



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 310 484**

⑫ Número de solicitud: 200701781

⑬ Int. Cl.:

H01M 2/16 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)

C08L 7/02 (2006.01)

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **26.06.2007**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.2009**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.01.2009

⑱ Solicitante/s:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, nº 142
28006 Madrid, ES**

⑲ Inventor/es: **Jurado Egea, José Ramón Francisco;
Campo García, Ángel Adolfo del;
Chinarro Martín, Eva y
Moreno Burriel, Berta**

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉑ Título: **Membrana híbrida orgánico-inorgánico de intercambio iónico, su preparación y utilización en dispositivos electroquímicos.**

㉒ Resumen:

Membrana híbrida orgánico-inorgánico de intercambio iónico, su preparación y utilización en dispositivos electroquímicos.

Membrana híbrida orgánico-inorgánico compuesta por una matriz polimérica preparada a partir de látex prevulcanizado de caucho natural y una carga inorgánica con propiedades de conductor protónico que puede actuar como separador y electrolito sólido en dispositivos electroquímicos tales como, sensores y separadores de gases, baterías o pilas de combustible. Esto les confiere unas excelentes propiedades mecánicas, sobretodo en alargamiento a la rotura, una flexibilidad muy superior a la de sus competidoras, y una inmejorable elasticidad.

El proceso de producción es rápido y sencillo, no necesita ni temperaturas ni presiones elevadas, por lo que no supone un gran gasto energético. Por otra parte, no requiere el uso de ningún disolvente, por lo que no es contaminante y además es mucho mas barato.

ES 2 310 484 A1

DESCRIPCIÓN

Membrana híbrida orgánico-inorgánico de intercambio iónico, su preparación y utilización en dispositivos electroquímicos.

Membrana híbrida orgánico-inorgánico compuesta por una matriz polimérica preparada a partir de látex prevulcanizado de caucho natural y una carga inorgánica con propiedades de conductor protónico que puede actuar como separador y electrolito sólido en dispositivos electroquímicos tales como, sensores y separadores de gases, baterías o pilas de combustible. Esto les confiere unas excelentes propiedades mecánicas, sobretodo en alargamiento a la rotura, una flexibilidad muy superior a la de sus competidoras, y una inmejorable elasticidad.

El proceso de producción es rápido y sencillo, no necesita ni temperaturas ni presiones elevadas, por lo que no supone un gran gasto energético. Por otra parte, no requiere el uso de ningún disolvente, por lo que no es contaminante y además es mucho mas barato.

Sector de la técnica

La presente invención forma parte del área de la química y en particular se encuadra en el sector de las membranas de intercambio iónico que puede actuar como separador y electrolito sólido en dispositivos electroquímicos tales como, sensores y separadores de gases, baterías o pilas de combustible.

Estado de la técnica

Las celdas de combustible con electrolito de intercambio de protones (PEMFC) han generado gran interés debido a las ventajas que ofrecen en aplicaciones en automóviles y en equipos electrónicos, como consecuencia de su funcionamiento a bajas temperaturas (60-80°C). Con ellas es posible obtener buenas densidades de corriente ($\sim 500 \text{ mA/cm}^2$) y si se pudiera reducir la cantidad de platino, que debe ser empleado como catalizador, sus costes también se reducirían rápidamente. Además, la densidad energética adquirida con ellas, es la mayor dentro de los diferentes tipos de pilas de combustible.

En general, para que una membrana de intercambio iónico se pudiese utilizar en todas esas aplicaciones debería presentar una selectividad iónica alta, buena conductividad iónica, baja permeabilidad a la difusión libre de electrolitos, así como buena estabilidad química, alta resistencia mecánica, alta flexibilidad y buena estabilidad dimensional. Además, en el caso de que se usase en pilas de combustible, debería ser impermeable a gases como el hidrógeno y el oxígeno. Otras dos características fundamentales serían que tuviese un bajo coste y que fuese fácil de reciclar para evitar daños al medio ambiente.

