

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 637**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

C08F 12/08 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2011 E 11760765 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.02.2015 EP 2619241**

54 Título: **Nuevos polímeros sulfonados que pueden utilizarse para constituir membranas de pila de combustible**

30 Prioridad:

23.09.2010 FR 1057668

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

27.05.2015

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (25.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR;**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (25.0%);
UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2 SCIENCES ET
TECHNIQUES (25.0%) y
ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE
MONTPELLIER (25.0%)**

72 Inventor/es:

**BUVAT, PIERRICK;
BIGARRE, JANNICK;
PERRIN, RENAUD;
AMEDURI, BRUNO;
SOULES, AURÉLIEN y
BOUTEVIN, BERNARD**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 536 637 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

Nuevos polímeros sulfonados que pueden utilizarse para constituir membranas de pila de combustible

5 Campo técnico

La presente invención trata sobre polímeros sulfonados originales que comprenden, entre otros, bloques estirénicos entre los que se intercala un motivo perfluorocarbonado y su procedimiento de preparación.

10 Estos copolímeros, que presentan excelentes capacidades fisicoquímicas, en particular, una capacidad de intercambio iónico y una estabilidad térmica elevadas, encuentran, en particular, aplicación en la preparación de membranas de intercambio de iones, destinadas a las pilas de combustible, en particular las pilas de combustible que tienen una membrana como electrolito tales como las pilas PEMFC (significando PEMFC "Proton Exchange Membrane Fuel Cell" para "pila de combustible con membrana de intercambio de protones") y DMFC (significando 15 DMFC "Direct Methanol Fuel Cell" para "pila de combustible de metanol directo").

Estado de la técnica anterior

20 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 25 energía eléctrica, se divide en dos semirreacciones:

- 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.

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

35 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.

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

Los inventores de la presente invención proponen nuevos polímeros susceptibles de utilizarse como membrana de pila de combustible que presentan, a la vez, una capacidad de intercambio iónico y una estabilidad térmica elevadas, siendo estos polímeros estructuralmente diferentes de los existentes en la técnica anterior.

50 Descripción de la invención

Así, la invención trata, según un primer objeto, sobre un polímero que comprende al menos una cadena polimérica de un primer tipo, comprendiendo dicha cadena al menos dos bloques, idénticos o diferentes, comprendiendo dichos 55 bloques unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros estirénicos, comprendiendo dichas unidades al menos un grupo colgante fenilo que porta al menos un grupo $-SO_3R$, pudiendo ser R un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un contraión catiónico, estando dichos dos bloques separados por un grupo espaciador, grupo espaciador que es un grupo perfluorocarbonado.

60 Un polímero de este tipo presenta las siguientes ventajas:

- una capacidad de intercambio iónico importante que puede explicarse por la accesibilidad de los grupos $-SO_3R$ dispuestos en los grupos colgantes fenilo en la cadena;
- una inercia química y física importante debido a la presencia de grupos espaciadores perfluorocarbonados.

Antes de entrar en más detalle en esta descripción, se proponen las siguientes definiciones.

5 Por bloque, se entiende, de manera clásica, en el sentido de la invención, una parte del polímero constituida por un encadenamiento de unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros estirénicos tal como se definió anteriormente.

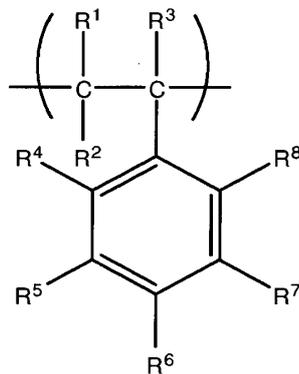
10 Por grupo alquilo, se entiende de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo alquilo lineal o ramificado que puede comprender de 1 a 20 átomos de carbono o cíclico que puede comprender de 3 a 20 átomos de carbono. Pueden citarse, a modo de ejemplo, el grupo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, n-dodecanilo, i-butilo, t-butilo, ciclopropilo, ciclohexilo.

15 Por contraión catiónico, se entiende, de manera clásica, un catión adecuado para neutralizar la carga negativa que porta el grupo $-\text{SO}_3^-$, pudiendo elegirse este contraión catiónico de los cationes procedentes de elementos alcalinos, los cationes amonio.

20 Por grupo perfluorocarbonado, 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 (siendo este grupo perfluorocarbonado con respecto a un grupo hidrocarbonado, un grupo del que todos los átomos de hidrógeno se reemplazan por átomos de flúor), formando este grupo perfluorocarbonado, en el marco de la invención, un puente entre dos bloques procedentes de la polimerización de monómeros estirénicos. Por ejemplo, puede tratarse de un grupo perfluoroalquileo que comprende, por ejemplo, de 1 a 30 átomos de carbono, tal como un grupo $-\text{C}_6\text{F}_{12}-$.

25 Según la invención, los polímeros comprenden al menos dos bloques, comprendiendo cada uno de dichos bloques unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros estirénicos, comprendiendo dichas unidades al menos un grupo colgante fenilo que porta al menos un grupo $-\text{SO}_3\text{R}$, siendo R tal como se definió anteriormente.

Estas unidades de repetición pueden responder a la siguiente fórmula general (I):



(I)

30 en la que los R^1 , R^2 , R^3 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un átomo de halógeno y los R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo $-\text{O}$ -arilo, un grupo $-\text{O}$ -alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, un grupo $-\text{SO}_3\text{R}$, siendo R tal como se definió anteriormente, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, $-\text{O}$ -arilo, $-\text{O}$ -alquilo eventualmente perfluorados y siendo al menos uno de los grupos R^4 , R^5 , R^6 , R^7 o R^8 un grupo $-\text{SO}_3\text{R}$, siendo R tal como se definió anteriormente.

40 Por grupo arilo, se entiende, generalmente, en lo anterior y a continuación, un grupo arilo que puede comprender de 6 a 20 átomos de carbono. Pueden citarse, a modo de ejemplo, el grupo bencilo, naftilo, bifenilo.

