

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 291**

51 Int. Cl.:

C08F 214/18	(2006.01)	C08F 8/42	(2006.01)
C08F 214/24	(2006.01)	C08F 8/12	(2006.01)
C08F 230/02	(2006.01)		
C08F 8/40	(2006.01)		
C08F 8/20	(2006.01)		
C08J 5/22	(2006.01)		
B01D 71/82	(2006.01)		
B01D 71/32	(2006.01)		
H01M 8/10	(2006.01)		
C08F 216/18	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2010 E 10765806 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 2491063**

54 Título: **Copolímeros que comprenden grupos fosfonato y/o ácido fosfónico que pueden usarse para constituir membranas de pila de combustible**

30

Prioridad:

22.10.2009 FR 0957407

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.12.2013

73

Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
25, rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72

Inventor/es:

**TAYOUO, RUSSELL;
DAVID, GHISLAIN;
AMEDURI, BRUNO;
ROUALDES, STÉPHANIE;
GALIANO, HERVÉ y
BIGARRE, JANICK**

74

Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 434 291 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros que comprenden grupos fosfonato y/o ácido fosfónico que pueden usarse para constituir membranas de pila de combustible

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a copolímeros fluorados originales que comprenden grupos fosfonato y/o ácido fosfónico (eventualmente en forma de sales) así como a su procedimiento de preparación.

10

Estos copolímeros, que presentan excelentes capacidades fisicoquímicas, en particular en cuanto a capacidades de intercambio iónico, de estabilidad térmica y de estabilidad química, pueden encontrar su aplicación en la preparación de membranas intercambiadoras de iones, destinadas a las pilas de combustible, en particular pilas de combustible PEMFC (que significa "Proton Exchange Membrane Fuel Cell" para "pila de combustible con membrana intercambiadora de protones") y DMFC (que significa "Direct Methanol Fuel Cell" para "pila de combustible directa con metanol").

15

Estado de la técnica anterior

Una pila de combustible comprende, de manera clásica, un apilamiento de células elementales, en el interior de las cuales tiene lugar una reacción electroquímica entre dos reactivos que se introducen de manera continua. El combustible, tal como hidrógeno, para las pilas que funcionan con mezclas de hidrógeno/oxígeno (PEMFC) o metanol para pilas que funcionan con mezclas de metanol/oxígeno (DMFC), se pone en contacto con el ánodo, mientras que el comburente, generalmente oxígeno, se pone en contacto con el cátodo. El ánodo y el cátodo están separados por un electrolito, de tipo membrana intercambiadora de iones. La reacción electroquímica, cuya energía se convierte en energía eléctrica, se divide en dos semirreacciones:

20

- una oxidación del combustible, que se desarrolla en la superficie de contacto ánodo/electrolito que produce, en el caso de las pilas de hidrógeno, protones H^+ , que van a atravesar el electrolito en dirección al cátodo, y electrones, que llegan al circuito exterior, con el fin de contribuir a la producción de energía eléctrica;

30

- una reducción del comburente, que se desarrolla en la superficie de contacto electrolito/cátodo, con producción de agua, en el caso de las pilas de hidrógeno.

35

La reacción electroquímica tiene lugar a nivel de un conjunto electrodo-membrana-electrodo.

El conjunto electrodo-membrana-electrodo es un conjunto muy delgado con un grosor del orden del milímetro y cada electrodo se alimenta con gases combustible y comburente por ejemplo con ayuda de una placa acanalada, denominada placa bipolar.

40

La membrana conductora de iones es generalmente una membrana orgánica que comprende grupos iónicos que, en presencia de agua, permiten la conducción de los protones producidos en el ánodo mediante oxidación del hidrógeno.

45

Más precisamente, en medio acuoso, los grupos ácidos transportados por las membranas se disocian totalmente y liberan protones libres, que se rodean de una o varias moléculas de agua, garantizando así un transporte de protones según un mecanismo de transporte garantizado por el agua de hidratación. La movilidad de los protones en la membrana está por tanto estrechamente vinculada al contenido en agua (es decir, en otras palabras, a la capacidad de hinchamiento de la membrana) y la conductividad de la membrana (vinculada al número de sitios ácidos de la misma).

50

Además de la capacidad de garantizar la conducción de protones, las membranas también deben responder a las siguientes especificidades:

55

- una baja permeabilidad a los gases (concretamente al gas H_2 para las pilas PEMFC y al vapor de metanol para las pilas DMFC), con el fin de garantizar una buena estanqueidad entre los compartimentos anódico y catódico de la pila así como un rendimiento eléctrico y catalítico máximo;

60

- una captación de agua suficiente para favorecer una buena tasa de hinchamiento, con el fin de garantizar un buen transporte protónico a partir de una disociación de los protones ácidos, formando así una fase iónica hidratada en la totalidad del volumen de la membrana;

65

- una buena estabilidad electroquímica y mecánica, concretamente una inocuidad de reacción con respecto a los gases reactivos (tales como hidrógeno o los vapores de metanol) y una resistencia a las presiones de gas a las que se somete la pila.

Para intentar superar tales exigencias, los primeros polímeros que se han elaborado son polímeros que presentan grupos protógenos del tipo ácido sulfónico, más particularmente polímeros perfluorados sulfónicos tales como Nafion®. Estos polímeros presentan una buena transferencia protónica gracias a una fuerte acidez vinculada a los grupos ácido sulfónico y a un número de hidratación λ importante ($\lambda > 15$, definiéndose como el número de moléculas de agua por grupo protógeno). No obstante, las membranas elaboradas a partir de estos polímeros sólo presentan eficacia real para grandes tasas de hidratación y se encuentran por tanto limitadas a utilizaciones a baja temperatura (a saber, temperaturas inferiores a 90°C) y alta humedad relativa (por ejemplo, superior al 80%).

Se han propuesto otras alternativas distintas a Nafion® para la constitución de membranas para pila de combustible.

Así, algunos autores han propuesto membranas a base de polímeros que comprenden grupos heterocíclicos nitrogenados, permitiendo estos grupos una conducción protónica denominada "salto de protones" entre los grupos heterocíclicos (tal como se describe en J. Membr. Sci. 2001, 185, 29-39).

Para funcionar, estas membranas no necesitan en absoluto la presencia de una disolución acuosa. También debe observarse que la disociación protónica de los grupos heterocíclicos mencionados anteriormente es muy baja (presentando estos grupos un pKa superior al del agua), lo que necesita, para obtener una conductividad eficaz, añadir, en la membrana además de los polímeros, uno o varios dopantes que constituyen una fuente complementaria de aporte de protones.

