

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 572**

51 Int. Cl.:

C08F 216/14 (2006.01)

C08F 228/02 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2010 E 10730485 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 2454295**

54 Título: **Copolímeros fluorados, membranas preparadas a partir de los mismos y dispositivo de pila de combustible que comprende estas membranas**

30 Prioridad:

15.07.2009 FR 0954889

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

03.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SOULES, AURÉLIEN;
AMEDURI, BRUNO;
BOUDEVIN, BERNARD y
GALIANO, HERVÉ**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 530 572 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 fluorados, membranas preparadas a partir de los mismos y dispositivo de pila de combustible que comprende estas membranas

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a copolímeros fluorados originales que comprenden, entre otras cosas, motivos perfluorados y a su procedimiento de preparación.

10 Estos copolímeros, que presentan excelentes capacidades fisicoquímicas, en particular, capacidades de intercambio iónico elevadas, encuentran su aplicación, en particular, en la preparación de membranas de intercambio de iones, destinadas a las pilas de combustible.

15 Por tanto, los copolímeros de la invención pueden encontrar su aplicación en el diseño de membranas de intercambio de iones destinadas a las pilas de combustible, en particular de pilas de combustible que tienen una membrana como electrolito tales como las pilas de PEMFC (que significa "Proton Exchange Membrane Fuel Cell" por "pila de combustible con membrana de intercambio de protones") y DMFC (que significa "Direct Methanol Fuel Cell" por "pila de combustible de metanol directo").

20 **Estado de la técnica anterior**

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

30 - 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;

35 - 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.

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

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

45 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.

50 Las membranas comerciales más usadas actualmente son las membranas comercializadas con las marcas Nafion®, Flemion®, 3M®, Fumion® e Hyflon Ion® producidas a escala industrial.

A pesar de los altos valores de conductividad alcanzados (por ejemplo, hasta 100 mS/cm), las membranas mencionadas anteriormente presentan los siguientes inconvenientes principales:

55 - son permeables a los alcoholes, en particular al metanol, lo que hace que sean incompatibles con un uso en pilas DMFC;

- no pueden usarse en condiciones secas, lo que impide su uso a temperaturas superiores a 85°C;

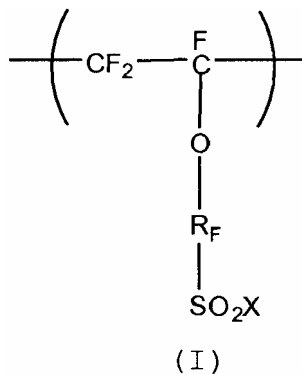
60 - presentan un coste elevado.

Los inventores se han propuesto desarrollar copolímeros novedosos susceptibles de usarse para constituir membranas de pila de combustible, que sean susceptibles de presentar una buena conductividad protónica compatible con el uso mencionado anteriormente, que presenten un carácter hidrófobo que impida, cuando se ponen en forma de membrana, una difusión de agua o de disolventes alcohólicos a través de los mismos y que presenten una estabilidad térmica y una inercia química.

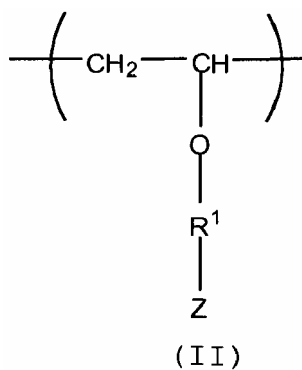
Exposición de la invención

Por tanto, la invención se refiere a copolímeros fluorados 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

- R_F representa una cadena perfluorocarbonada que comprende eventualmente uno o varios átomos de oxígeno;

- X representa un átomo de halógeno o un grupo OR, representando R un átomo de hidrógeno o un catión (tal como Na, K);

20

- R^1 representa una cadena hidrocarbonada o una cadena perfluorocarbonada;

- Z representa una cadena perfluorocarbonada.