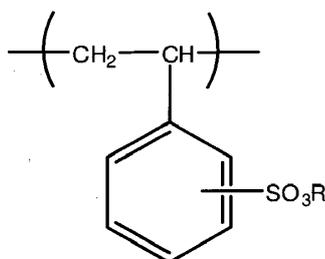
45 Por grupo alquilarilo, se entiende, generalmente, en lo anterior y a continuación, un grupo arilo de la misma definición que la facilitada anteriormente, estando dicho grupo sustituido con al menos un grupo alquilo de definición idéntica a la facilitada anteriormente.

Por grupo $-\text{O}$ -alquilo, $-\text{O}$ -arilo, se entiende, de manera clásica, un grupo alquilo o un grupo arilo, que responde a la misma definición que la facilitada anteriormente, estando el grupo alquilo o arilo, en este caso, unido al grupo fenilo de la unidad de repetición de fórmula (I) por medio de un átomo de oxígeno.

50 Por perfluorado, se entiende, de manera clásica, un grupo del que todos los átomos de hidrógeno se sustituyen por átomos de flúor.

Por grupo acilo, se entiende, de manera clásica, un grupo -CO-alquilo, respondiendo el grupo alquilo a la misma definición que la facilitada anteriormente, estando este grupo alquilo unido al grupo fenilo de la unidad de repetición de fórmula (I) por medio de un grupo -CO-.

- 5 Según un modo particular de realización de la invención, R¹ a R³ representan un átomo de hidrógeno y uno de los R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ o R⁸ representa un grupo -SO₃R, siendo R tal como se definió anteriormente mientras que los otros grupos representan un átomo de hidrógeno, pudiendo una unidad de repetición, que responde a esta definición, responder a la siguiente fórmula (Ia):



(Ia)

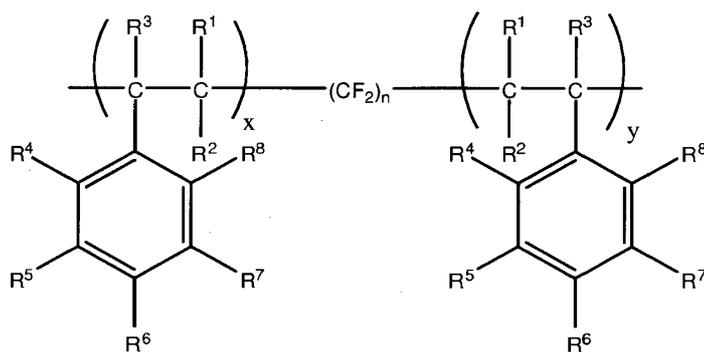
lo que significa que el grupo -SO₃R sustituye uno de los átomos de hidrógeno del grupo fenilo.

- Según la invención, dichos al menos dos bloques están separados por un grupo espaciador (concretamente, un grupo orgánico que forma un puente entre los dos bloques), grupo espaciador que es un grupo perfluorocarbonado, pudiendo este grupo perfluorocarbonado ser un grupo perfluoroalquileo que responde a la siguiente fórmula (II):



- correspondiendo n al número de repetición del motivo mostrado entre paréntesis, pudiendo este número ser un número entero que puede ir de 1 a 30 átomos de carbono. En particular, n puede ser igual a 6.

- Así, según un modo de realización particular de la invención, los polímeros de la invención pueden comprender una cadena del primer tipo que comprende dos bloques que comprenden unidades de repetición de la fórmula (I) mencionada anteriormente, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado que responde a la fórmula (II) mencionada anteriormente, pudiendo el conjunto formado por estos dos bloques y el grupo espaciador perfluorocarbonado responder a la siguiente fórmula (III):



(III)

en la que x e y corresponden al número de repetición del motivo mostrado entre paréntesis, mientras que los R¹ a R⁸ y n son tal como se definieron anteriormente.

Los polímeros de la invención pueden ser polímeros lineales que comprenden una cadena polimérica del primer tipo mencionado anteriormente.

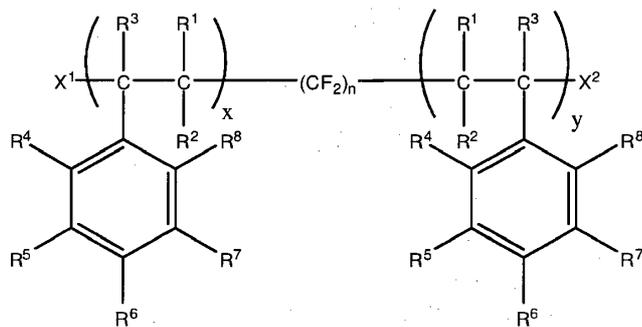
En particular, los polímeros de la invención pueden ser polímeros lineales que comprenden dos bloques que comprenden unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros estirénicos, comprendiendo dichas unidades al menos un grupo colgante fenilo que porta al menos un grupo -SO₃R, siendo R tal como se definió anteriormente, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado, comprendiendo dichos polímeros, en sus extremos, grupos terminales (concretamente, grupos situados en los extremos del

polímero, extremos que son los extremos de los bloques mencionados anteriormente no unidos al grupo espaciador perfluorocarbonado) que pueden ser un átomo de yodo o un grupo azido -N₃.

5 Dichas unidades de repetición pueden ser unidades de la fórmula (I) mencionada anteriormente, mientras que el grupo perfluorocarbonado puede ser un grupo de la fórmula (II) mencionada anteriormente.

Un ejemplo de polímero según la definición facilitada anteriormente puede ser un polímero que responde a la fórmula (IV), cuyos extremos están ocupados por un átomo de yodo o un grupo azido, pudiendo este polímero representarse mediante la siguiente fórmula (IV):

10



(IV)

en la que X¹ y X² representan, independientemente entre sí, un átomo de yodo o un grupo azido N₃, siendo los R¹ a R⁸, x, y y n tal como se definieron anteriormente.

