % p.	RD (cordón redondo) / Ωcm	RD (placa bipolar) / Ωcm	Densidad / g/ml
LCP, sólo negro de carbono				
Ejemplo comparativo 51	5	35,49	13,45	1,42
Ejemplo comparativo 52	7,5	5,24	1,71	1,43
Ejemplo comparativo 53	10	2,04	0,51	1,44
Ejemplo comparativo 54	12,5	1,84	0,21	1,45
Ejemplo comparativo 55	15	1,00	0,20	1,46
LCP, sólo grafito				
Ejemplo comparativo 56	50	5,24	0,18	1,72
Ejemplo comparativo 57	60	0,63	0,05	1,81
Ejemplo comparativo 58	66,6	0,52	0,027	1,87
Ejemplo comparativo 59	71,4	0,33	0,019	1,91
Ejemplo comparativo 60	75	0,25	0,009	1,95
LCP, 5% negro de carbono y grafito				
Ejemplo 61	51,17	1,26	0,064	1,71
Ejemplo 62	61,24	0,40	0,019	1,80
Ejemplo 63	67,7	0,21	0,012	1,86
Ejemplo 64	72,45	0,13	0,009	1,92
Ejemplo 65	75,87	0,12	0,005	1,95
LCP, 7,5% negro de carbono y grafito				
Ejemplo 66	51,9	0,51	0,032	1,71
Ejemplo 67	61,89	0,17	0,016	1,81
Ejemplo 68	68,365	0,10	0,007	1,87
Ejemplo 69	72,99	0,10	0,006	1,92

ES 2 229 109 T5

	LCP, 10% negro de carbono y grafito				
5	Ejemplo 70	52,66	0,18	0,022	1,73
	Ejemplo 71	62,66	0,12	0,012	1,82
10	LCP, 12,5% negro de carbono				
	Ejemplo 72	53,275	0,14	0,019	1,74

TABLA 5

20		$\Phi M /$ % p.	RD (cordón redondo) / Ωcm	RD (placa bipolar) / Ωcm	Densidad / g/ml
25	PPS, sólo negro de carbono				
	Ejemplo comparativo 73	5	111,77	13,45	1,42
30	Ejemplo comparativo 74	10	1,00	1,71	1,43
	Ejemplo comparativo 75	15	0,89	0,51	1,44
	PPS, sólo grafito				
35	Ejemplo comparativo 76	50	5,26	0,99	1,72
	Ejemplo comparativo 77	60	0,93	0,26	1,81
	Ejemplo comparativo 78	66,6	0,64	0,093	1,87
40	Ejemplo comparativo 79	71,4	0,36	0,085	1,91
	Ejemplo comparativo 80	75	0,24	0,076	1,95
45	PPS, 5% negro de carbono y grafito				
	Ejemplo 81	51,17	0,32	0,048	1,69
	Ejemplo 82	61,24	0,17	0,035	1,77
50	Ejemplo 83	67,7	0,12	0,023	1,84
	Ejemplo 84	72,45	0,09	0,013	1,90
	Ejemplo 85	75,87	0,10	0,009	1,94
55	PPS, 10% negro de carbono y grafito				
	Ejemplo 86	52,66	0,08	0,027	1,70
60	Ejemplo 87	62,56	0,06	0,01	1,78
	Ejemplo 88	68,86	0,04	0,008	1,85
65	PPS, 15% negro de carbono y grafito				
	Ejemplo 89	53,93	0,03	0,014	1,70

ES 2 229 109 T5

Las Figuras 5, 6 y 7 muestran la influencia del tamaño medio de las partículas de grafito sobre los valores de la resistencia eléctrica desarrollados. Los valores de medida sobre placas bipolares se recogen en la Tabla 6 y la Figura 5. Los parámetros de proceso eran exactamente iguales, y se varió únicamente la carga de grafito con respecto a su tamaño de partícula (Figura 6 y 7). Se empleó un denominado grafito estándar Thermocarb CF-300 con un tamaño medio de partícula (Figura 6) de $\sim 130 \mu\text{m}$ y un denominado grafito micronizado Thermocarb CF-300 con un tamaño medio de partícula (Figura 7) de $\sim 10 \mu\text{m}$. Se observa muy claramente que las resistencias específicas volumétricas de paso alcanzables con grafito estándar disminuyen claramente menos. Además se aprecia también claramente en este caso la ganancia de conductividad por el empleo de sistemas de carga binarios negro de carbono/grafito.

Se prepararon piezas semiacabadas de placas bipolares por moldeo por compresión en una prensa de laboratorio de tipo P300P con molde positivo de la firma Collin. La superficie de las placas era $160 \times 160 \text{ mm}$. Las mezclas de materias primas se calentaron en el molde a 300°C , se prensaron a continuación durante 5 min a 100-250 bar y se enfriaron después a 50-125 bar en 900 s desde 300°C a 40°C , es decir a $\sim 0,3^\circ\text{C/s}$.

La columna "formulación" en las Tablas 6 a 10 debe leerse como sigue:

La suma de las proporciones en peso de material plástico (LCP o PPS) y negro de carbono (R) es siempre 100%. LCP/R-5/G-195 designa por consiguiente una mezcla de 95% en peso % de LCP, 5% en peso de negro de carbono y 195% en peso de grafito (G). El grado de carga expresado en peso ΦM se calcula como sigue: $\Phi\text{M} = (\text{masa de negro de carbono} + \text{masa de grafito}) / (\text{masa de material plástico} + \text{masa de negro de carbono} + \text{masa de grafito})$.

TABLA 6

LCP, grafito estándar CF-300	Formulación	$\Phi\text{M} / \%$ En peso	Resist. específica RD / Ωcm
Ejemplo comparativo 90	LCP/R-0/G-300	75	0,0043
Ejemplo comparativo 91	LCP/R-0/G-250	71,4	0,0048
Ejemplo comparativo 92	LCP/R-0/G-200	66,6	0,0065
Ejemplo comparativo 93	LCP/R-0/G-150	60	0,0105
Ejemplo comparativo 94	LCP/R-0/G-100	50	0,0277
Ejemplo 95	LCP/R-5/G-295	75,87	0,0028
Ejemplo 96	LCP/R-5/G-245	72,45	0,0033
Ejemplo 97	LCP/R-5/G-195	67,7	0,0045
Ejemplo 98	LCP/R-5/G-145	61,24	0,0063
Ejemplo 99	LCP/R-5/G-95	51,17	0,0127
Ejemplo 100	LCP/R-7,5/G-267,5	74,48	0,0034
Ejemplo 101	LCP/R-7,5/G-242,5	72,99	0,0035
Ejemplo 102	LCP/R-7,5/G-192,5	68,37	0,0041
Ejemplo 103	LCP/R-7,5/G-142,5	61,89	0,0060
Ejemplo 104	LCP/R-7,5/G-92,5	51,9	0,0095
Ejemplo 105	LCP/R-10/G-190	68,96	-
Ejemplo 106	LCP/R-10/G-140	62,56	0,0056
Ejemplo 107	LCP/R-10/G-90	52,66	0,0075
Ejemplo 108	LCP/R-12,5/G-87,5	53,28	0,0073
LCP, Grafito Micronizado, CF-300	Formulación	$\Phi\text{M} / \%$ en peso	Resist. específica RD / Ωcm