Actualmente existen en el mercado varias membranas de intercambio iónico basadas en polímeros perfluorosulfonados, Aciplex (de Asahi Chemical), Dow (de Dow Chemical) o el más usado de todos, el Nafion, fabricado por DuPont, que ha dado buenos resultados en pilas de combustible debido a su alta conductividad iónica a temperaturas menores de 80°C, y buena resistencia química. Sin embargo, los polímeros perfluorosulfonados tienen un elevado precio y un efecto negativo sobre el medio ambiente, ya que son difíciles de reciclar. Además, no son efectivos a temperaturas superiores a 80°C debido a que sufren una notable deshidratación (Kundu P.P. *Reviews in Chemical Engineering* **2006** Vol. 22, No. 3 pp. 125).

En los últimos años ha surgido una nueva generación de membranas de intercambio iónico no-fluoradas basadas en polímeros con alta estabilidad térmica y mecánica. Generalmente son de naturaleza poliaromática o poliheterocíclica: polisulfonas (PSU), poli(éter-sulfona) (PSE), poli(éter-cetona) (PEK), poli(éter-éter-cetona) (PEEK), polibenzoimidazoles (PBI) o poliiimidas (PI). Sin embargo, estos polímeros, por si solos, son aislantes, por lo que deben ser modificadas de alguna manera. Por lo general esta modificación suele ser de tipo químico y existen varias posibilidades: dopado con ácidos y bases, sulfonación directa de la cadena polimérica, injerto de grupos funcionales sulfonados o fosforados, injerto de cadenas poliméricas laterales y posterior sulfonación de las mismas, etc. Una vez modificadas, estas membranas poliméricas no-fluoradas pueden llegar a tener conductividades iónicas similares a las de los polímeros perfluorosulfonados, incluso a temperaturas entre 80° y 135°C, donde estas últimas fallaban (Roziere J. Jones, D.J. *Annual Review of Materials Research*, **2003** Vol. 33 pp 503). Sin embargo, su precio es similar o superior, ya que a su síntesis, que es costosa, se une el segundo paso de modificación, que aumenta necesariamente su precio. Por otra parte, aunque estos polímeros presentan buenas propiedades mecánicas, carecen de flexibilidad. Además, la modificación, que por lo general consiste en una reacción de sulfonación, suele reducir notablemente las propiedades mecánicas de dichas membranas. Desde el punto de vista ecológico hay que decir que tanto la síntesis como las reacciones de modificación de todos estos polímeros requieren el uso de grandes cantidades de disolventes, en su mayoría organoclorados, lo que implica un cierto riesgo tanto para la naturaleza como para la salud.

Durante la última década se vienen desarrollando membranas híbridas orgánico-inorgánicas compuestas por una matriz ionomérica de carácter polimérico y una carga inorgánica con moderada o alta conductividad protónica del tipo: sílice, heteropoliácidos, fosfatos metálicos laminares o fosfacenos (Albertini, G., Casciola, M., *Annual Review of Materials Research*, **2003** Vol. 33 pp 129). Este tipo de cargas inorgánicas se han incorporado tanto a los polímeros perfluorosulfonados tradicionales, tipo Nafion, como a las más recientemente desarrolladas membranas poliaromáticas o poliheterocíclicas sulfonadas.