15

Un polímero lineal específico puede ser un polímero constituido por dos bloques que comprenden unidades de repetición de la fórmula (I) mencionada anteriormente, en la que R¹ a R³ son átomos de hidrógeno y uno de los R⁴ a R⁸ es un grupo -SO₃R (siendo R tal como se definió anteriormente) mientras que los otros grupos son átomos de hidrógeno, estando dichos dos bloques separados por un grupo espaciador de la fórmula (II) mencionada anteriormente, en la que n es igual a 6, polímero que comprende grupos terminales del tipo yodo o azido. Más específicamente, este polímero puede responder a la fórmula (IV) mencionada anteriormente, en la que los R¹ a R³ son átomos de hidrógeno, uno de los R⁴ a R⁸ es un grupo -SO₃R (siendo R tal como se definió anteriormente y, en particular, es un átomo de hidrógeno) mientras que los otros grupos son átomos de hidrógeno y n es igual a 6.

20

25 Los polímeros de la invención, cuando son lineales, pueden presentar una masa molar que va de 15000 a 60000 g/mol así como un índice de polimolecularidad que va de 1,4 a 1,8.

Según la invención, los polímeros de la invención pueden ser también polímeros reticulados, lo que significa, dicho de otro modo, que pueden comprender una o más cadenas poliméricas del primer tipo mencionado anteriormente así como una o más cadenas poliméricas de un segundo tipo diferente del primer tipo mencionado anteriormente, estando dichas cadenas unidas entre sí mediante motivos de reticulación, que pueden ser motivos azido de fórmula N₃.

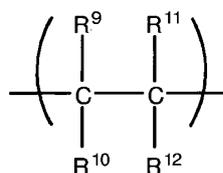
30

Según un modo particular de realización, los polímeros de la invención, cuando son reticulados, pueden comprender además de una o más cadenas poliméricas del primer tipo mencionado anteriormente, una o más cadenas poliméricas de un segundo tipo diferente del primer tipo mencionado anteriormente, pudiendo dichas cadenas del segundo tipo comprender, en particular, al menos dos bloques, idénticos o diferentes, que comprenden unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros alifáticos etilénicos, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado, estando dichas cadenas unidas entre sí mediante motivos de reticulación, por ejemplo, del tipo azido.

35

40

Las unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros alifáticos etilénicos pueden responder a la siguiente fórmula (VI):



(VI)

45

en la que los R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, mientras que el grupo espaciador perfluorocarbonado puede responder a la siguiente fórmula (VII):

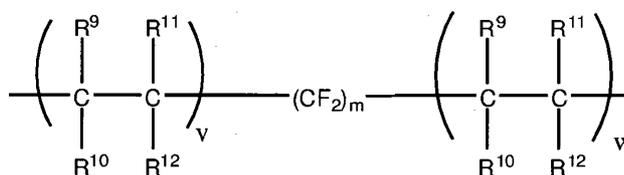


en la que m corresponde al número de repetición del motivo mostrado entre paréntesis, siendo m un número entero que puede ir de 1 a 30.

10 En particular, los grupos R⁹ a R¹² pueden representar un átomo de hidrógeno.

En particular, m puede ser igual a 6.

15 Según un modo de realización particular, los polímeros de la invención, cuando son polímeros reticulados, pueden comprender una cadena del segundo tipo que comprende dos bloques que comprenden unidades de repetición que responden a la fórmula (VI) mencionada anteriormente, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado de la fórmula (VII) mencionada anteriormente, pudiendo el conjunto formado por estos dos bloques y el grupo espaciador responder a la siguiente fórmula (VIII):

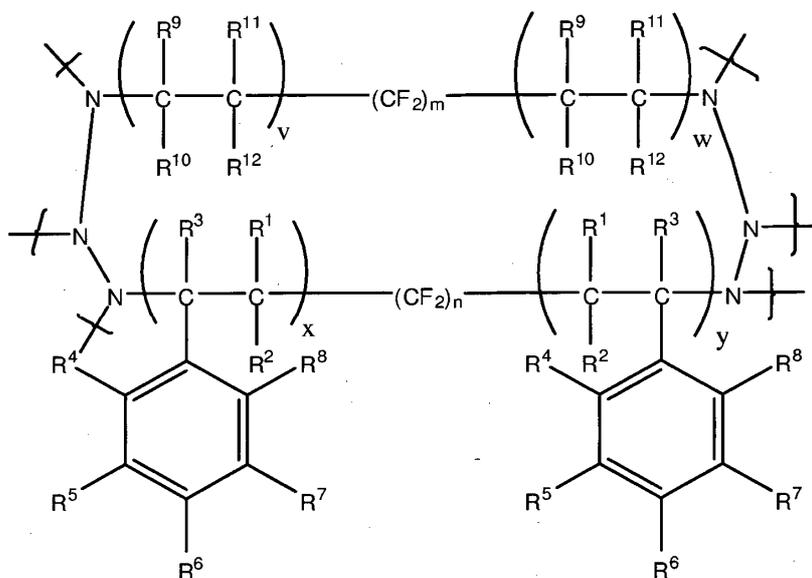


en la que los R⁹ a R¹² son tal como se definieron anteriormente, m, v y w corresponden al número de repetición del motivo mostrado entre paréntesis.

25 En particular, R⁹ a R¹² pueden corresponder a un átomo de hidrógeno, v y w pueden ser iguales a 1, mientras que m puede ser igual a 6.

Los motivos de reticulación pueden ser motivos de reticulación del tipo azido, lo que significa que las diferentes cadenas se unen por sus extremos mediante un motivo azido.

30 Así, cuando un polímero de la invención comprende cadenas del primer tipo que responden a la fórmula (III) mencionada anteriormente y cadenas del segundo tipo que responden a la fórmula (VIII) mencionada anteriormente, estas cadenas pueden unirse así entre sí mediante motivos azido para formar una red de siguiente fórmula (IX):



en la que los R¹ a R¹², x, y, v, w, n y m son tal como se definieron anteriormente,

indicando los corchetes que interrumpen las uniones que parten de los átomos de nitrógeno los sitios por los que se unen estos átomos de nitrógeno a un extremo de otra cadena del primer tipo o de otra cadena del segundo tipo.