ES 2 229 109 T5

	Ejemplo comparativo 109	LCP/R-0/G-400	80	0,0050
	Ejemplo comparativo 110	LCP/R-0/G-375	78,95	0,0055
5	Ejemplo comparativo 111	LCP/R-0/G-350	77,78	0,0068
	Ejemplo comparativo 112	LCP/R-0/G-325	76,47	0,0075
	Ejemplo comparativo 113	LCP/R-0/G-300	75	0,0086
10	Ejemplo comparativo 114	LCP/R-0/G)-250	71,4	0,0110
	Ejemplo comparativo 115	LCP/R-0/G-200	66,6	0,0160
	Ejemplo comparativo 116	LCP/R-0/G-150	60	0,0308
15	Ejemplo comparativo 117	LCP/R-0/G-100	50	0,0865
	Ejemplo 118	LCP/R-5/G-295	75,87	0,0066
20	Ejemplo 119	LCP/R-5/G-245	72,45	0,0083
	Ejemplo 120	LCP/R-5/G-195	67,7	0,0118
	Ejemplo 121	LCP/R-5/G-145	61,24	0,0169
25	Ejemplo 122	LCP/R-5/G-95	51,17	0,0392
	Ejemplo 123	LCP/R-7,5/G-267,5	74,48	0,0053
30	Ejemplo 124	LCP/R-7,5/G-242,5	72,99	0,0073
	Ejemplo 125	LCP/R-7,5/G-192,5	68,37	0,0103
35	Ejemplo 126	LCP/R-7,5/G-142,5	61,89	0,0139
	Ejemplo 127	LCP/R-7,5/G-92,5	51,9	0,0295
40	Ejemplo 128	LCP/R-10/G-190	68,96	0,0071
	Ejemplo 129	LCP/R-10/G-140	62,56	0,0105
	Ejemplo 130	LCP/R-10/G-90	52,66	0,0194
45				
	Ejemplo 131	LCP/R-12,5/G-87,5	53,28	—

La influencia de los parámetros de elaboración y la homogeneidad de las muestras en las resistencias de paso volumétricas específicas se recogen para las placas bipolares de LCP en la Figura 8 y la Tabla 7, y para las placas bipolares de PPS en la Figura 9 y la Tabla 8.

Se prepararon piezas semiacabadas de placas bipolares por moldeo por compresión en una prensa de laboratorio de tipo P300P con molde positivo de la firma Collin. La superficie de las placas era 160*160 mm. Las mezclas de materias primas se calentaron en el molde a 300°C, se prensaron a continuación durante 5 min a 100-250 bar y se enfriaron después a 50-125 bar a 0,3°C/s hasta 40°C.

La diferencia esencial de técnica de proceso entre “elaboración estándar” y “elaboración optimizada” debe verse en la concepción de los tornillos sin fin. La última configuración de los tornillos sin fin implica después de la o de las dosificaciones del material de carga de grafito elementos de transporte con descongestión axial doble y el menor número posible de elementos funcionales (elementos de mezcla y amasado) o ninguno.

Adicionalmente, el granulado para el moldeo por compresión de las piezas de placa de ensayo del concepto “elaboración optimizada” se molió antes del paso de conformación con una quebrantadora de mordazas y se fraccionó con un tamiz de 1000 µm, a fin de garantizar una mejor homogeneidad de las placas bipolares. Esto mejora no sólo las

ES 2 229 109 T5

propiedades mecánicas sino también las eléctricas, dado que por una parte no quedan en ningún caso límites de grano en la pieza de ensayo y, por otra parte, las cargas recubiertas con polímero (particularmente grafito) están agrietadas.

Se observa también, no sólo para las placas bipolares de LCP, sino también para las placas bipolares de PPS, que por una parte una elaboración cuidadosa garantiza menores resistencias de paso volumétricas específicas, y por otra parte, que el material cargado inicialmente en la cavidad para la generación de los componentes tiene que ser lo más homogéneo posible, es decir debe introducirse preferiblemente no en forma de granulado sino como pieza premoldeada unitaria “en una sola colada”, preferiblemente en “sin recalentamiento”, en la unidad de conformación.

TABLA 7

LCP, grafito estándar CF-300 Elaboración optimizada	Formulación	ΦM / % en peso	Resist. específica RD / Ωcm
Ejemplo comparativo 132	LCP/R-0/G-300	75	0,0043
Ejemplo comparativo 133	LCP/R-0/G-250	71,4	0,0048
Ejemplo comparativo 134	LCP/R-0/G-200	66,6	0,0065
Ejemplo comparativo 135	LCP/R-0/G-150	60	0,0105
Ejemplo comparativo 136	LCP/R-0/G-100	50	0,0277
Ejemplo 137	LCP/R-5/G-295	75,87	0,0028
Ejemplo 138	LCP/R-5/G-245	72,45	0,0033
Ejemplo 139	LCP/R-5/G-195	67,7	0,0045
Ejemplo 140	LCP/R-5/G-145	61,24	0,0062
Ejemplo 141	LCP/R-5/G-95	51,17	0,0127
Ejemplo 142	LCP/R-7,5/G-267,5	74,48	0,0034
Ejemplo 143	LCP/R-7,5/G-242,5	72,99	0,0035
Ejemplo 144	LCP/R-7,5/G-192,5	68,37	0,0041
Ejemplo 145	LCP/R-7,5/G-142,5	61,89	0,0060
Ejemplo 146	LCP/R-7,5/G-92,5	51,9	0,0095
Ejemplo 147	LCP/R-10/G-190	68,96	—
Ejemplo 148	LCP/R-10/G-140	62,56	0,0056
Ejemplo 149	LCP/R-10/G-90	52,66	0,0075
Ejemplo 150	LCP/R-12,5/G-87,5	53,28	0,0073
LCP, Grafito Estándar,	Formulación	ΦM / %	Resist.

ES 2 229 109 T5

	CF-300 Elaboración estándar		en peso	específica RD / Ωcm
5	Ejemplo comparativo 151	LCP/R-0/G-300	75	0,0093
	Ejemplo comparativo 152	LCP/R-0/G-250	71,4	0,0190
	Ejemplo comparativo 153	LCP/R-0/G-200	66,6	0,0275
10	Ejemplo comparativo 154	LCP/R-0/G-150	60	0,0497
	Ejemplo comparativo 155	LCP/R-0/G-100	50	0,1819
15				
	Ejemplo 156	LCP/R-5/G-295	75,87	0,0049
20	Ejemplo 157	LCP/R-5/G-245	72,45	0,0087
	Ejemplo 158	LCP/R-5/G-195	67,7	0,0122
	Ejemplo 159	LCP/R-5/G-145	61,24	0,0195
25	Ejemplo 160	LCP/R-5/G-95	51,17	0,0642
	Ejemplo 161	LCP/R-7,5/G-267,5	74,48	—
30	Ejemplo 162	LCP/R-7,5/G-242,5	72,99	0,0062
	Ejemplo 163	LCP/R-7,5/G-192,5	68,37	0,0066
	Ejemplo 164	LCP/R-7,5/G-142,5	61,89	0,0155
35	Ejemplo 165	LCP/R-7,5/G-92,5	51,9	0,0319
	Ejemplo 166	LCP/R-10/G-190	68,96	—
40	Ejemplo 167	LCP/R-10/G-140	62,56	0,0124
	Ejemplo 168	LCP/R-10/G-90	52,66	0,0221
45				
	Ejemplo 169	LCP/R-12,5/G-87,5	53,28	0,0194

TABLA 8

55	PPS , grafito estándar CF-300 Realización optimizada	Formulación	ΦM / % en peso	Resist. específica RD / Ωcm
60	Ejemplo 170	PPS/R-15/G-85	53,93	0,0067
	Ejemplo 171	PPS/R-10/G-190	68,86	0,0055
	Ejemplo 172	PPS/R-10/G-140	62,56	0,0053
65	Ejemplo 173	PPS/R-10/G-90	52,66	0,0112
	Ejemplo 174	PPS/R-5/G-295	75,87	0,0065

ES 2 229 109 T5

	Ejemplo 175	PPS/R-5/G-245	72,45	0,0074
	Ejemplo 176	PPS/R-5/G-195	67,7	0,0088
5	Ejemplo 177	PPS/R-5/G-145	61,24	0,0106
	Ejemplo 178	PPS/R-5/G-95	51,17	0,0196
10	Ejemplo comparativo 179	PPS/R-0/G-300	75	0,0198
	Ejemplo comparativo 180	PPS/R-0/G-250	71,4	0,0193
	Ejemplo comparativo 181	PPS/R-0/G-200	66,6	0,0332
15	Ejemplo comparativo 182	PPS/R-0/G-150	60	0,0372
	Ejemplo comparativo 183	PPS/R-0/G-100	50	0,0685
20				
25	PPS , Grafito Estándar CF-300 Elaboración estándar	Formulación	ΦM / % en peso	Resist. específica RD / Ωcm
	Ejemplo 184	PPS/R-15/G-85	53,93	0,0142
30				
	Ejemplo 185	PPS/R-10/G-190	68,86	0,0080
	Ejemplo 186	PPS/R-10/G-140	62,56	0,0096
35	Ejemplo 187	PPS/R-10/G-90	52,66	0,0271
	Ejemplo 188	PPS/R-5/G-295	75,87	0,0088
40	Ejemplo 189	PPS/R-5/G-245	72,45	0,0132
	Ejemplo 190	PPS/R-5/G-195	67,7	0,0229
	Ejemplo 191	PPS/R-5/G-145	61,24	0,0346
45	Ejemplo 192	PPS/R-5/G-95	51,17	0,0481
	Ejemplo comparativo 193	PPS/R-0/G-300	75	0,0762
50	Ejemplo comparativo 194	PPS/R-0/G-250	71,4	0,0849
	Ejemplo comparativo 195	PPS/R-0/G-200	66,6	0,0932
	Ejemplo comparativo 196	PPS/R-0/G-150	60	0,2602
55	Ejemplo comparativo 197	PPS/R-0/G-100	50	0,9852