Otros autores han propuesto membranas a base de polímeros que comprenden grupos protógenos de tipo ácido fosfónico, no obstante con los inconvenientes inherentes a estos grupos, a saber:

- una acidez de los grupos ácido fosfónico más baja que la de los grupos ácido sulfónico, lo que requiere una tasa de presencia de estos grupos en los polímeros más elevada que la de los grupos ácido sulfónico para obtener una conducción equivalente;

- dificultades de síntesis de este tipo de polímero.

Estos polímeros portadores de grupos ácido fosfónico pueden obtenerse mediante dos vías de síntesis:

- o bien mediante la polimerización de monómeros portadores de grupos fosfonato seguida por una hidrólisis de los grupos fosfonato para dar grupos ácido fosfónico;

- o bien mediante la introducción de grupos fosfonato en polímeros existentes seguida por una hidrólisis de los grupos fosfonato para dar grupos ácido fosfónico.

Con respecto a la primera vía, se usa poco, ya que no existen en el mercado monómeros apropiados que comprendan grupos fosfonato. Por tanto, para ponerla en práctica es necesario preparar dichos monómeros con frecuencia a costa de varias etapas de síntesis no triviales, que pueden ser costosas de poner en práctica debido al coste elevado de los reactivos.

Con respecto a la segunda vía, se han diseñado copolímeros partiendo de copolímeros de base que comprenden grupos aromáticos. Así, Laffite y Jannasch (J. Polym. Sci., Part A: Poly. Chem. 2007, 45, 269-283) han diseñado copolímeros portadores de grupos fosfónico partiendo de un copolímero de base que comprende grupos aromáticos portadores de grupos sulfona, y sometiendo a una etapa de litación y una etapa de fosfonación mediante acoplamiento cruzado, sustituyéndose así los grupos sulfona por grupos fosfonato seguido por una hidrólisis para transformarlos en grupos fosfónico. No obstante, la síntesis de estos copolímeros necesita condiciones de seguridad importantes debido a la utilización de butil-litio. Aún más importante, los copolímeros resultantes presentan una temperatura de transición vítrea elevada, lo que genera una conformación difícil en forma de membranas. Finalmente, estos copolímeros presentan una conductividad protónica de aproximadamente 5 mS/cm a 100°C para humedades relativas inferiores al 30% y con una capacidad de intercambio iónico que va de 0,6 a 1,8 meq/g.

Los inventores se han propuesto poner a punto copolímeros novedosos que puedan usarse para constituir membranas de pila de combustible, que respondan al siguiente pliego de condiciones:

- una conductividad protónica modulable, que pueda ser elevada para temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta 150°C y para humedades relativas inferiores al 50%;

- una estabilidad térmica a temperaturas elevadas, por ejemplo, que van hasta 150°C;

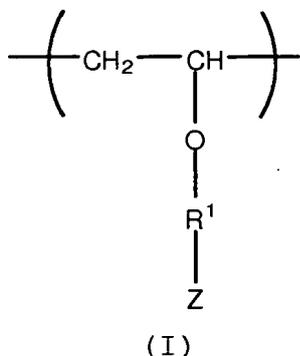
- una facilidad de conformación como membrana, vinculada concretamente a la aptitud de estos copolímeros para solubilizarse en disolventes orgánicos, tales como dimetilsulfóxido;

- una facilidad de síntesis de estos copolímeros.

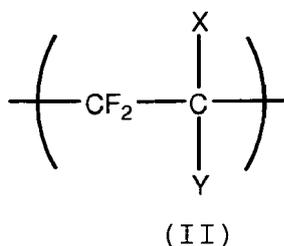
Exposición de la invención

Copolímeros que responden a las especificidades mencionadas anteriormente son copolímeros que comprenden al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (I):

5



y al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (II):



10

en las que:

15

- R¹ es un grupo alquileo;

- Z es un grupo -PO₃R₃R₄, representando R₃ y R₄, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un catión;

20

- X e Y representan, independientemente uno de otro, un átomo de halógeno o un grupo perfluorocarbonado.

Antes de proporcionar más detalles en la descripción, se proponen las siguientes definiciones.

25

Por grupo perfluorocarbonado se entiende, de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo que comprende exclusivamente átomos de carbono y átomos de flúor. Por ejemplo, puede tratarse de un grupo perfluoroalquilo, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, tal como un grupo perfluorometilo -CF₃.

Por grupo alquileo se entiende un grupo alquilo que forma un puente entre otros dos grupos que comprende, por ejemplo, de 1 a 10 átomos de carbono, tal como un grupo etileno -CH₂-CH₂-.

30

Según la invención, R¹ puede ser un grupo -CH₂-CH₂-.

35

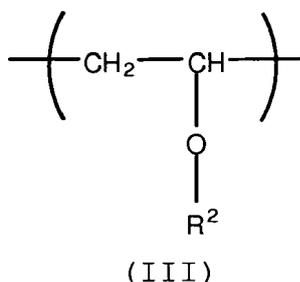
Según la invención, X e Y pueden representar cada uno un átomo de halógeno, tal como flúor y cloro, siendo al menos uno de los grupos X o Y, preferiblemente, un átomo de flúor o X puede representar un grupo perfluoroalquilo, tal como -CF₃ mientras que Y representa un átomo de halógeno, tal como F.

Los copolímeros de la invención pueden comprender del 40 al 80% molar de motivo de repetición de fórmula (I) y del 20 al 60% molar de motivo de repetición de fórmula (II).

40

El peso molecular en número de los copolímeros de la invención puede ir de 20.000 a 30.000 g.mol⁻¹.

Además de los motivos de repetición de fórmula (I) y (II) mencionados anteriormente, los copolímeros pueden comprender al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (III):



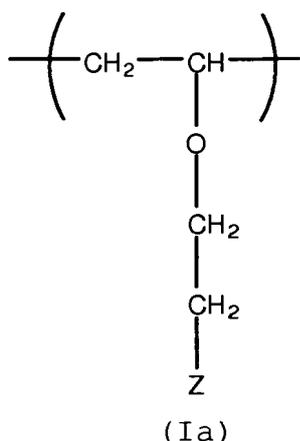
en la que R² es un grupo alquilo que puede comprender de 1 a 10 átomos de carbono, tal como un grupo etilo -CH₂-CH₃.