5 En particular, los R^1 a R^3 pueden ser un átomo de hidrógeno, uno de los R^4 a R^8 , en cada una de las unidades mostradas entre paréntesis, puede representar un grupo SO_3R (siendo R tal como se definió anteriormente), siendo los otros grupos un átomo de hidrógeno, los R^9 a R^{12} pueden ser átomos de hidrógeno, n y m son iguales a 6 y v y w son iguales a 1.

10 Polímeros particulares reticulados según la invención pueden ser polímeros que comprenden una o más cadenas del primer tipo mencionado anteriormente que comprenden al menos dos bloques constituidos por unidades de repetición que responden a la fórmula (I) mencionada anteriormente, en la que R^1 a R^3 son átomos de hidrógeno y uno de los grupos R^4 a R^8 es un grupo $-SO_3H$ mientras que los otros grupos son átomos de hidrógeno, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado de la fórmula (II) mencionada anteriormente, siendo n igual a 6, y que comprenden una o más cadenas del segundo tipo mencionado anteriormente que comprenden al menos dos bloques constituidos por unidades de repetición de la fórmula (VI) mencionada anteriormente, en la que R^9 a R^{12} representan átomos de hidrógeno, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador de la fórmula (VII) mencionada anteriormente, siendo m igual a 6, estando dichas cadenas unidas entre sí mediante motivos de reticulación, por ejemplo del tipo azido (lo que significa que motivos de reticulación van a unir de manera covalente los extremos de las cadenas entre sí (ya sean cadenas del primer tipo o del segundo tipo).

Los polímeros de la invención pueden prepararse mediante diferentes procedimientos que implican una o más etapas de polimerización.

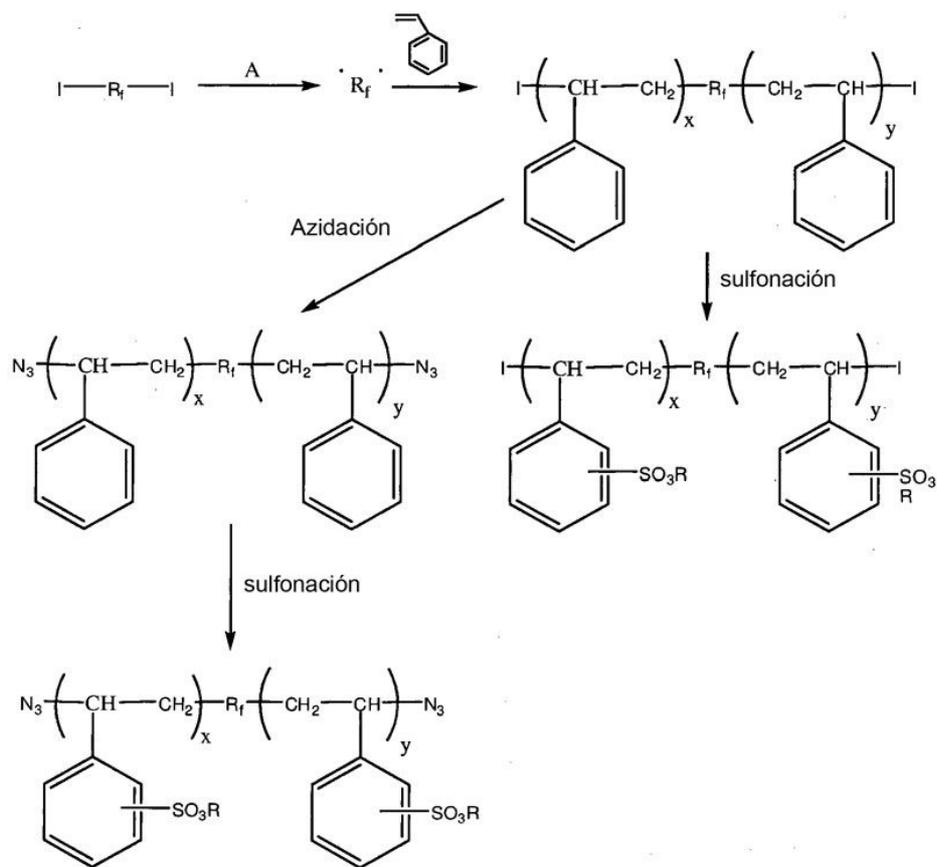
25 En particular, los polímeros de la invención que comprenden al menos una cadena polimérica de un primer tipo que comprende al menos dos bloques, idénticos o diferentes, comprendiendo dichos bloques unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros estirénicos, comprendiendo dichas unidades al menos un grupo colgante fenilo que porta al menos un grupo $-SO_3R$, pudiendo ser R un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un contraión catiónico, estando dichos dos bloques separados por un grupo espaciador, grupo espaciador que es un grupo perfluorocarbonado, pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

35 a) una etapa de polimerización de al menos un monómero estirénico mediante transferencia degenerativa de yodo que comprende la puesta en contacto de un agente de transferencia que comprende un grupo perfluorocarbonado tal como se mencionó anteriormente que comprende en sus dos extremos un átomo de yodo, de un iniciador de la polimerización y de al menos un monómero estirénico, por medio de lo cual se obtiene un polímero que comprende dos bloques que comprenden unidades de repetición procedentes de la polimerización del o de dichos monómeros estirénicos, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado correspondiente al grupo perfluorocarbonado del agente de transferencia, comprendiendo dicho polímero en sus extremos un átomo de yodo;

40 b) una eventual etapa de sustitución de los átomos de yodo situados en los extremos del polímero obtenido al final de la etapa a) por grupos azido $-N_3$; y

45 c) una eventual etapa de sulfonación del polímero obtenido en la etapa a) o b) en el caso en el que el monómero estirénico carece de grupo $-SO_3R$, siendo R tal como se definió anteriormente.