60 La influencia de la transformación sobre la resistencia de paso volumétrica específica se muestra en la Figura 10 para las realizaciones con LCP y en la Figura 11 para las realizaciones con PPS. Los valores de medida se recogen en las Tablas 9 y 10.

65 Para la preparación de placas de prueba por moldeo por compresión se emplearon los mismos parámetros de proceso que para la preparación de piezas semiacabadas de placas bipolares (Tabla 7 y 8). Para el moldeo por inyección se emplearon máquinas de las firmas Arburg (tipo Allrounder) y Krauss-Maffei. Se tuvieron en cuenta las recomendaciones de transformación para Vectra (LCP) y Fortron (PPS) en los folletos de producto de Ticona GmbH. Para la preparación de placas de prueba por deposición en cordón, se alimentó una prensa de laboratorio de tipo P300P con

ES 2 229 109 T5

molde positivo de la firma Collin directamente con el cordón de masa fundida que salía de una extrusora (tipo ZSK 25 de la firma Werner & Pfleiderer). La superficie de las placas era 160*160 mm. La temperatura del cordón de masa fundida era 300-320°C, y la temperatura de la cavidad de la prensa 300°C. La masa fundida se prensó durante 5 min a 100-250 bar y se enfrió luego a 50-125 bar a 0,3°C/s hasta 40°C.

Se muestra para ambos materiales, LCP y PPS, que las placas de prueba preparadas mediante moldeo por inyección estándar presentan resistencias de paso volumétricas sensiblemente mayores que las piezas de ensayo moldeadas a presión. Las muestras preparadas en una cavidad de moldeo por compresión por deposición en cordón, en este caso de trozos de cordón plano, presentan valores de medida algo peores que las del moldeo por compresión (Figura 10). De las Figuras 12 y 13 se deduce claramente que por el nuevo procedimiento de fusión inducido por energía de cizallamiento en el aparato plastificador de la máquina de moldeo por inyección y particularmente por las operaciones de cizallamiento y deformación durante la inyección de la masa plastificada en la cavidad, se produce un deterioro de las partículas de grafito que no puede observarse en el caso del moldeo por compresión o la deposición en cordón o el moldeo por transferencia y particularmente en tales procesos que transcurren en una sola etapa.

TABLA 9

LCP, grafito estándar CF-300 Moldeo por compresión	Formulación	ΦM / % en peso	Resist. específica RD / Ωcm
Ejemplo comparativo 198	LCP/R-0/G-300	75	0,0043
Ejemplo comparativo 199	LCP/R-0/G-250	71,4	0,0048
Ejemplo comparativo 200	LCP/R-0/G-200	66,6	0,0065
Ejemplo comparativo 201	LCP/R-0/G-150	60	0,0105
Ejemplo comparativo 202	LCP/R-0/G-100	50	0,0277
Ejemplo 203	LCP/R-5/G-295	75,87	0,0028
Ejemplo 204	LCP/R-5/G-245	72,45	0,0033
Ejemplo 205	LCP/R-5/G-195	67,7	0,0045
Ejemplo 206	LCP/R-5/G-145	61,24	0,0063
Ejemplo 207	LCP/R-5/G-95	51,17	0,0127
Ejemplo 208	LCP/R-7,5/G-267,5	74,48	0,0034
Ejemplo 209	LCP/R-7,5/G-242,5	72,99	0,0035
Ejemplo 210	LCP/R-7,5/G-192,5	68,37	0,0041
Ejemplo 211	LCP/R-7,5/G-142,5	61,89	0,0060
Ejemplo 212	LCP/R-7,5/G-92,5	51,9	0,0095
Ejemplo 213	LCP/R-10/G-140	62,56	0,0056
Ejemplo 214	LCP/R-10/G-90	52,66	0,0075
Ejemplo 215	LCP/R-12,5/G-87,5	53,28	0,0073

ES 2 229 109 T5

Ejemplo 216	LCP/R-5/G-0	5	13,45
Ejemplo 217	LCP/R-7,5/G-0	7,5	1,71
Ejemplo 218	LCP/R-10/G-0	10	0,51
Ejemplo 219	LCP/R-12,5/G-0	12,5	0,21
LCP, grafito estándar CF-300 Moldeo por Inyección	Formulación	ΦM / % en peso	Resist. específica RD / Ωcm
Ejemplo comparativo 220	LCP/R-0/G-300	75	0,0177
Ejemplo comparativo 221	LCP/R-0/G-250	71,4	0,0252
Ejemplo comparativo 222	LCP/R-0/G-200	66,6	0,0427
Ejemplo comparativo 223	LCP/R-0/G-150	60	0,0970
Ejemplo comparativo 224	LCP/R-0/G-100	50	0,3285
Ejemplo 225	LCP/R-5/G-295	75,87	0,0131
Ejemplo 226	LCP/R-5/G-245	72,45	0,0235
Ejemplo 227	LCP/R-5/G-195	67,7	0,0347
Ejemplo 228	LCP/R-5/G-145	61,24	0,0439
Ejemplo 229	LCP/R-5/G-95	51,17	0,1652
Ejemplo 230	LCP/R-7,5/G-267,5	72,99	0,0168
Ejemplo 231	LCP/R-7,5/G-242,5	68,37	0,0279
Ejemplo 232	LCP/R-7,5/G-192,5	61,89	0,0363
Ejemplo 233	LCP/R-7,5/G-142,5	51,9	0,0889
Ejemplo 234	LCP/R-7,5/G-92,5		
Ejemplo 235	LCP/R-10/G-140	62,56	0,0299
Ejemplo 236	LCP/R-10/G-90	52,66	0,0459
Ejemplo 237	LCP/R-12,5/G-87,5	53,28	0,0357
Ejemplo comparativo 238	LCP/R-5/G-0	5	3,76
Ejemplo comparativo 239	LCP/R-7,5/G-0	7,5	1,77

ES 2 229 109 T5

Ejemplo comparativo 240	LCP/R-10/G-0	10	0,61
Ejemplo comparativo 241	LCP/R-12,5/G-0	12,5	0,35
LCP , Grafito estándar CF-300 Deposición en cordón	Formulación	ΦM / % en peso	Resist. específica RD / Ωcm
Ejemplo 242	LCP/R-5/G-345	78,65	0,0041
Ejemplo 243	LCP/R-5/G-320	77,38	0,0046
Ejemplo 244	LCP/R-5/G-295	75,87	0,0049
Ejemplo 245	LCP/R-5/G-245	72,45	0,0055
Ejemplo 246	LCP/R-7,5/G-267,5	74,48	0,0051
Ejemplo 247	LCP/R-7,5/G-242,5	72,99	0,0055
Ejemplo 248	LCP/R-7,5/G-192,5	68,37	0,0064