5 En este caso, los copolímeros pueden comprender del 10 al 40% molar de motivo de repetición de fórmula (I), del 40 al 80% molar de motivo de repetición de fórmula (II) y del 0 al 30% molar de motivo de repetición de fórmula (III).

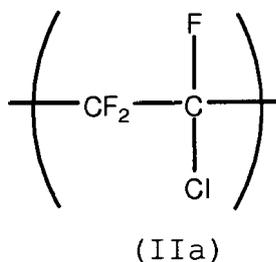
10 Desde un punto de vista estructural, los copolímeros de la invención pueden ser copolímeros al azar (lo que significa que los motivos de repetición mencionados anteriormente están distribuidos de manera aleatoria en el esqueleto del copolímero), copolímeros alternos (lo que significa que hay alternancia entre un motivo de repetición de fórmula (I) y un motivo de repetición de fórmula (II) y eventualmente un motivo de repetición de fórmula (III)).

Entre los copolímeros según la presente invención, pueden mencionarse los siguientes copolímeros particulares:

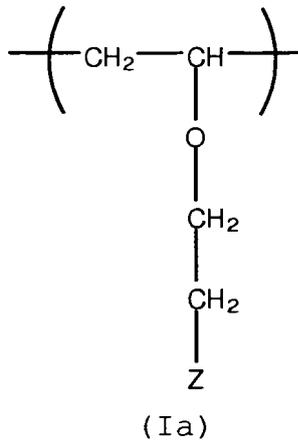
15 - copolímeros que comprenden como motivo de repetición según la fórmula (I) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (Ia):



20 siendo Z un grupo de fórmula -PO₃R₃R₄, representando R₃ y R₄ un grupo etilo -CH₂-CH₃ o un átomo de hidrógeno, y como motivo según la fórmula (II) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (IIa):

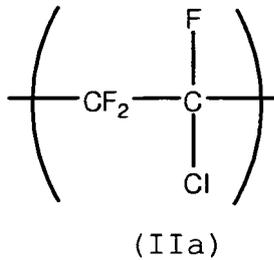


25 - copolímeros que comprenden como motivo de repetición según la fórmula (I) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (Ia):

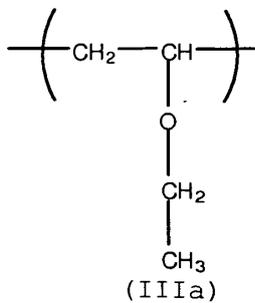


siendo Z un grupo de fórmula $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$, representando R_3 y R_4 un grupo etilo $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ o un átomo de hidrógeno,

5 y como motivo según la fórmula (II) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (IIa):

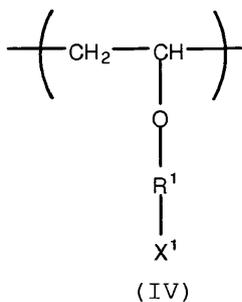


10 y como motivo según la fórmula (III) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (IIIa):

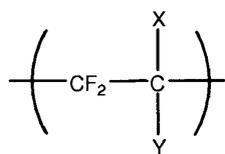


Los copolímeros de la invención pueden prepararse mediante un procedimiento de puesta en práctica sencillo que comprende:

15 - una etapa de reacción de un copolímero de base que comprende al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (IV):



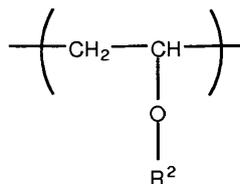
20 y al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (II):



(II)

en las que R¹, X e Y son tal como se definieron anteriormente y X¹ es un átomo de yodo,

5 y eventualmente un motivo de repetición de la siguiente fórmula (III):



(III)

en la que R² es tal como se definió anteriormente,

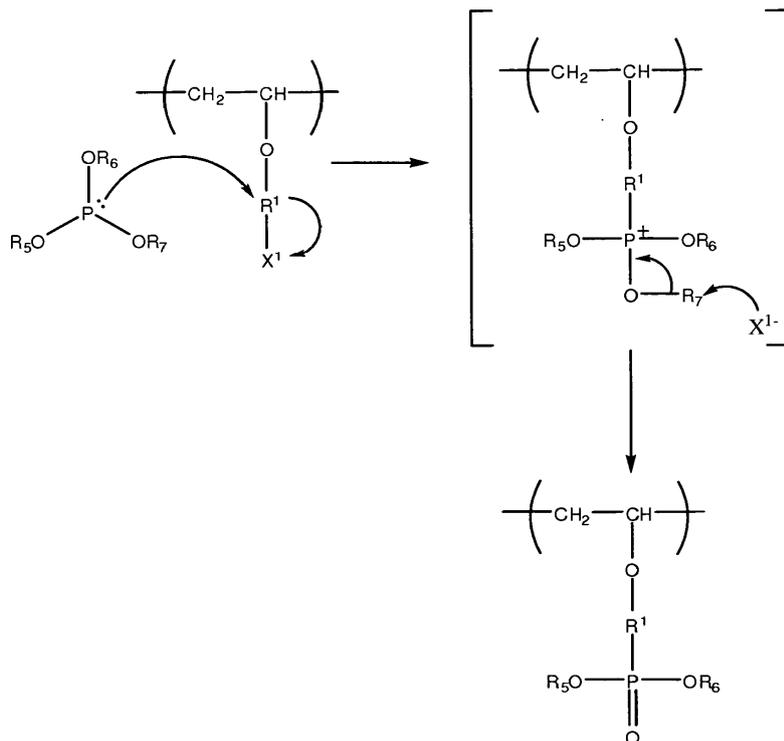
10 con un reactivo de fosfito de trialquilo, por medio de lo cual la totalidad o parte de los grupos X¹ se sustituyen por un grupo de fórmula -PO₃R₅R₆, representando R₅ y R₆ un grupo alquilo procedente del reactivo de fosfito de trialquilo;

15 - eventualmente, una etapa de hidrólisis del grupo -PO₃R₅R₆, por medio de lo cual dicho grupo se transforma en un grupo -PO₃R₃R₄, representando R₃ y R₄ un átomo de hidrógeno o un catión.

El reactivo de fosfito de trialquilo puede responder a la fórmula P(OR₅)(OR₆)(OR₇), representando R₅, R₆ y R₇ un grupo alquilo, tal como un grupo etilo.