Se han patentado y aplicado diversas membranas elastoméricas preparadas a partir de mezclas en estado sólido de EPDM y HSBS (copolímero de bloque de estireno-butadieno hidrogenado) sulfonado (Escribano, P.G.; Del Rio, C. *J. of Applied Polymer Science* **2006**, 102, y Bashir, H.; Acosta, J.L. *J. of Membrana Science* **2005**, 253, 33), así como de este último con diversos termoplásticos (Escribano, P.G.; Acosta, J.L. *J. of Applied Polymer Science* **2004**, 93, 2394). Sin embargo, solo se ha encontrado una cita en la que se incorporase caucho natural a estas membranas elastoméricas sulfonadas (Nacher, A. *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, **2006**). También han aparecido diversos artículos sobre el uso de látex sintéticos de copolímeros de acrilato de butilo (BA) y metilmetacrilato (MMA) con estireno sulfonado (NaSS) (Gao, J.; Lee, D.; Frisken, B.J. *Macromolecules* **2005**, 38, 5854 y Gao, J.; Lee, D.; Frisken, B.J. *Macromolecules* **2006**, 39, 8060), pero no hemos encontrado ningún trabajo en el que se preparen membranas para pilas de PEMFC y DMFC partiendo de látex de caucho natural. En cuanto a las cargas usadas en esta invención, hay que decir que existen muchos trabajos en los que se incorpora sílice sintetizada por el método sol-gel en membranas de intercambio protónico preparadas a partir tanto de Nafion (Sahu A.K.; Selvarini G. *J. of Electrochemical Society* **2007**, 154, B123 y Miyake, N.; Savinell, R.F. *J. of Electrochemical Society* **2001**, 148, A898) como de otros polímeros (Shahi, V.K. *Solid State Ionics* **2007**, 177, 3395 y Lee, C.H.; Hwang, S.Y. *J. of Power Sources* **2006**, 163, 339). Sin embargo, en el caso de los fluoroácidos no existe aplicación alguna en el campo de las pilas de combustible.

Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

Los principales obstáculos para una mayor comercialización de las pilas de combustible de electrolito polimérico son el alto coste de las membranas conocidas hasta el momento, su reciclado, su baja conductividad a humedades relativamente bajas, la alta permeabilidad al metanol y las pobres propiedades mecánicas a temperaturas por encima de 130°C.

El objeto de esta invención es la preparación y desarrollo industrial de un nuevo tipo de membrana de intercambio iónico que puede actuar como separador y electrolito sólido en dispositivos electroquímicos tales como, sensores y separadores de gases, baterías o pilas de combustible. Se trata de una membrana híbrida orgánico-inorgánico compuesta por una matriz polimérica preparada a partir de látex prevulcanizado de caucho natural y una carga inorgánica con propiedades de conductor protónico.

Nuestras membranas presentan una conductividad protónica similar a la del Nafion (la mejor conocida hasta el momento), con buena estabilidad térmica y química. Se trata de membranas de carácter híbrido orgánico-inorgánico en las que la matriz polimérica es un látex de caucho natural entrecruzado. Esto les confiere unas excelentes propiedades mecánicas, sobretodo en alargamiento a la rotura, una flexibilidad muy superior a la de todas sus competidoras, y una inmejorable elasticidad, por lo que podrían actuar a la vez como membrana y como sello, necesario en el ensamblaje de la pila, disminuyendo el peso, el volumen, y finalmente el costo de la misma. Además, su precio sería muy inferior al del resto de las membranas comerciales, ya que, al ser el látex de caucho natural un producto de origen vegetal absolutamente reciclable, y de consumo masivo, su precio es varias veces menor que el de los polímeros sintéticos derivados del petróleo usados en el resto de membranas. El proceso de producción es rápido y sencillo, no necesita ni temperaturas ni presiones elevadas, por lo que no supone un gran gasto energético. Por otra parte, no requiere el uso de ningún disolvente, ya que todas la dispersiones son en fase acuosa, por lo que no es contaminante y además es mucho mas barato.

Descripción detallada de la invención

El proceso de fabricación de nuestras membranas consta de varios pasos. En primer lugar se prevulcaniza el látex, después se mezcla el látex ya prevulcanizado con una dispersión acuosa de la carga inorgánica y finalmente se deposita la mezcla en forma de película delgada. De esta manera se han conseguido excelentes propiedades mecánicas, especialmente el alargamiento a la rotura, una flexibilidad muy superior a la de todas sus competidoras, y una inmejorable elasticidad. Su precio sería muy inferior al del resto de las membranas comerciales, ya que las materias primas son muy baratas y el proceso de producción es rápido y sencillo y no supone un gran gasto energético. Por otra parte, su reciclado no es problemático, y en la fabricación no se usan disolventes, por lo es mas barata y ecológica.