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

25

Por cadena hidrocarbonada se entiende, de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo que comprende a la vez átomos de carbono y átomos de hidrógeno. Por ejemplo, puede tratarse de un grupo alquileo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, tal como un grupo etileno $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, concretamente para el grupo R^1 .

30

Por cadena perfluorocarbonada se entiende, de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo que comprende a la vez átomos de carbono y átomos de flúor. Por ejemplo, puede tratarse de un grupo perfluoroalquilo (concretamente para el grupo Z) que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, tal como un grupo perfluorooctilo. Puede tratarse, cuando la cadena es divalente, es decir que está colocada entre otros dos grupos (lo cual es el caso de R^1 y R_F), de un grupo perfluoroalquileo, en el que pueden intercalarse uno o varios átomos de oxígeno, lo cual puede ser el caso concretamente para el grupo R_F .

35

Gracias a la presencia simultánea en el interior de los copolímeros de al menos un motivo de repetición de fórmula (I) y al menos un motivo de repetición de fórmula (II), los copolímeros de la invención van a adoptar una microestructura original en el sentido en que los grupos laterales perfluorados hidrófobos van a generar una separación de fases entre las "agrupaciones" iónicas inducidas por los grupos sulfonato o ácido sulfónico y ellos mismos.

40

Los copolímeros de la invención, gracias a la presencia de flúor, también son químicamente estables y no se degradan, concretamente cuando se colocan en condiciones ácidas. Por tanto, en medio ácido, debido a la presencia de los grupos $-\text{SO}_2\text{X}$, tal como se definieron anteriormente, estos copolímeros van a poder garantizar la circulación de protones entre los diferentes grupos $-\text{SO}_2\text{X}$ del copolímero, sin que haya degradación del esqueleto del copolímero.

Además, la presencia de grupos fluorados confiere a los copolímeros resultantes un carácter hidrófobo que hace que estos copolímeros sean poco permeables al agua y a los disolventes polares tales como los disolventes alcohólicos, cuando se ponen estos copolímeros en forma de membranas.

Según la invención, R_f puede ser un grupo perfluorocarbonado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono y que comprende de 1 a 5 átomos de oxígeno.

Z puede ser un grupo perfluorocarbonado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono.

R^1 puede ser un grupo alquileo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono, tal como un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

X puede ser un átomo de flúor o un grupo $-\text{OH}$.

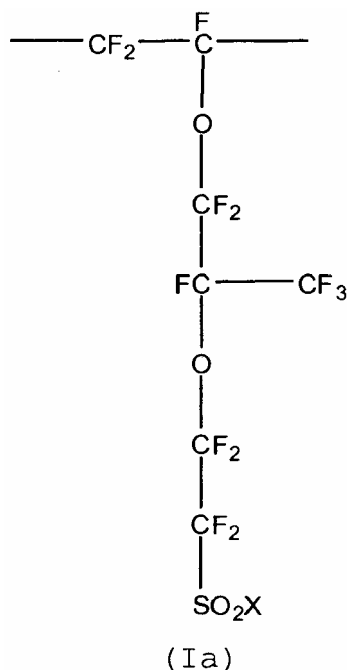
Los copolímeros de la invención pueden comprender del 25 al 75% en moles de motivo de repetición de fórmula (I) y del 75 al 25% molar de motivo de repetición de fórmula (II).

La masa molar de los copolímeros de la invención puede ir de 2000 a $100000 \text{ g.mol}^{-1}$.

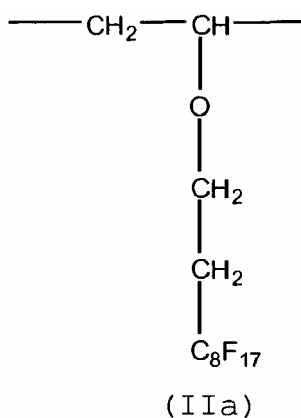
Los copolímeros de la invención pueden ser copolímeros al azar o alternantes.