20 Cuando se desea obtener copolímeros para los que R₃ y R₄ son grupos alquilo, no se necesita una etapa de hidrólisis tal como se mencionó anteriormente, ya que los grupos alquilo que constituyen R₃ y R₄ son simplemente los grupos R₅ y R₆ procedentes del reactivo de fosfito de trialquilo.

25 La etapa de sustitución de un átomo de yodo por un grupo fosfonato se conoce con el nombre de reacción de Arbuzov, que consiste en una reacción de sustitución nucleófila de tipo S_N2 según el siguiente esquema de reacción:

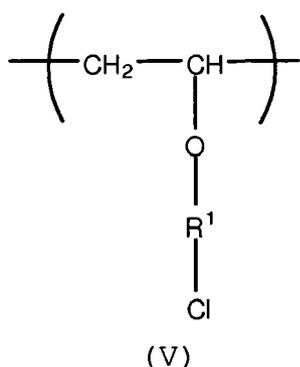


Esta reacción se realiza calentando el medio de reacción, por ejemplo, a una temperatura que va de 80 a 130°C, tal como 120°C.

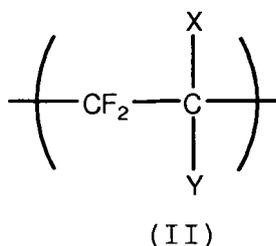
- 5 A continuación puede someterse el copolímero resultante a una etapa de aislamiento mediante precipitación, por ejemplo, con agua destilada, y después someterse a una etapa de secado.

- 10 El copolímero resultante de la reacción de Arbuzov, y tras un eventual aislamiento y un eventual secado, puede someterse a una etapa de hidrólisis susceptible de transformar el grupo fosfonato $-PO_3R_5R_6$ en grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, garantizándose esta etapa de hidrólisis a temperatura ambiente mediante la puesta en contacto del copolímero, en primer lugar, con un agente de sililación, tal como bromotrimetilsilano, seguida, en segundo lugar, por una puesta en contacto del copolímero sililado con un medio alcohólico, tal como metanol, por medio de lo cual se obtienen grupos ácido fosfónico, eventualmente en forma de sal.

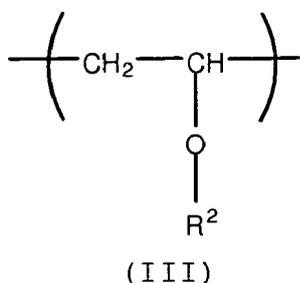
- 15 El copolímero de base mencionado anteriormente puede resultar de una reacción de yodación de un copolímero que comprende al menos un motivo de repetición de fórmula (V):



- 20 y al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (II):

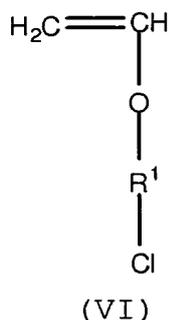


- 25 en las que R^1 , X e Y son tal como se definieron anteriormente y eventualmente al menos un motivo de repetición de fórmula (III):



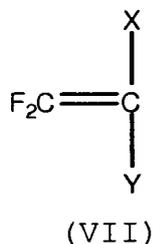
- 30 en la que R^2 es tal como se definió anteriormente,
con un reactivo de yodación, tal como una sal de yodo como yoduro de sodio.

- 35 El copolímero que comprende al menos un motivo de repetición de fórmula (V) y al menos un motivo de repetición de fórmula (II) y eventualmente al menos un motivo de repetición de fórmula (III) puede realizarse mediante un procedimiento de copolimerización, en particular, un procedimiento de copolimerización radicalaria que comprende una etapa de polimerización en presencia de un iniciador de radicales libres de al menos un monómero de la siguiente fórmula (VI):

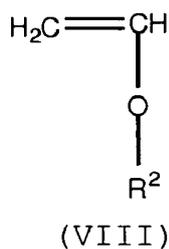


de al menos un monómero de la siguiente fórmula (VII):

5



y eventualmente de al menos un monómero de la siguiente fórmula (VIII):



10

siendo R^1 , X, Y y R^2 tal como se definieron anteriormente.

15 Un iniciador de radicales libres eficaz en el contexto de este procedimiento puede elegirse de los derivados de perpivalato, tales como perpivalato de terc-butilo.

La etapa de polimerización se realiza ventajosamente en un disolvente polar aprótico, el cual puede elegirse de los siguientes disolventes:

20 - dimetilformamida (DMF);

- acetonitrilo;

25 - un disolvente halogenado, tal como 1,1,2-trifluoro-1,2,2-tricloroetano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano;

- tetrahidrofurano;

- agua, y

30 - mezclas de los mismos.

En el caso en el que los monómeros usados existan en forma gaseosa (lo que es el caso concretamente del monómero clorotrifluoroetileno) y que la reacción se desarrolle a presión, ésta puede ponerse en práctica en un autoclave.

35

El procedimiento de la invención es particularmente ventajoso, ya que permite controlar la tasa de sustitución del copolímero de base mediante los grupos fosfonato y/o ácido fosfónico (eventualmente en forma de sales) actuando sobre la cantidad de motivos de fórmula (IV) presente en el copolímero de base. Además, este procedimiento es fácil de poner en práctica.

40

Los copolímeros según la invención, tal como los mencionados anteriormente, tienen la particularidad de presentar una buena estabilidad química y mecánica concretamente a temperaturas superiores a 100°C, incluso que van hasta 250°C, y eso sea cual sea la tasa de grupos fosfónico.

- 5 Debido a ello, la presente invención también tiene por objeto una membrana que comprende al menos un copolímero tal como se describió anteriormente.

10 Las membranas pueden prepararse de manera clásica, por ejemplo, mediante colada, es decir que el copolímero se pone en disolución en un disolvente adecuado, tal como acetona, y después se aplica sobre una superficie plana, por ejemplo una placa de vidrio, con ayuda de un dispositivo, tal como un aplicador manual.

A continuación se seca el copolímero que forma una película húmeda para formar una película de grosor adecuado, por ejemplo de 15 a 150 μm , después se desprende del sustrato.

- 15 Tales membranas que comprenden grupos ácido fosfónico pueden presentar una capacidad de intercambio iónico muy elevada, que puede llegar hasta 6 meq.g^{-1} . Debido a ello, estas membranas pueden usarse concretamente para aislar los compartimentos anódicos y catódicos de una pila de combustible que puede funcionar con los siguientes sistemas:

- 20 - hidrógeno, alcoholes, tales como metanol en el ánodo;
- oxígeno, aire en el cátodo.