Como carga inorgánica, se puede incorporar cualquier conductor protónico, tanto los conocidos actualmente, sílice, heteropoliácidos, fosfatos metálico laminares o fofacenos, como los desarrollados en un futuro. En este sentido, el otro logro de esta invención ha consistido en desarrollar, por primera vez, un método para preparar conductores protónicos a partir de dispersiones de hexafluorosilicatos, hexafluorotitanatos, hexafluorozirconatos y tetrafluoroboratos que se incorporan en una matriz de látex.

Se han preparado membranas elastoméricas a partir de látex de caucho natural prevulcanizado con espesores entre 30 y 300 μm y con contenidos de carga inorgánica entre el 0,1 y el 50% en peso. Se han incorporado tanto cargas inorgánicas con conductividades protónicas bajas, como óxidos metálicos preparados por el método sol-gel: SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , como con conductividades altas, como fluorosilicatos de: litio (Li_2SiF_6), sodio, potasio, rubidio, cesio, amonio, magnesio, calcio, bario, cobre (II) y manganeso (II); fluoroboratos como el de sodio (NaBF_4), fluorotitanatos, como por ejemplo el Na_2TiF_6 o fluorozirconatos como el Na_2ZrF_6 .

ES 2 310 484 A1

El proceso de preparación de las membranas se puede dividir en cuatro etapas:

- ✓ Prevulcanización del látex
- ✓ Preparación de la dispersión de la carga inorgánica
- ✓ Mezcla de la carga inorgánica con el látex
- ✓ Conformado de las membranas.

Prevulcanización del látex

En primer lugar hay que hacer una dispersión de todos los reactivos necesarios para el entrecruzamiento del látex: azufre o donadores de azufre, acelerantes, antioxidantes y los correspondientes tensoactivos y dispersantes que ayudarán a la formación y estabilidad de dicha dispersión. Para ello se introducen todos los ingredientes mezclados con agua en una proporción menor al 50% en peso en un molino de bolas y se agita durante el tiempo necesario para obtener un tamaño de partícula óptimo. A continuación se procede a la prevulcanización del látex, para lo cual se añade la dispersión de los agentes del sistema de vulcanización y se calienta entre 30 y 70°C durante 2-15 horas necesarios para alcanzar el grado de entrecruzamiento deseado del látex. Una vez hecho esto, el látex prevulcanizado se estabiliza convenientemente con los tensoactivos más adecuados para poder garantizar su estabilidad durante el tiempo de almacenamiento previsto.

Preparación de la dispersión de la carga inorgánica

La forma de preparar la dispersión depende del tipo de carga inorgánica. En el caso de las sales de los fluoroácidos la dispersión se prepara con una concentración entre el 20 y el 50g en peso moliendo dicha carga en un molino de bolas con la cantidad de agua y tensoactivos necesarios. Las dispersiones de los óxidos obtenidos por el método sol-gel se preparan hidrolizando una disolución de un alcóxido del metal de partida en una mezcla etanol-agua.

Mezcla de la carga inorgánica con el látex

El látex prevulcanizado se coloca en un recipiente provisto de agitación mecánica y se va añadiendo poco a poco la dispersión de la carga inorgánica. Mientras tanto, se controlan parámetros de la mezcla como la viscosidad, la tensión superficial o el pH para evitar su coagulación, para lo cual se deben ir añadiendo diferentes aditivos a la mezcla como tensoactivos iónicos y no iónicos o ácidos y bases.

Conformado de las membranas

Una vez preparada la mezcla látex-carga inorgánica el paso siguiente es preparar la membrana. En este punto es fundamental que la viscosidad y la tensión superficial de la mezcla sean las adecuadas, y que estén controladas en todo momento. Se extiende una película de la mezcla sobre un molde de vidrio y se deja secar a una temperatura entre 50 y 80°C durante un tiempo inferior a 60 minutos, adecuados para cada mezcla. Para desmoldear las membranas se sumerge el molde en un baño de agua y se desmoldea la membrana manteniéndola siempre sumergida y lo mas extendida posible. Una vez desmoldeada se extrae del agua y se extiende sobre una superficie no adherente para dejarla secar.