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

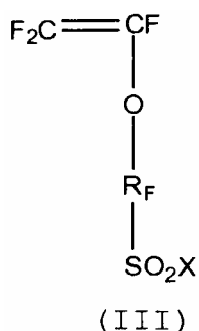
- el copolímero que comprende como motivo de repetición según la fórmula (I) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (Ia):



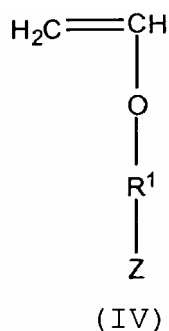
teniendo X la misma definición que la facilitada anteriormente y como motivo de repetición según la fórmula (II) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (IIa):



5 Los copolímeros de la invención pueden obtenerse mediante un procedimiento de preparación, en particular mediante un procedimiento de polimerización por radicales que comprende una etapa de polimerización en presencia de un iniciador de radicales libres de al menos un monómero de la siguiente fórmula (III):



10 y de al menos un monómero de la siguiente fórmula (IV):



siendo R_F , X, Z y R^1 tal como se definieron anteriormente.

15 Un iniciador de radicales libres eficaz en el contexto de este procedimiento puede elegirse de los derivados de peroxipivalato, tales como el peroxipivalato de terc-butilo (denominado TBPPi), los derivados de peróxido tales como el peróxido de di-terc-butilo, los derivados de sulfato tales como el persulfato de sodio o de amonio.

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

- la dimetilformamida (DMF);
- el acetonitrilo;
- 25 - un disolvente halogenado tal como el 1,1,2-trifluoro-1,2,2-tricloroetano, el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano;
- el tetrahidrofurano;
- 30 - el agua, y

- las mezclas de los mismos.

5 Cuando X representa un átomo de halógeno, el procedimiento de la invención puede comprender además tras la etapa de polimerización una etapa de hidrólisis ácida que permite transformar los grupos X en la función OR, siendo R tal como se definió anteriormente.

10 Tras la etapa de polimerización, el procedimiento de la invención puede comprender una etapa de aislamiento del copolímero del medio de reacción, pudiendo consistir esta etapa de aislamiento en añadir al medio de reacción un disolvente de precipitación, tal como pentano frío seguido por una filtración del precipitado obtenido.

Los copolímeros según la invención, tal como se mencionaron anteriormente, tienen como particularidad el presentar una buena estabilidad química y mecánica concretamente a temperaturas superiores a 100°C.

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

20 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, 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.

25 Tales membranas, concretamente cuando X representa -OH, presentan una capacidad de intercambio iónico muy elevada, superior a 1,5 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:

30 - hidrógeno, alcoholes, tales como metanol en el ánodo;

- oxígeno, aire en el cátodo.

35 Debido a ello, la presente invención también tiene por objeto un dispositivo de pila de combustible que comprende al menos una membrana tal como se definió anteriormente.

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 copolímero, según la invención. Se prensa el conjunto mediante calentamiento.

40 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).

A continuación va a describirse la invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos, facilitados a modo indicativo y no limitativo.

45 **Exposición detallada de modos de realización particulares**

En los siguientes ejemplos, se usan los siguientes reactivos:

50 - el peroxipivalato de terc-butilo (denominado a continuación TBPPi) usado como iniciador de radicales libres, lo proporcionó Akzo Nobel;

- el acetonitrilo, el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, se destilaron antes de su uso;

55 - el perfluoro(4-metil-3,6-dioxaoct-7-eno)fluoruro de sulfonilo (PFVES) y el vinil éter de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo (FAVE-8) se destilaron antes de su uso;

- el carbonato de litio Li₂CO₃ se usó tal cual.