TABLA 10

PPS , Grafito estándar CF-300 Moldeo por compresión	Formulación	ΦM / % en peso	Resist. específica RD / Ωcm
Ejemplo 249	PPS/R-15/G-85	53,93	0,0067
Ejemplo 250	PPS/R-10/G-190	68,86	0,0055
Ejemplo 251	PPS/R-10/G-140	62,56	0,0054
Ejemplo 252	PPS/R-10/G-90	52,66	0,0112
Ejemplo 253	PPS/R-5/G-295	75,87	0,0065
Ejemplo 254	PPS/R-5/G-245	72,45	0,0074
Ejemplo 255	PPS/R-5/G-195	67,7	0,0088
Ejemplo 256	PPS/R-5/G-145	61,24	0,0106
Ejemplo 257	PPS/R-5/G-95	51,17	0,0196
Ejemplo comparativo 258	PPS/R-0/G-300	75	0,0198
Ejemplo comparativo 259	PPS/R-0/G-250	71,4	0,0193
Ejemplo comparativo 260	PPS/R-0/G-200	66,6	0,0332
Ejemplo comparativo 261	PPS/R-0/G-150	60	0,0372

ES 2 229 109 T5

	Ejemplo comparativo 262	PPS/R-0/G-100	50	0,0685
5	Ejemplo comparativo 263	PPS/R-5/G-0	5	5,02
	Ejemplo comparativo 264	PPS/R-10/G-0	10	0,29
10	Ejemplo comparativo 265	PPS/R-15/G-0	15	0,093
15	PPS , Grafito estándar CF-300 Moldeo por Inyección	Formulación	ΦM / % en peso	Resist. específica RD / Ωcm
	Ejemplo 266	PPS/R-15/G-85	53,93	0,0149
20				
	Ejemplo 267	PPS/R-10/G-190	68,86	0,0159
	Ejemplo 268	PPS/R-10/G-140	62,56	0,0214
25	Ejemplo 269	PPS/R-10/G-90	52,66	0,0347
	Ejemplo comparativo 270	PPS/R-5/G-295	75,87	
30	Ejemplo comparativo 271	PPS/R-5/G-245	72,45	0,0246
	Ejemplo comparativo 272	PPS/R-5/G-195	67,7	0,0266
	Ejemplo comparativo 273	PPS/R-5/G-145	61,24	0,0449
35	Ejemplo comparativo 274	PPS/R-5/G-95	51,17	0,1099
	Ejemplo comparativo 275	PPS/R-0/G-300	75	0,0331
40	Ejemplo comparativo 276	PPS/R-0/G-250	71,4	0,0419
	Ejemplo comparativo 277	PPS/R-0/G-200	66,6	0,0848
	Ejemplo comparativo 278	PPS/R-0/G-150	60	0,24
45	Ejemplo comparativo 279	PPS/R-0/G-100	50	1,34
	Ejemplo comparativo 280	PPS/R-5/G-0	5	1,58
50	Ejemplo comparativo 281	PPS/R-10/G-0	10	0,40

REIVINDICACIONES

1. Empleo de una composición de moldeo de material plástico conductora basada en poli(sulfuro de arileno) y/o material plástico de cristal líquido, en la cual la composición de moldeo contiene como constituyentes conductores

A) negro de carbono y grafito o

B) negro de carbono y polvo metálico o

C) negro de carbono y grafito y polvo metálico,

el negro de carbono tiene una superficie específica de 500 a 1500 m²/g, y un índice de ftalato de dibutilo de 100 a 700 ml/100 g y el grafito tiene una superficie específica de 1 m²/g a 35 m²/g, para la preparación de objetos moldeados, en el cual los objetos moldeados son una placa bipolar, una placa terminal o una parte de una placa terminal de una pila de combustible.

2. Empleo según la reivindicación 1, en el cual el grado de carga expresado en peso es diferente de cero y menor que 85, ventajosamente menor que o igual a 80.

3. Empleo según la reivindicación 1 ó 2, en el cual los tamaños de partícula de las partículas de negro de carbono en la matriz de polímero de la composición de moldeo están comprendidos en el intervalo de 0,01 μm a 2 μm, ventajosamente en el intervalo de 0,05 μm a 0,15 μm.

4. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el grafito empleado es un grafito con estructura débilmente marcada.

5. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el grafito empleado tiene un tamaño de partícula de 1 μm a 1100 μm con un tamaño medio de partícula de 50 a 450 μm.

6. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el polvo metálico empleado tiene una densidad aparente según ISO 3923/1 de 1 a 4 g/ml.

7. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el polvo metálico empleado contiene tamaños de partícula hasta 45 μm en una proporción de 5%.

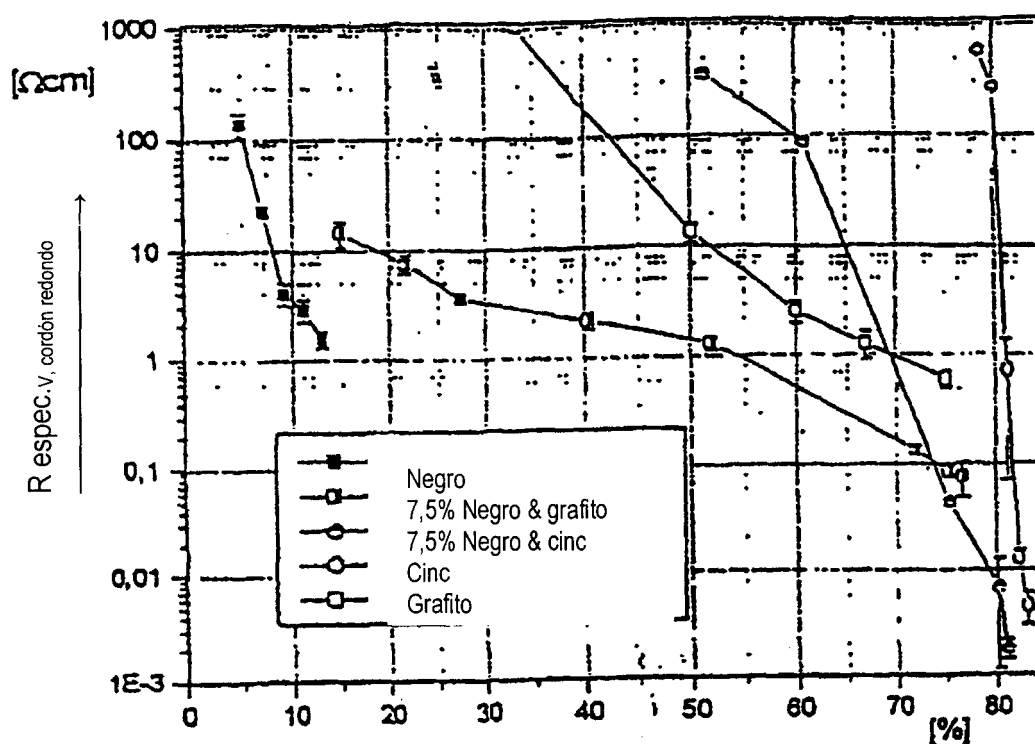


Figura 1

Grado de carga Φ_M expresado en peso

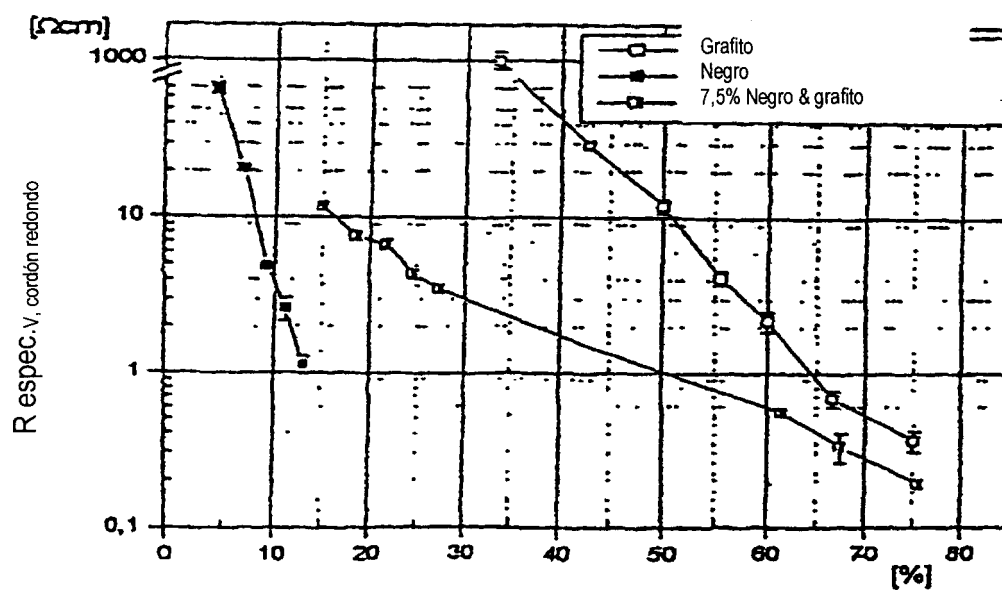


Figura 2

Grado de carga Φ_M expresado en peso

Conductividad de las Composiciones de LCP
En Función de la Carga de Negro y Grafito y del Proceso de Transformación