Propiedades

En cuanto a las propiedades mecánicas, independientemente del tipo de carga utilizada los módulos al 100% de deformación son inferiores a 1,6 MPa, mientras que al 900% superan en la mayoría de los casos los 20 MPa, lo cual quiere decir que las películas son bastante elásticas a pesar de haber incorporado una carga inorgánica. Todos las películas presentan un comportamiento a rotura con buenas prestaciones, ya que la carga a la rotura varía entre los 15 y 30 MPa con deformaciones máximas superiores al 700%, muy adecuado para el ensamblaje bajo altas presiones de MEA's.

Para calcular la capacidad de absorción de agua de las membranas, estas se han sumergido en agua destilada durante 24 horas y se han pesado antes y después de secarlas a vacío. La cantidad de agua absorbida aumentó en función del contenido de carga entre el 5 y el 25% en peso.

Por lo que se refiere a la resistencia térmica, en ninguna de las membranas ensayadas por análisis termogravimétrico se ha observado pérdida de peso por debajo de la temperatura de descomposición térmica del propio látex, que se produce alrededor de los 380°C, y en todos los casos superior a 330°C.

Se han hecho medidas de conductividad al 81% de humedad relativa entre 30 y 80°C encontrándose que la conductividad es función del contenido y tipo de carga inorgánica, llegándose a conseguir conductividades de 4×10^{-2} S/cm a 80°C. Midiendo en idénticas condiciones un filme de Nafion de 100 μ m se observó una conductividad de $6,2 \times 10^{-2}$ S/cm. Además, se ha comprobado que la conductividad de las películas no varía después de tres meses de almacenamiento.

ES 2 310 484 A1

Ejemplo 1

Preparación de una membrana con un 25% en peso de K_2TiF_6

5 En primer lugar se prepara una dispersión con los ingredientes necesarios para prevulcanizar el látex. Para ello se introducen en un molino de bolas 100 gr de azufre, 50 gr de dietilditiocarbamato de zinc, 20 gr de óxido de zinc, 20 gr de antioxidante, 2 gr de caprilato potásico, 2 gr de caseína y 200 gr de agua, y se agita durante dos horas. Para prevulcanizar el látex se añaden a un tanque provisto de un sistema de agitación mecánica 500 gr de látex concentrado (55% en peso de goma) y la cantidad de la dispersión, preparada como se comentó anteriormente, necesaria para que
10 por cada 100 partes de goma haya 2 partes de azufre. Para estabilizar la mezcla se añaden 10 gr de disolución acuosa de caprilato potásico al los y 10 gramos de Emulvin (un tensoactivo no iónico). La mezcla se agita a 200 rpm y se calienta durante 6 horas a 60°C.

15 Para preparar la dispersión de la carga inorgánica se añaden a un molino de bolas 100 gr de K_2TiF_6 400 gr de agua y unas gotas del tensoactivo Dolapix y se agita durante 40 minutos.

El último paso es la preparación de la mezcla, para lo cual se añaden en un vaso provisto de agitación mecánica (200 rpm) 200 gr de látex prevulcanizado, 185 gr de la dispersión de K_2TiF_6 , 1 ml de disolución KOH al 10% y 1 ml de disolución de Caprilato potásico al 10%. Se agita durante 3 horas a temperatura ambiente. Transcurrido ese
20 tiempo se toman con una pipeta 3 ml de la mezcla, se extienden sobre un vidrio nivelado hasta conseguir el espesor adecuado y se secan en una estufa a 70°C durante 60 minutos. A continuación se sumerge el molde en un baño de agua y se desmoldea la membrana manteniéndola siempre sumergida y lo mas extendida posible. Una vez desmoldeada se extrae del agua y se extiende sobre una superficie no adherente para dejarla secar.