25 Así, la presente invención también tiene por objeto un dispositivo de pila de combustible que comprende al menos una célula electroquímica que comprende una membrana tal como se definió anteriormente, membrana que está dispuesta entre dos electrodos.

30 Para preparar un dispositivo de este tipo, se coloca la membrana entre dos electrodos, por ejemplo, de tejido de carbono, eventualmente platinado, e impregnados por ejemplo con un copolímero según la invención. A continuación se prensa el conjunto mediante calentamiento.

A continuación se inserta este conjunto entre dos placas (por ejemplo, de grafito, denominadas placas bipolares, que garantizan la distribución de los gases y la conductividad eléctrica).

- 35 Ahora va a describirse la invención con referencia a los siguientes ejemplos, facilitados a título indicativo y no limitativo.

Breve descripción de los dibujos

40 La figura única representa un gráfico que ilustra la pérdida de masa P (en %) de copolímeros preparados en el ejemplo 1, el ejemplo 2 y el ejemplo 3 (respectivamente, curvas a, b y c) en función de la temperatura aplicada T (en °C).

Exposición detallada de modos de realización particulares

45 EJEMPLO 1

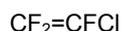
Este ejemplo comprende tres etapas:

- 50 - una etapa de síntesis de un copolímero mediante copolimerización de clorotrifluoroetileno y de 2-cloroetil vinil éter;
- una etapa de yodación del copolímero obtenido;
55 - una etapa de reacción de Arbuzov del copolímero yodado;
- una etapa de hidrólisis de los grupos fosfonato del copolímero.

a) Etapa de síntesis de un copolímero mediante copolimerización de clorotrifluoroetileno y de 2-cloroetil vinil éter

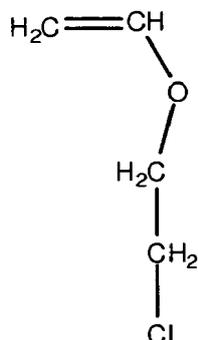
60 Los monómeros usados en el contexto de esta etapa son respectivamente:

* clorotrifluoroetileno de la siguiente fórmula:



65 denominado a continuación CTFE;

* 2-cloroetil vinil éter de la siguiente fórmula:



5

denominado a continuación CEVE.

El CTFE se presenta en forma gaseosa, lo que necesita el uso de un autoclave para poner en práctica esta etapa.

10 El autoclave está equipado con un agitador mecánico, de dos válvulas (una válvula de entrada y una válvula de salida de gas), de un disco de seguridad y de un manómetro de precisión.

15 En un primer momento, se introduce en el autoclave K_2CO_3 en forma de polvo a razón del 3% molar con respecto al CEVE, seguido por una puesta a presión del autoclave con 25 bares de nitrógeno durante aproximadamente 60 minutos. Una vez evacuado el nitrógeno, se pone el reactor a vacío durante aproximadamente 30 minutos, después se introduce el CEVE (20 g), perpivalato de terc-butilo (1,03 g) (a razón del 1% molar con respecto al CEVE), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (150 ml) y CTFE (24 g).

20 A continuación se coloca el autoclave con agitación y se calienta progresivamente hasta 75°C durante aproximadamente 15 horas. Se disuelve el producto de esta reacción en dietil éter y después se precipita en metanol y se pone a vacío a 50°C con vistas a un secado. El rendimiento de la reacción es del 75%.

25 La estructura del copolímero se controla mediante infrarrojos, RMN (^1H y ^{19}F), cromatografía en fase gaseosa (denominada a continuación GPC), calorimetría diferencial de barrido (denominada a continuación DSC), análisis termogravimétrico (denominado a continuación ATG) y mediante análisis elemental.

b) Yodación del copolímero obtenido en la etapa a)

30 Se solubiliza el copolímero obtenido en la etapa a) en acetona contenida en un matraz redondo de 1000 ml equipado con un agitador magnético. A continuación, se introducen 3 equivalentes de yoduro de sodio en el matraz redondo que se coloca en un baño de aceite, sobre un agitador con placa calefactora y equipado con un condensador. Se lleva la mezcla de reacción del matraz redondo a reflujo durante 7 días. A continuación se filtra el copolímero yodado y se precipita el filtrado en metanol y se coloca en una estufa a vacío a 50°C . El rendimiento global de la reacción es del 68%. La estructura del copolímero yodado se controla mediante infrarrojos, RMN (^1H y ^{19}F), GPC, DSC, ATG y mediante análisis elemental.

35

c) Reacción de Arbuzov con el copolímero yodado

40 En un matraz redondo de una boca de 250 ml equipado con un agitador magnético, se introducen sucesivamente 20 g de copolímero yodado y 100 ml de fosfito de trietilo, y se sumerge a continuación en un baño de aceite sobre un agitador con placa calefactora. Se calienta el baño a 120°C durante 24 horas. Se precipita el copolímero fosfonado en 2000 ml de agua destilada. Se coloca el producto obtenido tras filtración en una estufa a vacío a 90°C . El rendimiento global de la reacción es del 60%. La estructura del copolímero obtenido se controla mediante infrarrojos, RMN (^1H y ^{19}F), GPC, DSC, ATG y mediante análisis elemental.

45

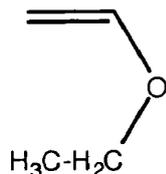
d) Hidrólisis de los grupos fosfonato portados por el copolímero obtenido en la etapa c)

50 En un matraz redondo de dos bocas de 250 ml, equipado con un condensador y con un agitador magnético, se introduce bajo atmósfera inerte 1 equivalente molar del copolímero obtenido en la etapa c) (15 g) que porta grupos fosfonato en diclorometano anhidro. Tras una destilación azeotrópica durante 30 minutos a reflujo, se introducen gota a gota y con ayuda de una jeringa 2,2 equivalentes molares de bromotrimetilsilano (12 ml). Se deja la mezcla de reacción con agitación a 40°C durante 24 horas bajo atmósfera inerte. Al final de la sililación, se evapora el disolvente a vacío. A continuación, se pone el producto en presencia de 30 ml de metanol y se deja con agitación durante 4 horas. Tras eliminación del metanol a vacío, se recupera el copolímero que porta grupo ácido fosfónico

mediante precipitación en agua destilada seguido por un secado en estufa (90°C/27 mbar). El rendimiento global de la reacción es del 52%. La estructura del copolímero funcionalizado con ácido fosfónico se controla con infrarrojos, RMN (^1H y ^{19}F), GPC, DSC, ATG y mediante análisis elemental. El copolímero obtenido presenta una solubilidad excelente en dimetilsulfóxido. La solubilidad del copolímero es una de las propiedades fundamentales buscadas, ya que permite poner en práctica el copolímero en forma de membranas.