Sin estar vinculado por la teoría, el procedimiento de la invención puede explicarse mediante el siguiente esquema de reacción, tomando como ejemplo de monómero estirénico, el estireno:



5 correspondiendo R_f al grupo perfluorocarbonado tal como se mencionó anteriormente, correspondiendo x e y al número de repetición del motivo mostrado entre paréntesis, siendo R tal como se definió anteriormente, y correspondiendo A al iniciador de la polimerización.

10 Tal como se desprende de este esquema de reacción, el agente de transferencia degenerativo de yodo $\text{I-R}_f\text{-I}$ forma un birradical $^{\circ}\text{R}_f^{\circ}$ que va generar la polimerización del estireno a ambos lados del grupo R_f , por medio de lo cual al final de la etapa de polimerización se obtienen dos bloques de poliestireno separados por un grupo perfluorocarbonado R_f .

15 Es así como pueden prepararse polímeros lineales según la invención y tal como se definió anteriormente y que tienen por grupos terminales átomos de yodo o grupos azido $-\text{N}_3$, sin perjuicio, en este último caso, de realizar una reacción de sustitución de los átomos de yodo por grupos azido.

20 Tal como se mencionó anteriormente, el agente de transferencia comprende un grupo perfluorocarbonado (que está destinado a encontrarse entre los dos bloques de los polímeros de la invención) tal como se mencionó anteriormente, que comprenden en sus dos extremos un átomo de yodo, pudiendo este agente de transferencia responder a la siguiente fórmula:

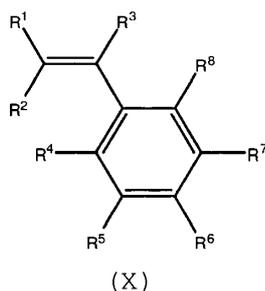


en la que R_f corresponde al grupo perfluorocarbonado mencionado anteriormente.

25 En particular, R_f puede corresponder a un grupo de fórmula $-(\text{CF}_2)_n-$, siendo n tal como se definió anteriormente, pudiendo n ser igual a 6, en cuyo caso, el agente de transferencia corresponderá al 1,6-diyodoperfluorohexano de fórmula $\text{I-C}_6\text{F}_{12}\text{-I}$.

30 El iniciador de la polimerización puede elegirse de los compuestos de nitrilo, tales como AIBN (abreviatura correspondiente al azo-bis-isobutironitrilo) o incluso los compuestos de peróxido, tales como peróxido de benzoílo, peróxido de terc-butilo, peróxido de terc-amilo.

Los monómeros estirénicos pueden responder a la siguiente fórmula (X):



en la que los R^1 , R^2 , R^3 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un átomo de halógeno y los R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, un grupo $-SO_3R$, siendo R tal como se definió anteriormente, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo eventualmente perfluorados.

Cuando cualquiera de los grupos R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 no corresponde a un grupo $-SO_3R$ tal como se mencionó anteriormente, el procedimiento de la invención comprende una etapa de sulfonación (etapa c) mencionada anteriormente), consistiendo esta etapa de sulfonación en introducir en al menos uno de los átomos de carbono del grupo fenilo un grupo $-SO_3R$. Concretamente, esta etapa puede consistir en someter el polímero obtenido al final de la etapa de polimerización a la acción del ácido clorosulfónico eventualmente en disolución en un disolvente orgánico, tal como un disolvente halogenado (por ejemplo, 1,2-dicloroetano).

Cuando se desean obtener polímeros lineales tal como se definió anteriormente que comprenden como grupos terminales grupos del tipo azido, el procedimiento de la invención puede comprender, tras la etapa de polimerización y antes de la eventual etapa de sulfonación, una etapa de sustitución nucleófila de los átomos de yodo por grupos azido, pudiendo esta etapa de sustitución nucleófila consistir en someter el polímero obtenido tras la etapa de polimerización a la acción de azida de sodio.

Cuando los polímeros de la invención son polímeros reticulados que comprenden además de una o más cadenas del primer tipo mencionado anteriormente, una o más cadenas de un segundo tipo diferente del primer tipo mencionado anteriormente, pudiendo dichas cadenas del segundo tipo comprender al menos dos bloques, idénticos o diferentes, comprendiendo dichos bloques unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros alifáticos etilénicos, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado, estando dichas cadenas unidas mediante motivos de reticulación del tipo azido, el procedimiento de preparación de tales polímeros puede comprender las siguientes etapas:

d) una etapa de preparación de un polímero telequérico precursor de dichas cadenas del segundo tipo, comprendiendo dicho polímero telequérico al menos dos bloques, idénticos o diferentes, pudiendo dichos bloques comprender unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros alifáticos etilénicos tales como los mencionados anteriormente, estando estos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado, consistiendo los extremos de este polímero telequérico en un grupo azido;

e) una etapa de preparación de un polímero que comprende al menos una cadena polimérica de un primer tipo que comprende al menos dos bloques, idénticos o diferentes, comprendiendo dichos bloques unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros estirénicos, comprendiendo dichas unidades al menos un grupo colgante fenilo que porta al menos un grupo $-SO_3R$, pudiendo ser R un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un contraión catiónico, estando dichos dos bloques separados por un grupo espaciador, grupo espaciador que es un grupo perfluorocarbonado, comprendiendo dicha etapa de preparación las siguientes operaciones sucesivas:

*una operación de polimerización de al menos un monómero estirénico mediante transferencia degenerativa de yodo que comprende la puesta en contacto de un agente de transferencia que comprende un grupo perfluorocarbonado tal como se mencionó anteriormente que comprende en sus dos extremos un átomo de yodo, de un iniciador de la polimerización y de al menos un monómero estirénico, por medio de lo cual se obtiene un polímero que comprende dos bloques que comprenden unidades de repetición procedentes de la polimerización del o de dichos monómeros estirénicos, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado correspondiente al grupo perfluorocarbonado del agente de transferencia, comprendiendo dicho polímero en sus extremos un átomo de yodo;

*una operación de sustitución de los átomos de yodo situados en los extremos del polímero obtenido en la operación de polimerización anterior por grupos azido $-N_3$; y

f) una etapa de reticulación del polímero obtenido al final de la etapa e) tal como se definió anteriormente en presencia del polímero telequérico obtenido al final de la etapa d) tal como se definió anteriormente;

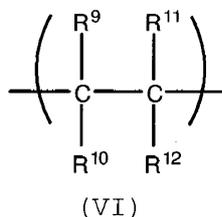
g) una eventual etapa de sulfonación del polímero obtenido en la etapa f) mencionada anteriormente, en el caso en el que el o los monómeros estirénicos mencionados en la etapa e) no comprenden grupos $-\text{SO}_3\text{R}$, siendo R tal como se definió anteriormente.