60 Los análisis mediante espectroscopía ¹H-RMN y ¹⁹F-RMN se realizaron con un espectrómetro de 400 MHz de Bruker con acetona deuterada como disolvente. Los desplazamientos químicos se definen en ppm con respecto al trimetilsilano (TMS) para ¹H-RMN y CFC₃ para ¹⁹F-RMN. Las condiciones experimentales para ¹H-RMN (o ¹⁹F-RMN) son las siguientes:

65 - ángulo de pulso: 90° (o 30°);

- tiempo de adquisición: 4,5 s (o 0,7 s);

- retardo entre impulsos: 2 s (o 5 s);

5 - número de barridos: 16 (o 64);

- duración de impulsos para ^{19}F -RMN: 5 ms.

10 Los espectros de IR mediante transformada de Fourier se realizaron con un espectrómetro de Fourier Nicolet 510P con una precisión de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ usando un software OMNIC®.

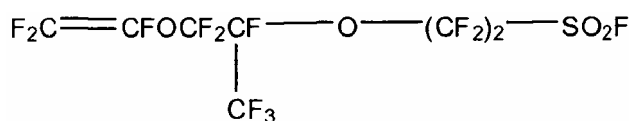
15 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó mediante un aparato de Perkins Elmer Pyris 1 conectado a un microordenador. El aparato se calibró con indio y n-octano. Tras su inserción en el aparato, se enfrió inicialmente la muestra a -105°C durante 15 minutos. A continuación, se realizó el primer barrido a una velocidad de calentamiento de $40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 80°C , manteniéndose esta temperatura durante 2 minutos. A continuación se enfrió el conjunto a -105°C a una velocidad de $320^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y se dejó 10 minutos a esta temperatura antes del segundo barrido realizado a una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Finalmente, se puso en práctica otro ciclo de calentamiento y se realizó un tercer barrido a una temperatura de calentamiento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para acceder a los valores de temperaturas de transición vítrea (T_g).

20 Los análisis termogravimétricos se realizaron en un aparato de Texas Instrument TGA 51-133 bajo aire a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 600°C .

25 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de membranas perfluorosulfónicas a partir de la copolimerización de los monómeros perfluoro(4-metil-3,6-dioxaoct-7-eno)fluoruro de sulfonilo (PFVES) con vinil éter de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo (FAVE-8).

30 Dichos monómeros responden respectivamente a las siguientes fórmulas:

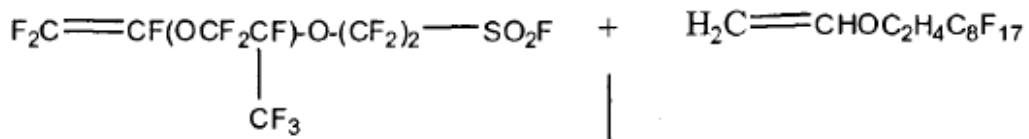


Se ponen los monómeros mencionados anteriormente en contacto en un tubo de Carius de borosilicato (longitud de 130 mm, diámetro interno de 10 mm, grosor de 2,5 mm y volumen total de 8 cm^3). A continuación se introduce el iniciador peroxipivalato de terc-butilo (a un contenido del 1% con respecto a la cantidad de monómeros) y acetonitrilo. Se enfría el tubo con nitrógeno líquido conectado a una línea de vacío y se purga varias veces mediante evacuación del nitrógeno. A continuación, se sella el tubo y se sumerge en nitrógeno líquido, después se coloca en un agitador y se calienta a 75°C durante 12 horas. Tras la reacción, se enfría el tubo con nitrógeno líquido, se abre y se precipita el producto obtenido en acetona en frío, después se seca.