EJEMPLO 2

El modo operatorio para obtener los copolímeros de este ejemplo sigue siendo similar al seguido en el ejemplo 1, salvo porque se añade un tercer monómero: etil vinil éter de la siguiente fórmula:



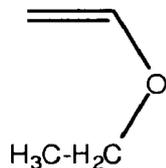
denominado a continuación EVE.

Para obtener una tasa de sustitución del 57%, se usan las proporciones molares (CTFE)/(CEVE)/(EVE): 50/30/20.

La estructura del copolímero que comprende grupos ácido fosfónico se controla con infrarrojos, RMN (^1H y ^{19}F), GPC, DSC, ATG y mediante análisis elemental. El copolímero obtenido presenta una solubilidad excelente en dimetilsulfóxido. La solubilidad del copolímero es una de las propiedades fundamentales buscadas, ya que permite poner en práctica el copolímero en forma de membranas.

EJEMPLO 3

El modo operatorio para obtener los copolímeros de este ejemplo sigue siendo similar al seguido en el ejemplo 1, salvo porque se añade un tercer monómero: etil vinil éter de la siguiente fórmula:



denominado a continuación EVE.

Para obtener una tasa de sustitución del 35%, se usan las proporciones molares (CTFE)/(CEVE)/(EVE): 50/20/30.

La estructura del copolímero que comprende grupos ácido fosfónico se controla con infrarrojos, RMN (^1H y ^{19}F), GPC, DSC, ATG y mediante análisis elemental. El copolímero obtenido presenta una solubilidad excelente en dimetilsulfóxido. La solubilidad del copolímero es una de las propiedades fundamentales buscadas, ya que permite poner en práctica el copolímero en forma de membranas.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la estabilidad térmica de los copolímeros presentados según el ejemplo 1 a 3 anteriormente.

Se evaluó la estabilidad térmica con ayuda de análisis termogravimétricos con un aparato TGA 51 de TA Instruments. Se calientan muestras de masas comprendidas entre 2 y 10 mg (más precisamente, 5 mg) a de 20 a 600°C (a razón de una subida de temperatura de 5°C/min.) bajo aire y con una isoterma previa a 100°C durante 30 minutos.

Se notifican los resultados de estos análisis en la figura única que representa la pérdida de masa (en %) con respecto a la temperatura (en °C).

Para los tres copolímeros preparados según los ejemplos 1-3 (cuyo comportamiento se ilustra respectivamente mediante las curvas a), b) y c) de la figura 1), se observa estabilidad térmica hasta 250°C. Más allá de esta temperatura, los copolímeros comienzan a descomponerse.

De estos resultados se desprende que los copolímeros de la invención pueden usarse a temperaturas elevadas,

concretamente en pilas de combustible cuya temperatura de uso puede llegar hasta 150°C.

EJEMPLO 5

5 Este ejemplo ilustra la conformación de los copolímeros preparados según los ejemplos 1 a 3 en membranas.

Para ello, en un primer momento, se procede a una puesta en dispersión del copolímero en un disolvente orgánico: dimetilsulfóxido (DMSO), representando el disolvente el 73% en masa con respecto a la masa del copolímero. Más precisamente, se introduce el copolímero en el disolvente y después se agita el conjunto durante al menos dos horas hasta una disolución completa del copolímero. A continuación se somete la disolución obtenida a un baño con ultrasonidos durante varios minutos.

15 En un segundo momento, se deposita la mezcla viscosa obtenida sobre una placa de teflón por medio de un aplicador manual ("Hand-coater") colocado bajo una campana de flujo laminar. A continuación, se garantiza una evaporación lenta del disolvente colocando la placa de teflón en una estufa, cuya temperatura se fija a 60°C durante 1 hora, después a 70°C durante 1 hora y finalmente a 90°C durante 12 horas.

20 Las membranas obtenidas a partir de los copolímeros del ejemplo 1, del ejemplo 2 y del ejemplo 3 presentan respectivamente un grosor de 60, 150 y 100 µm y una capacidad de intercambio iónico experimental de 5,76, 2,09 y 0,75 meq/g.

Esta capacidad de intercambio iónico experimental (denominada CII_{exp} a continuación) se determina mediante retrovaloración de los grupos ácido fosfónico en el copolímero siguiendo el siguiente protocolo:

25 *Secar las caras de la muestra de membrana con papel de filtro;

*Sumergir dos veces en una disolución de HCl 1 M (a razón de 50 ml cada vez para una membrana de 2 cm²);

30 *Realizar aclarados sucesivos con agua destilada (3 veces);

*Sumergir en una disolución que contiene 5 ml de NaOH 0,1 N y 50 ml de NaCl 0,1 N (constituyendo esta disolución la disolución de intercambio), con el fin de favorecer el intercambio entre H⁺ y Na⁺ con una agitación suave durante 4 horas;

35 *Valorar los aniones OH⁻ de la disolución de intercambio con una disolución de HCl 10⁻² M (denominada disolución de valoración).

El volumen de la disolución de intercambio debe medirse con precisión. A continuación se calcula la CII_{exp} experimental (en meq.g⁻¹) mediante la siguiente ecuación:

$$40 \quad CII_{exp} = [OH^-] \cdot V / m_s$$

en la que:

45 [OH⁻] = concentración de la disolución de intercambio en OH⁻ (mol/l);

V = volumen de la disolución de intercambio (en ml);

50 m_s = masa seca de la muestra (en g) determinada mediante pesada en el desecador de halógeno HR53 (de Mettler Toledo).

EJEMPLO 6

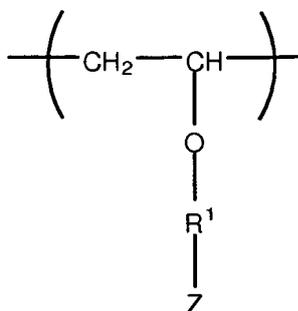
55 Este ejemplo ilustra los resultados electroquímicos obtenidos a partir de las membranas preparadas el ejemplo 5, en particular, en cuanto a la conductividad protónica.