25 De esta manera se han preparado membranas de 150 μm de espesor con una conductividad de 2×10^{-3} S/cm a 60°C y 81% de humedad relativa. En cuanto a las propiedades mecánicas, estas membranas eran muy elásticas, con un módulo al 100% de deformación muy bajo, 1,03 MPa, y un módulo al 500% de 6,15 MPa. Sin embargo, también son muy resistentes ya que alargan el 770% antes de romperse con una carga a la rotura de 21,1 MPa. Además, tienen una gran resistencia térmica, ya que su temperatura de descomposición, calculada por termogravimetría es de 365°C. En
30 cuanto a la absorción de agua, después de 24 horas de inmersión en agua destilada habían absorbido un 10% en peso.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Membranas híbridas orgánico-inorgánico de intercambio iónico **caracterizadas** por contener una matriz preparada a partir de látex de caucho natural y una carga inorgánica con conductividades protónicas bajas o altas y por tanto propiedades de conductor protónico regulables.

2. Método de preparación de membranas híbridas orgánico-inorgánico de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque comprende las etapas:

- 10 - prevulcanización del látex
- preparación de la dispersión de la carga inorgánica
- 15 - mezcla de la carga inorgánica con el látex
- conformado de las membranas.

20 3. Método de preparación de membranas híbridas orgánico-inorgánico de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 2 **caracterizado** porque la prevulcanización del látex se produce por un sistema de entrecruzamiento basado en azufre, acelerantes y antioxidantes, entre 30 y 70°C durante 2-15 horas.

4. Método de preparación de membranas híbridas orgánico-inorgánico de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 2 y 3 **caracterizado** porque las cargas inorgánicas usadas son SiO₂, TiO₂ y ZrO₂ obtenidos por sol-gel.

25 5. Método de preparación de membranas híbridas orgánico-inorgánico de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 2 a 4 **caracterizado** porque las cargas inorgánicas usadas son fluorosilicatos de litio (Li₂SiF₆), sodio, potasio, rubidio, cesio, amonio, magnesio, calcio, bario, cobre (II) y manganeso (II); fluoroboratos como el de sodio (NaBF₄), fluorotitanatos, como el Na₂TiF₆ o fluorozirconatos como el Na₂ZrF₆.

30 6. Método de preparación de membranas híbridas orgánico-inorgánico de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 2 a 5 **caracterizado** porque el contenido de cargas inorgánicas usadas esta comprendido entre el 0,1 y el 50% en peso.

35 7. Método de preparación de membranas híbridas orgánico-inorgánico de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 2 a 6 **caracterizado** porque el conformado se realiza a una temperatura entre 50 y 80°C durante un tiempo inferior a 60 minutos, desmoldeandolas por inmersión en un baño de agua.

40 8. Uso de las membranas definidas en las reivindicaciones anteriores como separador y electrolito sólido en dispositivos electroquímicos tales como, sensores y separadores de gases, etc.

9. Uso de las membranas definidas en las reivindicaciones anteriores como membranas de intercambio protónico en pilas de combustible.

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 310 484

⑫ Nº de solicitud: 200701781

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: **26.06.2007**

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 6458491 B1 (WIMBERLY R.A. et al.) 01.10.2002, columna 2, líneas 34-38; columna 4, líneas 14-16; columna 4, líneas 29-34; columna 5, líneas 36-41; columna 6, líneas 35-43; columna 7, líneas 5-28.	1,8,9
Y		2-7
Y	WO 2006018646 A1 (LRC PRODUCTS) 23.02.2006, página 4, párrafo 5; página 7, párrafo 6; página 8, párrafo 2.	2-7
A	GLASSE, M.D. et al. Polymer electrolytes based on modified natural rubber. Solid State Ionics, Abril 2002, Vol. 147, páginas 289-294. ISSN 0167-2738. Ver Introducción y parte experimental.	1-9
A	US 2004137296 A1 (SCHUNK W. et al.) 05.07.2004, párrafos [0002],[0011],[0023].	1-9
A	US 6059943 A (MURPHY O.J. et al.) 09.05.2000, columna 8, líneas 8-18.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

03.11.2008

Examinador

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

H01M 2/16 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)

C08L 7/02 (2006.01)