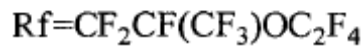
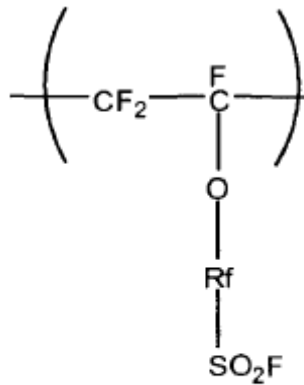
45 En la siguiente tabla se indican las condiciones operativas de los ensayos puestos en práctica:

N.º de ensayo	TBPPi (mg)	FAVE-8 (g)	PFVES (g)	% en moles de PFVES (en el reactor)	Acetonitrilo (ml)
1	17,2	2,0	0,2	10	5
2	19,3	2,0	0,5	20	4
3	22,1	2,0	0,8	30	5
4	25,8	2,0	1,2	40	3
5	28,1	2,0	1,5	45	5
6	34	2,2	2,0	50	6
7	30,9	1,8	2,0	55	5
8	28,4	1,5	2,0	60	7
9	26,1	1,2	2,0	65	5
10	24,3	0,9	2,0	70	4
11	21,2	0,5	2,0	80	5
12	18,9	0,2	2,0	90	6

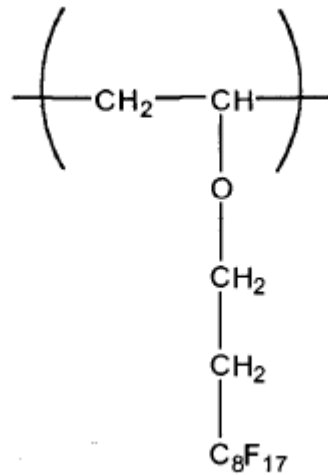
El esquema de reacción puede ser el siguiente:



Copolímero que comprende un motivo de repetición de la siguiente fórmula:



y un motivo de repetición de la siguiente fórmula



5

Se analizan los copolímeros obtenidos mediante espectroscopía RMN de flúor (^{19}F -RMN), agrupándose los resultados de este análisis en la siguiente tabla.

Desplazamiento químico (en ppm)	Parte química asociada	Integral asociada con el pico de desplazamiento químico
45	$-\text{SO}_2\text{F}$	I ₊₄₅
de -77 a -80	$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	I ₋₇₇
-82	$-(\text{CF}_2)_7-\text{CF}_3$	I ₋₈₂
-112	$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	I ₋₁₁₂
-114	$-\text{CF}_2-(\text{CF}_2)_6-\text{CF}_3$	I ₋₁₁₄
-122	$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})$	I ₋₁₂₂

ES 2 530 572 T3

de -122 a -127	<u>-CF₂-(CF₂)₆-CF₃</u>	I ₋₁₂₇
-125	<u>-CF₂CF(OR_FSO₂F)</u>	I ₋₁₂₅
-144	<u>-OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F</u>	I ₋₁₄₄

Los átomos de flúor subrayados son los que corresponden a los desplazamientos químicos.

- 5 Por tanto, de esta tabla destacan los picos característicos centrados en el valor de +45 ppm atribuibles a la función fluoruro de sulfonilo de la unidad de PFVES. Otras señales demuestran la presencia de una unidad de PFVES, en este caso las señales que van de -77 a -80 ppm, -112 ppm y -144 ppm atribuibles respectivamente a los átomos de flúor presentes respectivamente en los siguientes grupos: -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F, -OCF₂CF₂SO₂F y -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F. Además, las señales centradas en -82 y -114 ppm y situadas en la zona que se
- 10 escalona de -122 a -127 ppm corresponden a los diferentes átomos de flúor de las unidades de FAVE-8, respectivamente -(CF₂)₇-CF₃, -CF₂-(CF₂)₆-CF₃, -CF₂-(CF₂)₆-CF₃.

Se evaluó la cantidad de unidades monoméricas introducidas en los copolímeros usando las siguientes fórmulas, basándose en los espectros de RMN de flúor:

15 $\% \text{ en moles de unidades procedentes de PFVES} = (I_A / (I_A + I_B)) * 100$ (fórmula 1a)

$\% \text{ en moles de unidades procedentes de FAVE-8} = (I_B / (I_B + I_A)) * 100$ (fórmula 1b)

con

20
$$I_A = (I_{+45} + I_{-77} + I_{-112} + I_{-144}) / 11$$

$$I_B = (I_{-82} + I_{-114} + I_{-127}) / 17$$

- 25 Para composiciones molares de PFSVE en el reactor de respectivamente el 10, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80 y el 90% molar, se obtienen copolímeros que comprende un % molar de unidades procedentes de PFVES de respectivamente el 25, 30, 40, 50, 50, 50, 50, 50, 60, 70 y el 75.