Las mediciones de conductividad protónica se determinan mediante espectroscopía de impedancia compleja usando un banco de adquisición, formado por un analizador de frecuencia (Solartron SI 1255) acoplado a una célula de medición equipada con dos electrodos de platino con una superficie activa de 0,785 cm². Las mediciones se realizan en una cámara climática, con el fin de fijar la tasa de humedad y la temperatura durante los ensayos.

Las mediciones de conductividad protónica a temperatura ambiente (con una humedad relativa próxima al 100%) conducen a valores de aproximadamente 20 mS/cm.

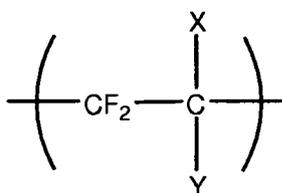
REIVINDICACIONES

1. Copolímero que comprende al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (I):



5 (I)

y al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (II):



(II)

10

en las que:

- R¹ es un grupo alquileo;

15 - Z es un grupo -PO₃R₃R₄, representando R₃ y R₄, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un catión;

- X e Y representan, independientemente uno de otro, un átomo de halógeno o un grupo perfluorocarbonado.

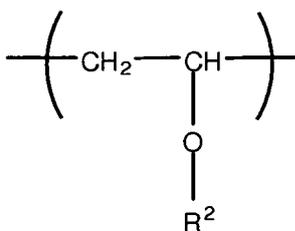
20 2. Copolímero según la reivindicación 1, en el que R¹ es un grupo de fórmula -CH₂-CH₂-.

3. Copolímero según la reivindicación 1 ó 2, en el que X e Y representan cada uno un átomo de halógeno, siendo al menos uno de los grupos X o Y un átomo de flúor.

25 4. Copolímero según la reivindicación 1 ó 2, en el que X representa un grupo perfluoroalquilo, mientras que Y representa un átomo de halógeno.

5. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, al menos un

30

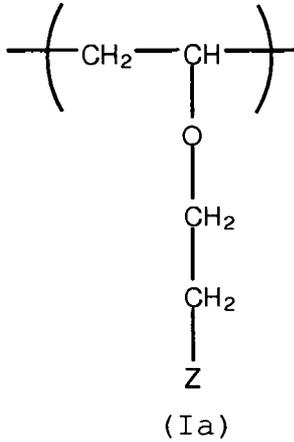


(III)

en la que R² es un grupo alquilo.

35 6. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 5, elegido de los siguientes copolímeros:

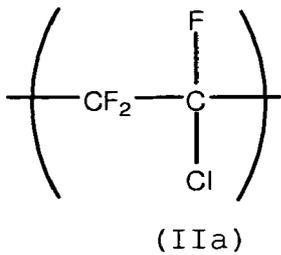
- copolímeros que comprenden como motivo de repetición según la fórmula (I) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (Ia):



5

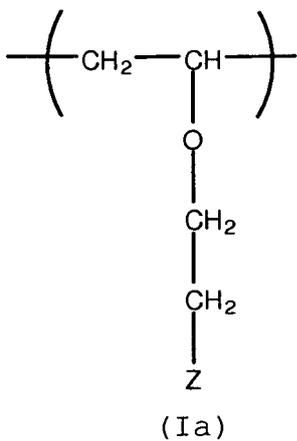
siendo Z un grupo de fórmula $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$, representando R_3 y R_4 un grupo etilo $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ o un átomo de hidrógeno, y como motivo según la fórmula (II) un motivo de repetición de la fórmula (IIa) siguiente:

10



- copolímeros que comprenden como motivo de repetición según la fórmula (I) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (Ia):

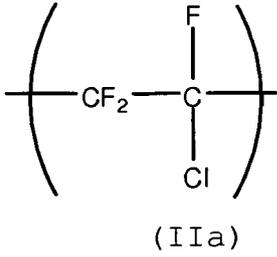
15



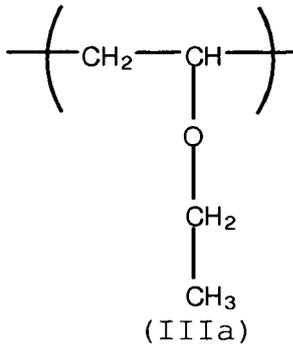
siendo Z un grupo de fórmula $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$, representando R_3 y R_4 un grupo etilo $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ o un átomo de hidrógeno,

20

y como motivo según la fórmula (II) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (IIa):

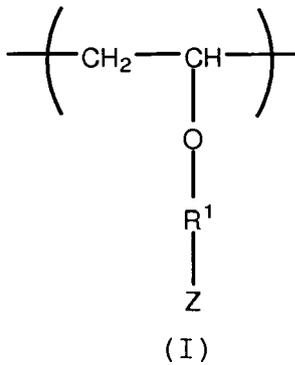


y como motivo según la fórmula (III) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (IIIa):



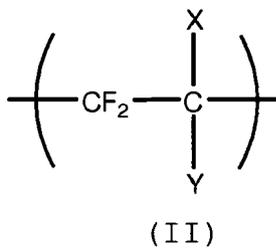
5

7. Procedimiento de preparación de un copolímero que comprende al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (I):



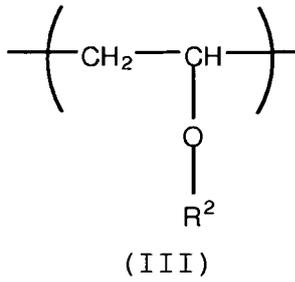
10

y al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (II):



15

y eventualmente al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (III):

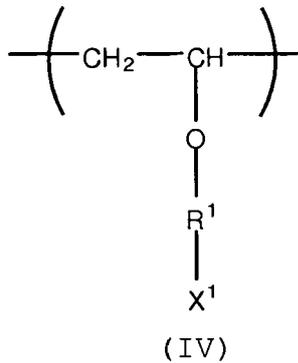


en las que:

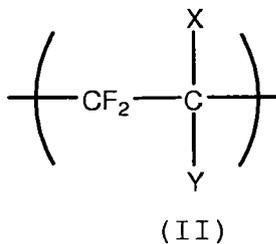
- 5 - R¹ es un grupo alquileo;
- R² es un grupo alquilo;
- 10 - Z es un grupo -PO₃R₃R₄, representando R₃ y R₄, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un catión;
- X e Y representan, independientemente uno de otro, un átomo de halógeno, un grupo perfluorocarbonado,

que comprende las siguientes etapas:

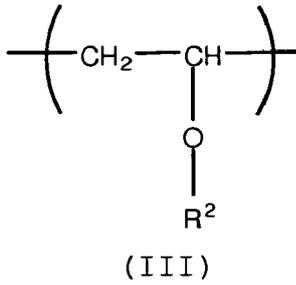
- 15 - una etapa de reacción de un copolímero de base que comprende al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (IV):



- 20 y al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (II):



- 25 en las que R¹, X e Y son tal como se definieron anteriormente y X¹ es un átomo de yodo, y eventualmente un motivo de repetición de la siguiente fórmula (III):



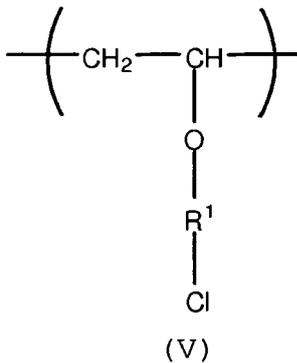
en la que R² es tal como se definió anteriormente,

5 con un reactivo de fosfito de trialquilo, por medio de lo cual la totalidad o parte de los grupos X¹ se sustituyen por un grupo de fórmula -PO₃R₅R₆, representando R₅ y R₆ un grupo alquilo procedente del reactivo de fosfito de trialquilo;

- eventualmente, una etapa de hidrólisis del grupo -PO₃R₅R₆, por medio de lo cual dicho grupo se transforma en un grupo -PO₃R₃R₄, representando R₃ y R₄ un átomo de hidrógeno o un catión.

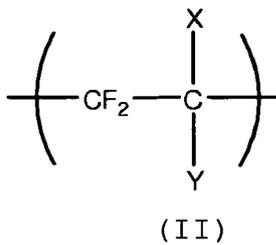
10 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el reactivo de fosfito de trialquilo responde a la fórmula P(OR₅)(OR₆)(OR₇), representando R₅, R₆ y R₇ un grupo alquilo.

15 9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que el copolímero de base resulta de una reacción de yodación de un copolímero que comprende al menos un motivo de repetición de fórmula (V):

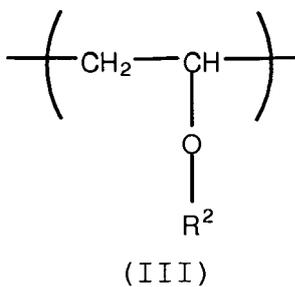


y al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (II):

20



y eventualmente al menos un motivo de repetición de fórmula (III):

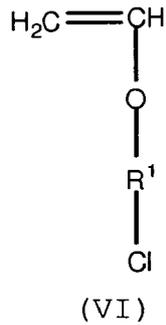


25

en las que R^1 , R^2 , X e Y son tal como se definieron en la reivindicación 7;

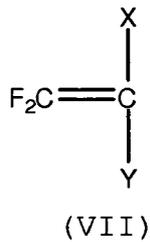
con un reactivo de yodación.

- 5
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el copolímero que comprende al menos un motivo de repetición de fórmula (V), al menos un motivo de repetición de fórmula (II) y eventualmente al menos un motivo de repetición de fórmula (III) se obtiene mediante un procedimiento de copolimerización que comprende una etapa de polimerización en presencia de un iniciador de radicales libres de al menos un monómero de la siguiente fórmula (VI):

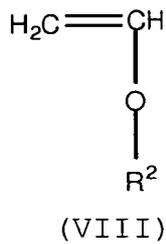


de al menos un monómero de la siguiente fórmula (VII):

15



y eventualmente de al menos un monómero de la siguiente fórmula (VIII):



20

siendo R^1 , R^2 , X e Y tal como se definieron en la reivindicación 7.

25

11. Membrana que comprende al menos un copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

12. Dispositivo de pila de combustible que comprende al menos una célula electroquímica que comprende una membrana según la reivindicación 11, membrana que está dispuesta entre dos electrodos.

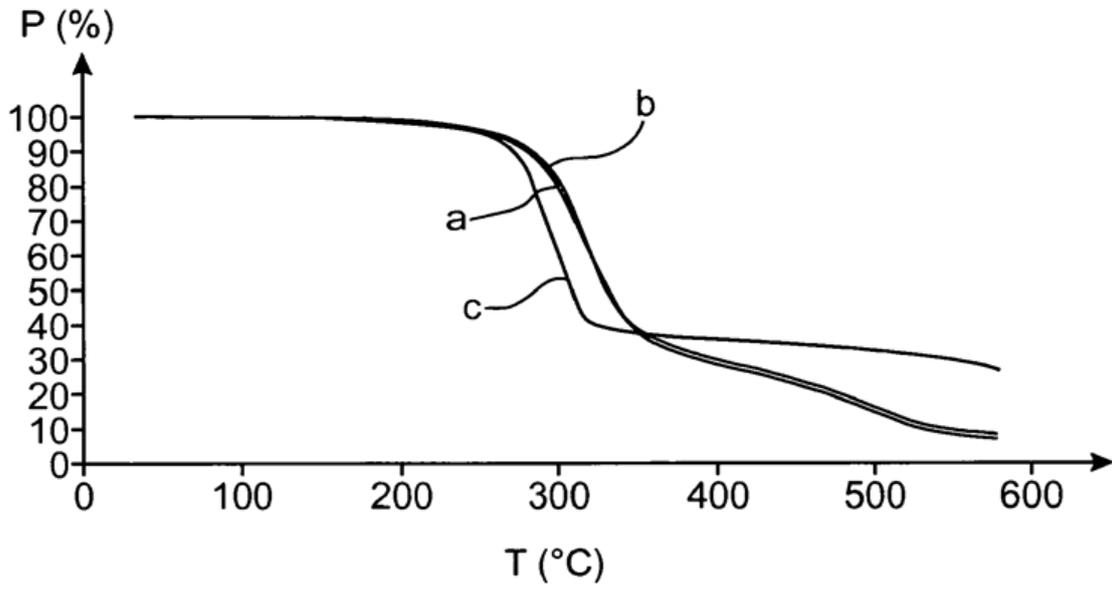


Figura única