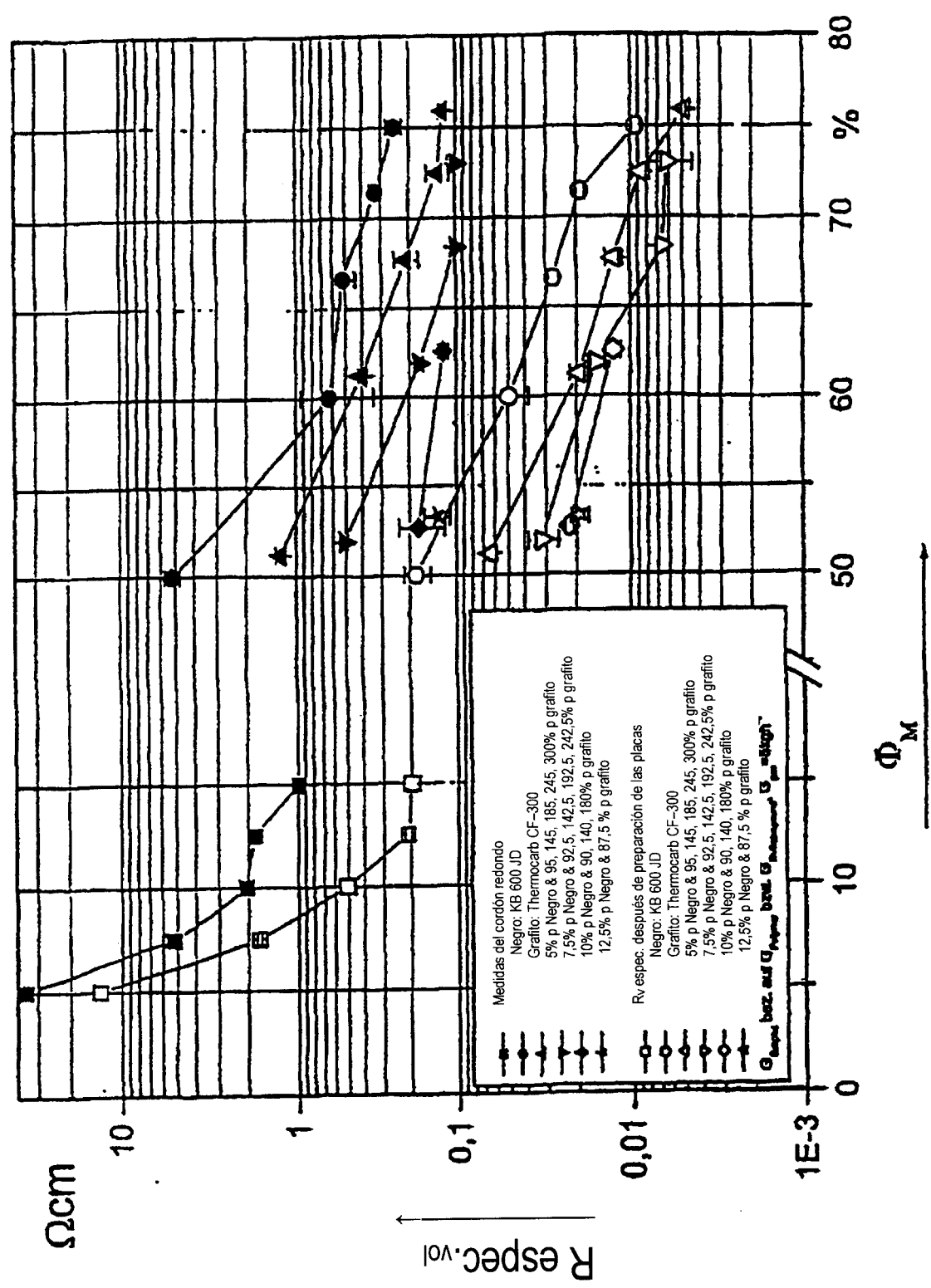


Figura 3

Conductividad de las Composiciones de PPS En Función de la Carga de Negro y Grafito y del Proceso de Transformación

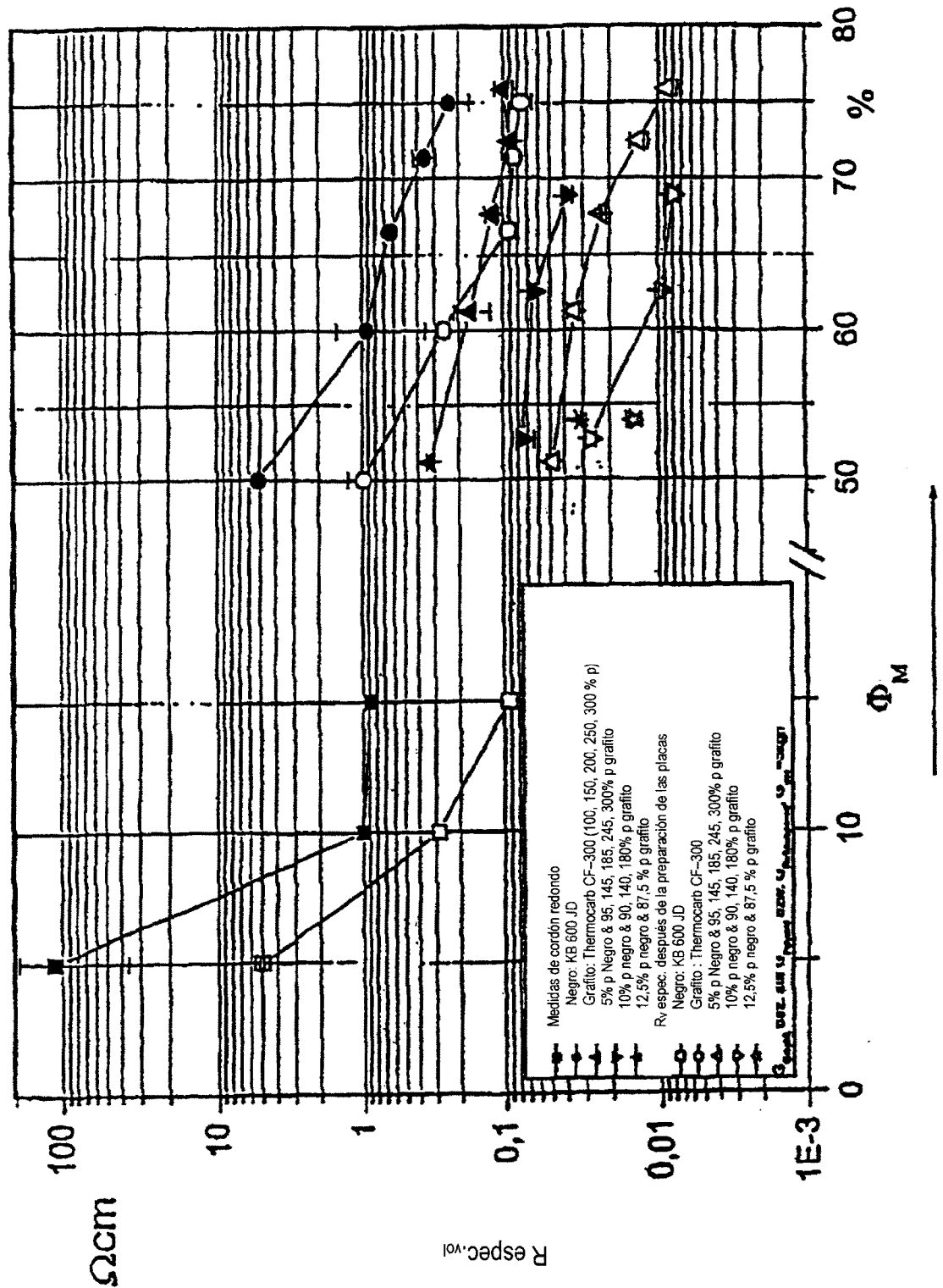


Figura 4

Comparación Tamaño de Partícula de Grafito: Thermocarb CF-300 Micronizado y Estándar
Material: LCP, Thermocarb CF-300, KB 600 JD. Elaboración de la Alimentación Igual