Se observó que para contenidos iniciales de PFVES en el reactor que van del 40 al 65% molar, los copolímeros resultantes presentan una alternancia de motivos procedentes de PFVES y de FAVE-8.

- 30 Para los ensayos mencionados anteriormente, se procedió a la medición de la temperatura de transición vítrea (T_g) y a la medición de la temperatura de degradación (Td₁₀) (bajo oxígeno) (a saber la temperatura a partir de la cual se degrada el 10% en masa del copolímero) obtenidas respectivamente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y mediante análisis termogravimétrico (TGA).

- 35 Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

% de unidades de PFVES en el copolímero (% en moles)	T _g (°C)	Td ₁₀ (°C) (bajo oxígeno)
25	-26	267
30	-20	320
40	-20	375
50	-20	420
50	-20	420
50	-20	420
50	-20	420
50	-20	420
60	-22	280
70	-24	255
75	-28	243

- 40 Se desprende que los copolímeros obtenidos presentan temperaturas de transición muy bajas, concretamente cuando el contenido de unidades de PFVES es muy elevada (concretamente T_g = -28°C para un contenido del 75%).

Esto puede atribuirse a la presencia de grupos colgantes que comprenden 2 átomos de oxígeno en las unidades de PFVES y únicamente uno en las unidades de FAVE-8.

- 45 Se desprenden valores de Td₁₀ muy elevados, lo que hace que estos copolímeros sean interesantes con vistas a usarse en pilas de combustible, en particular para valores del % de unidades de PFVES que van del 40 al 50% en

los que la Td_{10} es igual a 420°C.

Ejemplo 2

5 Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero cuya función cloruro de sulfonilo se hidroliza para dar una función sulfonato a partir de un copolímero preparado según el ejemplo 1 (ensayo para el cual el copolímero obtenido comprende el 25% en moles de unidades procedentes de PFVES).

10 Se colocan 2 g de copolímero en un vaso de precipitados de 50 ml y se agitan con 30 ml de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano. A esta disolución se le añaden gota a gota 20 ml de una disolución que comprende Li_2CO_3 (2,5 eq.) en metanol ($0,5 \text{ mol.l}^{-1}$).

Tras la adición, se agita la disolución a temperatura ambiente durante 12 horas.

15 A continuación, se filtra la disolución y se eliminan los disolventes. Se seca el residuo a temperatura ambiente bajo 20 mm de Hg durante 48 horas.

Se analiza el copolímero obtenido mediante espectroscopía ^{19}F -RMN. Los desplazamientos químicos observados demuestran la transformación del cloruro de sulfonilo para dar grupo sulfónico, y son los siguientes:

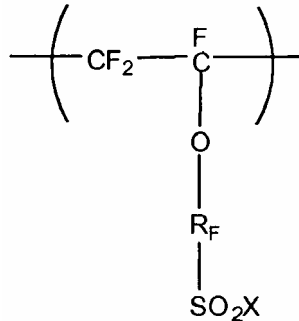
20 - un desplazamiento del multiplete de -112 ppm a -118,5 ppm asignado al grupo difluorometileno adyacente al grupo sulfonato (SO_3Li), permaneciendo los demás desplazamientos inalterados;

25 - la ausencia del pico a +45,3 ppm, característico de un grupo fluoruro de sulfonilo demostrando así la reacción de hidrólisis cuantitativa.