5 La operación de polimerización de la etapa e) y la operación de sustitución de la etapa e) son similares a las etapas a) y b) mencionadas anteriormente.

10 Durante la etapa de reticulación del polímero obtenido al final de la etapa e) en presencia del polímero telequérico mencionado anteriormente, los grupos azido que porta el polímero telequérico van a reaccionar con los grupos azido situados en los extremos del polímero obtenido al final de la etapa e), por medio de lo cual hay una formación de puentes azido entre las cadenas del primer tipo y las cadenas del segundo tipo.

15 Esta etapa de reticulación puede realizarse sometiendo la mezcla de polímero procedente de la etapa e) y de polímero telequérico procedente de la etapa d) (pudiendo esta mezcla conformarse eventualmente en una película) a irradiación con rayos ultravioleta.

20 El polímero telequérico mencionado anteriormente puede comprender dos bloques, idénticos o diferentes, que comprenden unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros alifáticos etilénicos, pudiendo dichas unidades responder a la siguiente fórmula (VI):

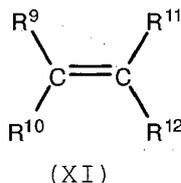


25 en la que los R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, mientras que el grupo espaciador perfluorocarbonado que separa dichos bloques puede responder a la fórmula (VII) mencionada anteriormente.

30 La etapa de preparación del polímero telequérico puede comprender las siguientes operaciones:

- una operación de polimerización de al menos un monómero, cuya polimerización está destinada a constituir las unidades de repetición de los bloques constitutivos de las cadenas del segundo tipo, pudiendo estos monómeros ser monómeros alifáticos etilénicos, en presencia de un agente de transferencia que consiste en un compuesto de diyodo que comprende en sus dos extremos átomos de yodo separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado tal como se definió anteriormente y de un iniciador de la polimerización por medio de lo cual se obtiene un polímero que comprende dos bloques procedentes de la polimerización del o de dichos monómeros mencionados anteriormente, estando estos bloques separados por dicho grupo espaciador perfluorocarbonado correspondiente al grupo espaciador perfluorocarbonado del agente de transferencia mencionado anteriormente y comprendiendo dicho polímero en sus extremos dos átomos de yodo;
- una operación de sustitución de los átomos de yodo de los extremos del polímero por grupos azido $-\text{N}_3$.

45 El monómero puede ser un monómero alifático etilénico que responde a la siguiente fórmula (XI):



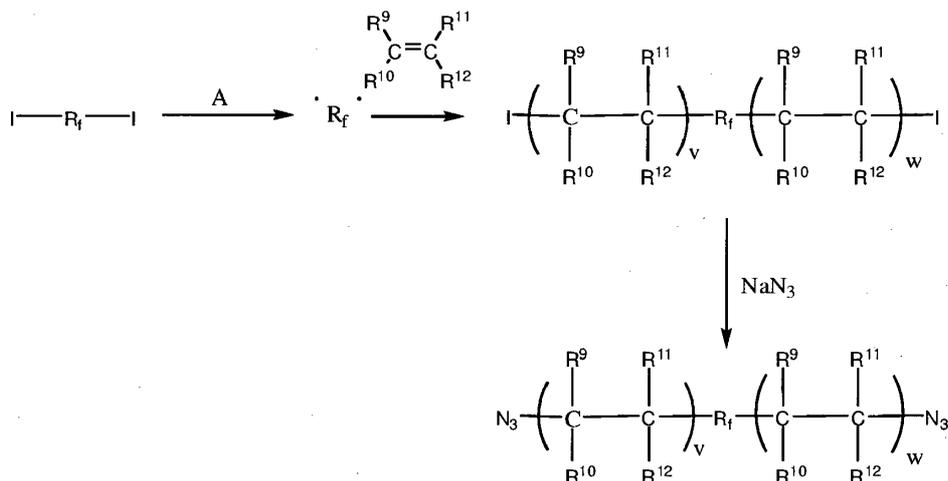
50 en la que los R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno.

El agente de transferencia puede responder a la siguiente fórmula:



en la que R_f corresponde al grupo perfluorocarbonado mencionado anteriormente, pudiendo este grupo corresponder a la fórmula (VII) mencionada anteriormente, pudiendo m ser igual a 6, por medio de lo cual corresponde al 1,6-diyodoperfluorohexano de fórmula $I-C_6F_{12}-I$.

5 Así, cuando el monómero alifático etilénico responde a la fórmula específica mencionada anteriormente y el agente de transferencia responde a la fórmula específica mencionada anteriormente, la etapa de preparación del polímero telequérico puede resumirse mediante el siguiente esquema de reacción:



10 correspondiendo R_f al grupo perfluorocarbonado tal como se mencionó anteriormente, correspondiendo v y w al número de repetición del motivo mostrado entre paréntesis y correspondiendo A al iniciador de la polimerización.

15 La etapa de sustitución nucleófila puede realizarse de manera similar a la expuesta anteriormente.

La etapa de sulfonación también puede realizarse de manera similar a la expuesta anteriormente.

20 Cualquiera que sea el modo de realización, cuando R representa un átomo de halógeno o un grupo alquilo, el procedimiento de la invención puede comprender además, una etapa de hidrólisis ácida que permite transformar los grupos R en átomos de hidrógeno.

25 El procedimiento de la invención puede comprender, también, al final del mismo, una etapa de aislamiento del polímero del medio de reacción, pudiendo esta etapa de aislamiento consistir en añadir al medio de reacción un disolvente de precipitación, tal como pentano frío seguido por una filtración del precipitado obtenido.