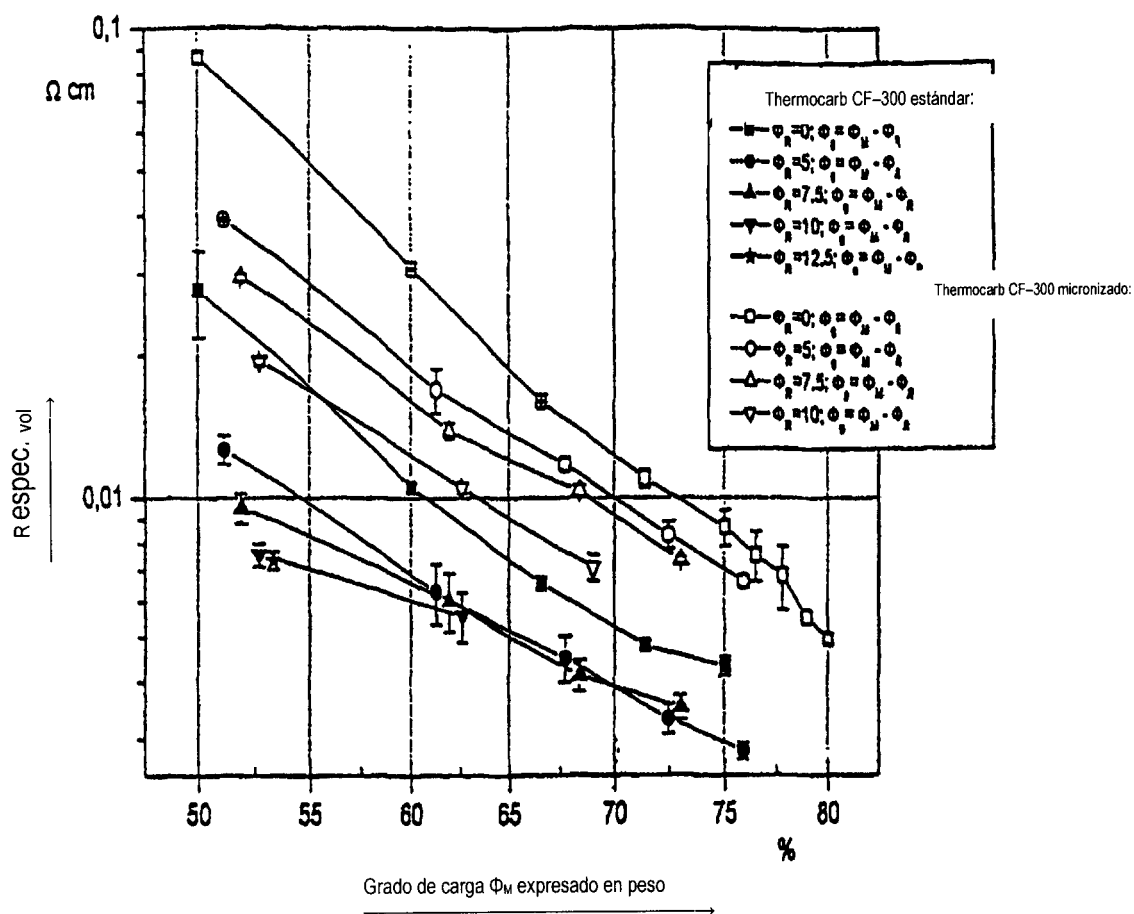


Figura 5: Rv Específica en Función del Tamaño Medio de Partícula

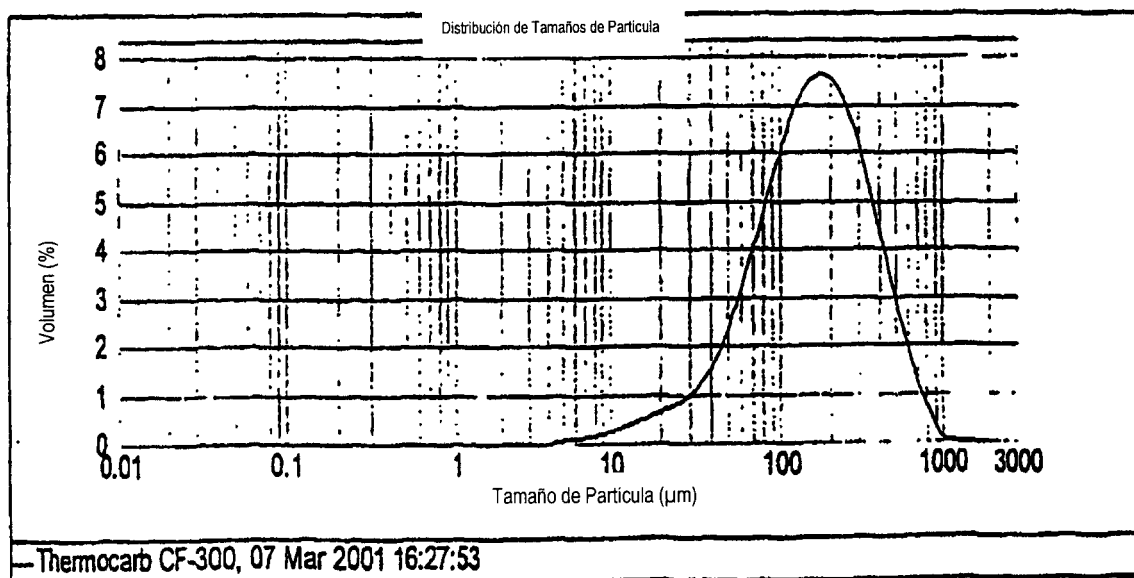


Figura 6: Espectro de Tamaños de Partícula del Grafito Estándar CF-300

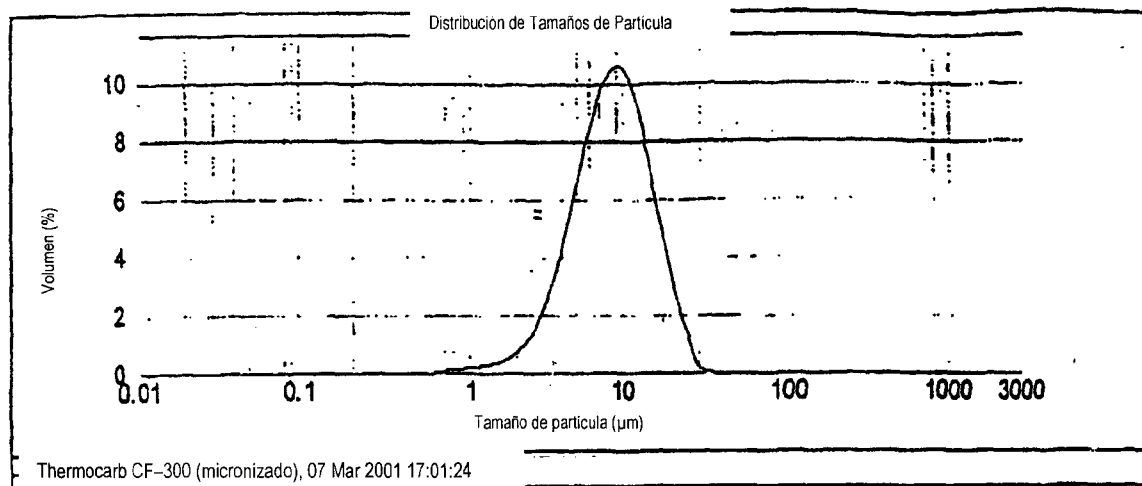


Figura 7: Espectro de Tamaños de Partícula del Grafito Micronizado CF-300

Comparación Elaboración de las Muestras: Parámetros de Proceso
Material: LCP, Thermocarb CF-300, KB 600 JD. Elaboración de la Alimentación Igual