30 También se analizó el copolímero mediante espectroscopía IR, la cual demuestra la presencia de picos a 3500 y 1050 cm^{-1} atribuibles a las vibraciones de alargamiento de la función ácido sulfónico. Las frecuencias de absorción centradas en $1460\text{-}1470 \text{ cm}^{-1}$ y $810\text{-}820 \text{ cm}^{-1}$ características de las vibraciones del grupo cloruro de sulfonilo han desaparecido.

REIVINDICACIONES

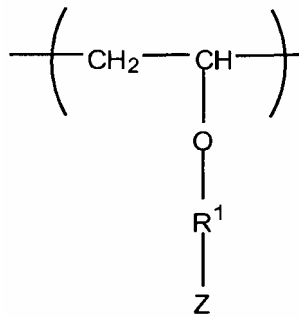
1. Copolímero fluorado que comprende al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (I):



5

(I)

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



10

en las que:

- R_F representa una cadena perfluorocarbonada que comprende eventualmente uno o varios átomos de oxígeno;

15

- X representa un átomo de halógeno o un grupo OR, representando R un átomo de hidrógeno o un catión;

- R¹ representa una cadena hidrocarbonada o una cadena perfluorocarbonada;

20

- Z representa una cadena perfluorocarbonada.

2. Copolímero según la reivindicación 1, en el que R_F es un grupo perfluorocarbonado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono y que comprende de 1 a 5 átomos de oxígeno.

25

3. Copolímero según la reivindicación 1 ó 2, en el que Z es un grupo perfluorocarbonado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono.

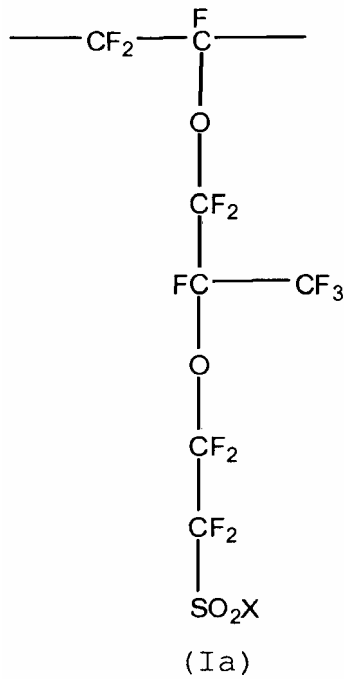
4. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R¹ es un grupo alquileo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono.

30

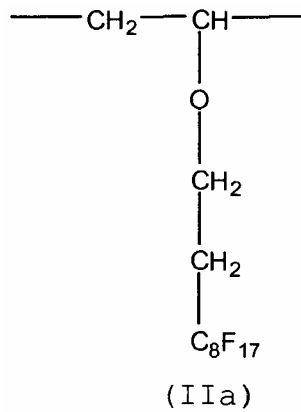
5. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que X es un átomo de flúor o un grupo -OH.

35

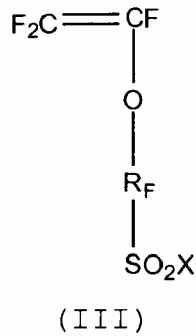
6. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende como motivo de repetición según la fórmula (I) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (Ia):



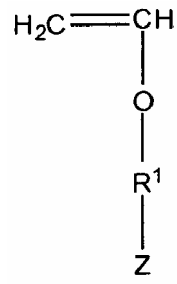
5 teniendo X la misma definición que la facilitada en la reivindicación 1 y como motivo de repetición según la fórmula (II) un motivo de repetición de la siguiente fórmula (IIa):



10 7. Procedimiento de preparación de un copolímero según la reivindicación 1, que comprende una etapa de polimerización en presencia de un iniciador de radicales libres de al menos un monómero de la siguiente fórmula (III):



15 y de al menos un monómero de la siguiente fórmula (IV):



(IV)

siendo R_F , X, Z y R^1 tal como se definieron en la reivindicación 1.

- 5 8. Membrana que comprende al menos un copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Dispositivo de pila de combustible que comprende al menos una membrana según la reivindicación 8.