Los polímeros según la invención, tal como se mencionó anteriormente, tienen la particularidad de presentar una buena estabilidad química y mecánica así como una buena conductividad protónica.

30 Debido a ello, la presente invención también tiene como objeto una membrana que comprende al menos un polímero tal como se describió anteriormente, pudiendo ser esta membrana, en particular, una membrana conductora de protones.

35 Los membranas pueden prepararse de manera clásica, por ejemplo, por colada, es decir, que el polímero 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.

El polímero que forma una película húmeda se seca a continuación para formar una película de espesor adecuado, por ejemplo de 15 a 150 μm , después se desprende del sustrato.

40 Tales membranas, concretamente cuando R representa un átomo de hidrógeno, presentan una capacidad de intercambio iónico muy elevada, por ejemplo que puede ir de 1 a 3,5 meq.g^{-1} . Debido a ello, estas membranas pueden utilizarse concretamente para aislar los compartimentos anódicos y catódicos de una pila de combustible que puede funcionar con los siguientes sistemas:

- 45
- hidrógeno, alcoholes, tal como metanol en el ánodo;
 - oxígeno, aire en el cátodo.

Debido a ello, la presente invención también tiene como objeto un dispositivo de pila de combustible que comprende al menos una célula que comprende una membrana tal como se definió anteriormente dispuesta entre dos electrodos.

5 Para preparar un dispositivo de este tipo, la membrana se coloca entre dos electrodos, por ejemplo, en tejido de carbono, eventualmente platinado, e impregnado, por ejemplo, mediante el copolímero, según la invención. El conjunto se prensa mediante calentamiento.

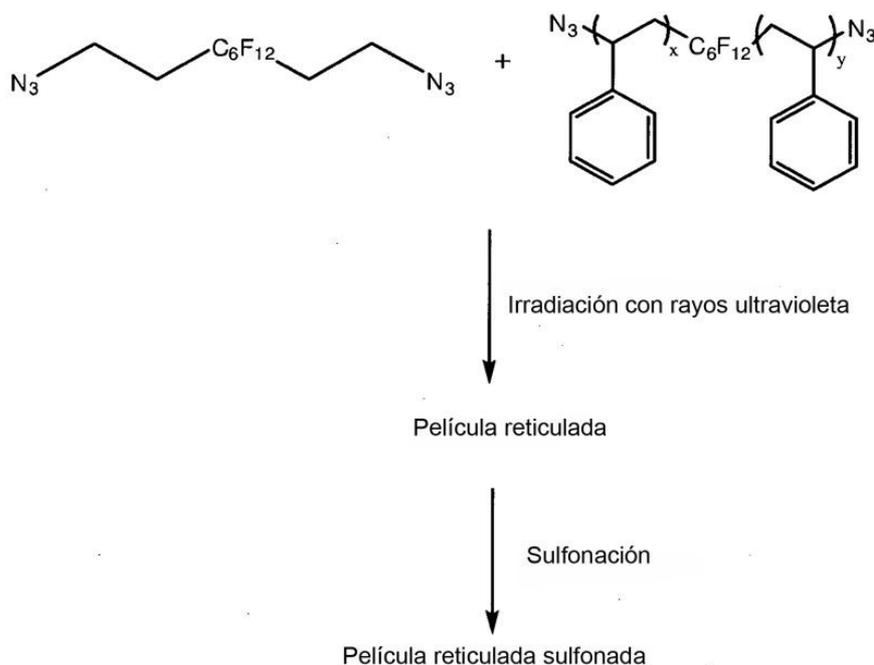
10 Este conjunto se inserta a continuación entre dos placas (por ejemplo, de grafito, denominadas placas bipolares), lo que garantiza la distribución de los gases y la conductividad eléctrica).

La invención va a describirse ahora, en referencia a los siguientes ejemplos, facilitados a modo indicativo y no limitativo.

15 **Descripción detallada de modos de realización particulares**

Ejemplo 1

20 Este ejemplo ilustra la preparación de una película de polímero sulfonado según la invención, preparándose esta película según el siguiente esquema de reacción:



correspondiendo x e y al número de repetición del motivo mostrado entre paréntesis.

25

Este ejemplo comprende las siguientes etapas:

30

- una etapa de preparación de 1,10-diazido-1H,1H,2H,2H,9H,9H,10H,10H-perfluorodecano (denominada a continuación la etapa b) que implica la preparación previa de 1,10-diyodo-1H,1H,2H,2H,9H,9H,10H,10H-perfluorodecano (denominada a continuación la etapa a);

35

- una etapa de polimerización de estireno mediante transferencia degenerativa de yodo (denominada a continuación la etapa c);

- una etapa de azidación del polímero obtenido en la etapa c) (denominada a continuación la etapa d).

- una etapa de fotorreticulación del polímero obtenido en la etapa d) con el compuesto preparado en la etapa b (denominada a continuación la etapa e);

40

- una etapa de sulfonación del polímero así fotorreticulado (denominada a continuación la etapa f);

- una etapa de determinación del contenido en agua y de la capacidad de intercambio iónico valorada (denominada a continuación la etapa g).

Etapa a-Preparación de 1,10-diyodo-1H,1H,2H,2H,9H,9H,10H,10H-perfluorodecano

5 Se prepara 1,10-diyodo-1H,1H,2H,2H,9H,9H,10H,10H-perfluorodecano mediante bismonoadición de α,ω -diyodoperfluorohexano a etileno en un autoclave Hastelloy HC276 de 160 ml según el siguiente esquema de reacción:



El protocolo operativo preciso es el siguiente.

15 Se cierra previamente el autoclave, antes de la introducción de los reactivos, y se somete a prueba a una presión de 30 bares durante 20 minutos, para detectar eventuales fugas. A continuación se desgasifica el autoclave y se pone a vacío de 2 mm de mercurio durante 15 minutos. A continuación, se introducen un iniciador de la polimerización (peroxidicarbonato de di-4-terc-butilciclohexilo) (4,22 g, 10 mmol) y 30,13 g (54,2 mmol) de α,ω -diyodoperfluorohexano solubilizados en *terc*-butanol (40 ml) a través de una cánula conectada a una válvula de introducción del autoclave.