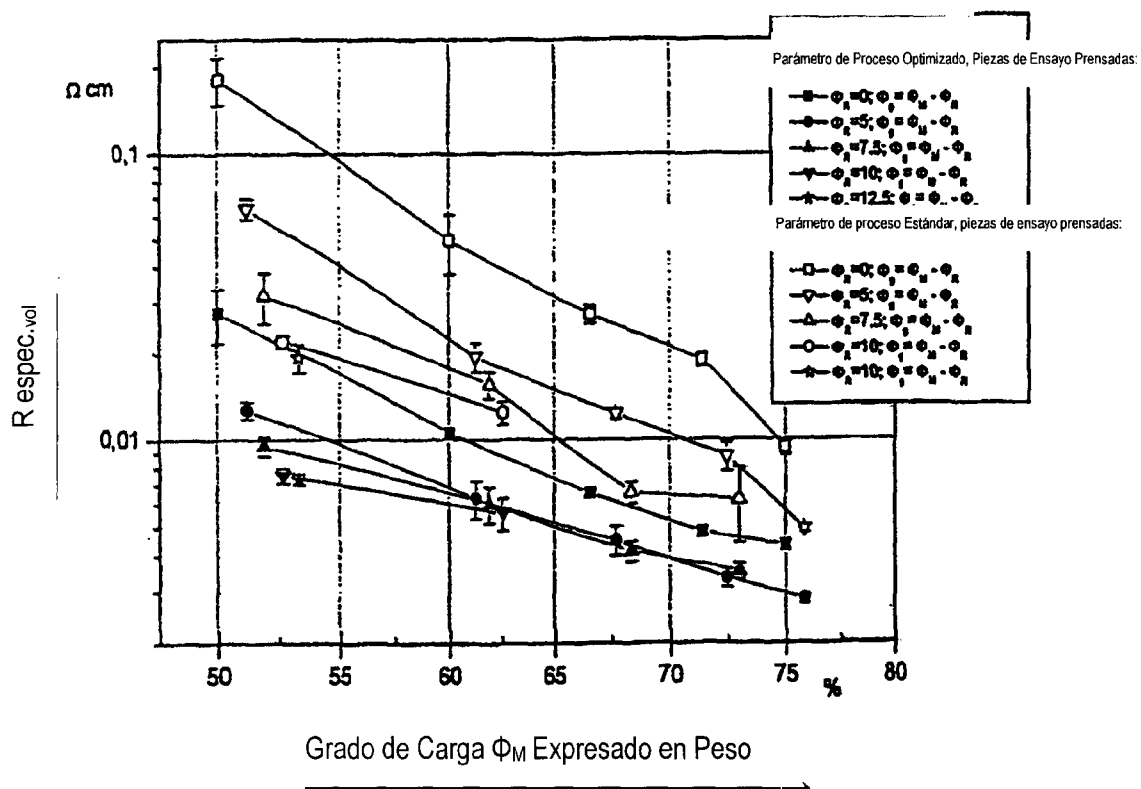


Figura 8

Comparación Elaboración de las Muestras: Parámetros de Proceso
Material: PPS, Thermocarb CF-300, KB 600 JD. Elaboración de la alimentación igual

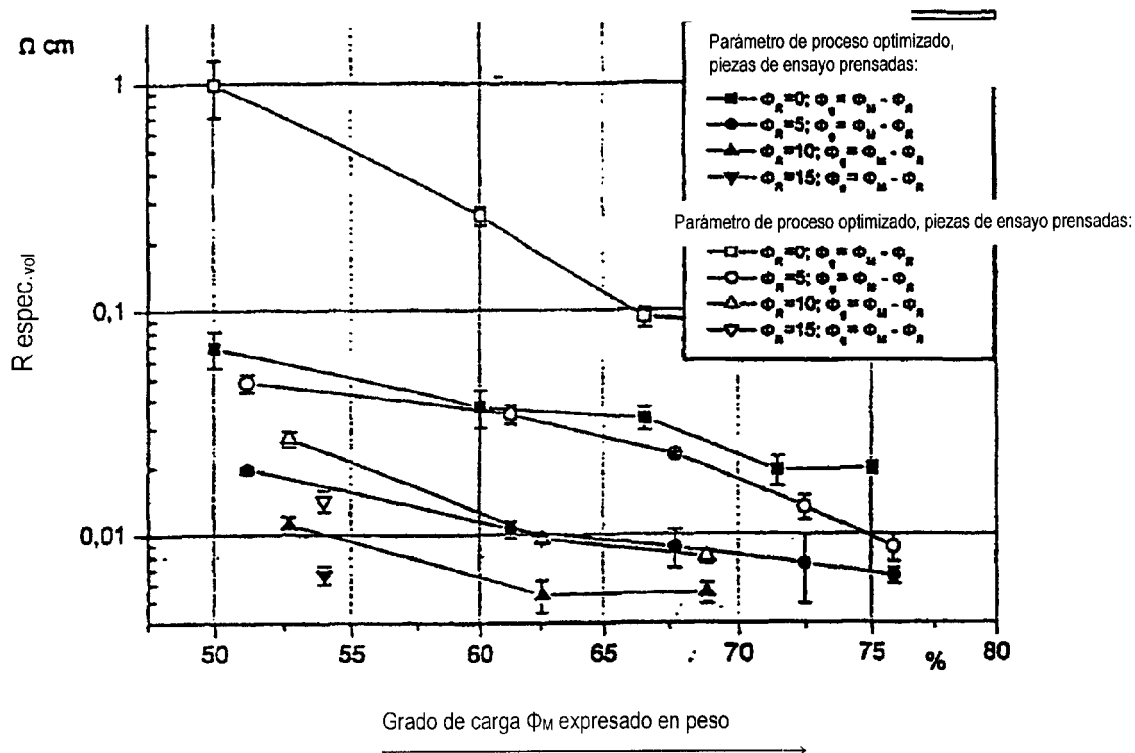


Figura 9

Comparación Proceso de Conformación: Moldeo por Inyección, Compresión, Deposición en Cordón
Material: I CP Thermocarb CF-300 KB 600 JD. Elaboración de la Alimentación Igual

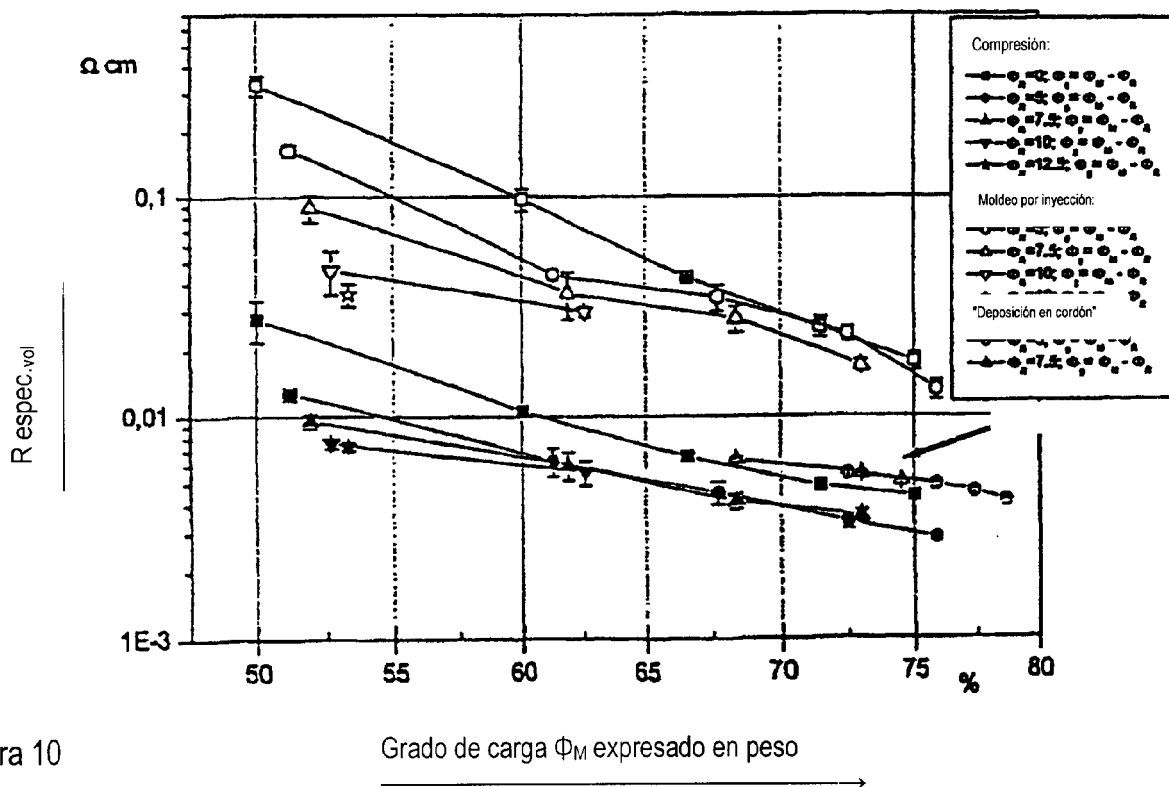


Figura 10

Comparación Proceso de Conformación: Moldeo por Inyección, Compresión
Material: PPS, Thermocarb CF-300, KB 600 JD. Elaboración de la Alimentación Igual

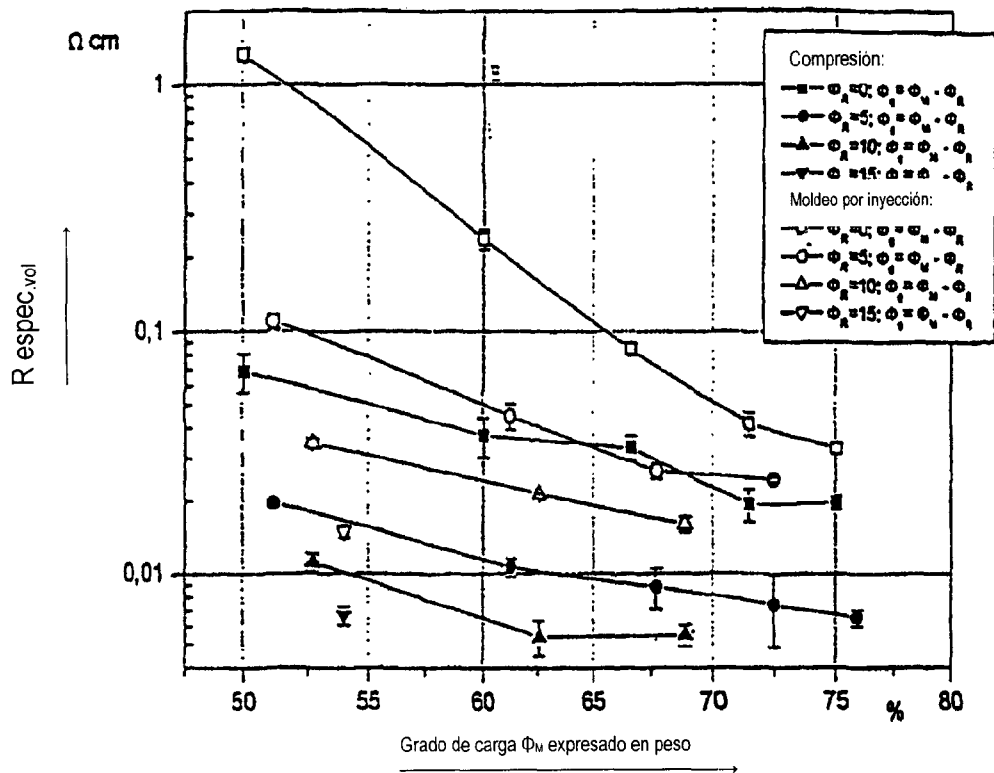


Figura 11

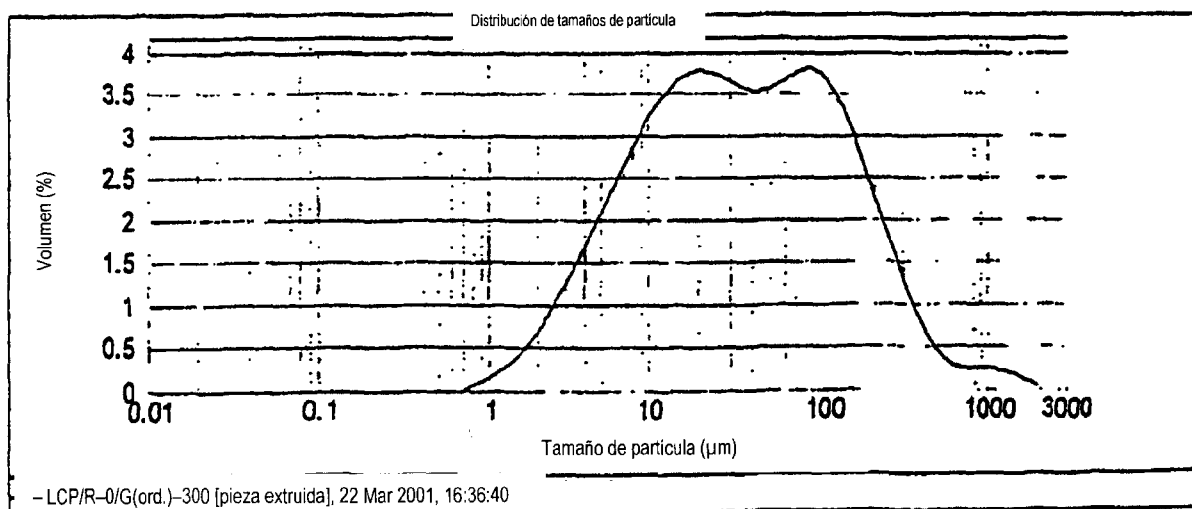


Figura 12

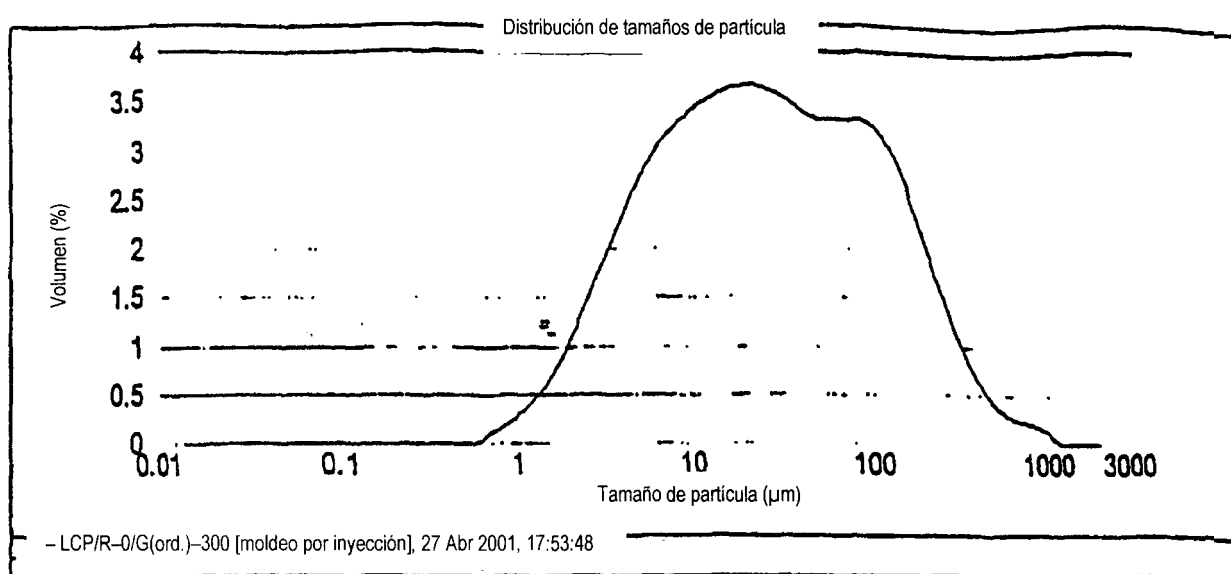


Figura 13