20 Después se coloca el autoclave en una balanza y se introduce etileno (3,0 g, 0,1 mol). Se calienta esto a 50°C durante 7 horas. Se observa un aumento de presión de 5 a 13 bares seguido por una lenta disminución hasta 5 bares. A continuación se enfría el autoclave a temperatura ambiente, y después se coloca en un recipiente con hielo.

25 Tras la eliminación del etileno no consumido, se abre el autoclave y se evapora el *terc*-butanol. Se solubiliza el producto obtenido en 20 ml de tetrahidrofurano, después se precipita en pentano frío. Se separa el precipitado por filtración sobre una frita de porosidad 4, después se lava y se seca a temperatura ambiente a vacío (a 20 mm de mercurio durante 24 horas) para dar un polvo blanco (26 g) con un rendimiento del 82%.

30 El espectro de ^{19}F -RMN presenta tres singletes de integración 4 que presentan los siguientes desplazamientos químicos: -115,2 ppm, -121,8 ppm y -123,8 ppm atribuibles a los átomos de flúor situados en las posiciones α , β y γ del motivo etileno (correspondiendo estos desplazamientos químicos, dicho de otro modo, a los átomos de flúor que porta el grupo -C₆F₁₂-). No se observa el singlete situado a -60 ppm característico de los átomos de flúor en α con respecto a los átomos de yodo del precursor IC₆F₁₂I, lo que demuestra que este precursor ha reaccionado cuantitativamente según el esquema de reacción mencionado anteriormente.

35 El espectro de ^1H -RMN muestra un multiplete a 2,8 ppm así como un triplete a 3,2 ppm atribuidos respectivamente a los átomos de hidrógeno situados en las posiciones α y β con respecto a los átomos de yodo.

Etapa b-Preparación de 1,10-diazido-1H,1H,2H,2H,9H,9H,10H,10H-perfluorodecano

Se prepara 1,10-diazido-1H,1H,2H,2H,9H,9H,10H,10H-perfluorodecano según el siguiente esquema de reacción:



El protocolo operativo preciso es el siguiente.

50 En un matraz de una sola boca de 100 ml, se introducen 7,80 g (12,8 mmol) de 1,10-diyodo-1H,1H,2H,2H,9H,9H,10H,10H-perfluorodecano preparado según la etapa a) y 2,21 g (30,8 mmol) de azida de sodio y 35 ml de dimetilsulfóxido (DMSO). Se coloca el matraz sobre un agitador magnético y se calienta a 50°C durante 48 horas. Se precipita la mezcla del crudo de reacción en 250 ml de agua, después se lleva a dietil éter.

55 Se lava la fase orgánica con agua (50 ml) tres veces y se seca sobre sulfato de magnesio. Se evapora el disolvente a presión reducida para dar 3,4 g de un aceite de color verde pálido con un rendimiento del 70%.

El espectro de ^{19}F -RMN muestra picos con los siguientes desplazamientos químicos respectivos: -114,2 ppm, -121,8 ppm y -123,8 ppm correspondientes a los átomos de flúor situados en las posiciones α , β y γ de grupos etileno situados a ambos lados del grupo -C₆F₁₂-.

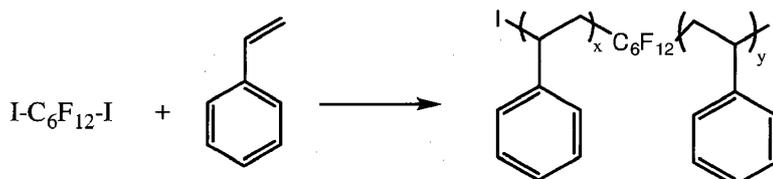
60 El espectro de ^1H -RMN presenta un multiplete de integración 4 centrado en 2,3 ppm debido a apantallamiento así como un triplete de integración 4 centrado en 3,6 ppm por desapantallamiento atribuibles respectivamente a los

protones de los grupos $-CH_2-$ situados en α y β con respecto al grupo $-CF_2-$ situado en el extremo del grupo $-C_6F_{12}-$.

El análisis de espectroscopía de infrarrojos evidenció la presencia de funciones azida mediante la presencia de una banda de fuerte intensidad situada en 2100 cm^{-1} . La banda característica de los grupos $-CF-$ apareció en un intervalo de longitudes de onda que va de 1000 a 1250 cm^{-1} .

Etapa c-Polimerización por radicales de estireno mediante transferencia degenerativa de yodo

La presente etapa ilustra la polimerización de estireno mediante transferencia degenerativa de yodo que implica la utilización de 1,6-diyodoperfluorohexano ($IC_6F_{12}I$) según el siguiente esquema de reacción:



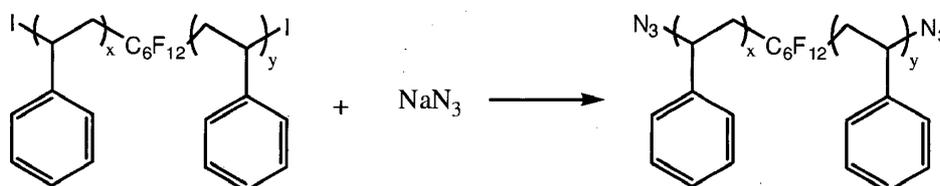
correspondiendo x e y al número de repetición de las unidades de repetición mostradas entre paréntesis.

El protocolo operativo preciso es el siguiente.

En un tubo de Schlenk, se introducen 0,0246 g (0,15 mmol) de α,α' -azobis (isobutironitrilo) (AIBN), 0,275 g (0,5 mmol) de 1,6-diyodoperfluorohexano ($IC_6F_{12}I$) y 25 g (48 mmol) de estireno. A continuación se desgasifica el sistema durante 20 minutos mediante burbujeo de nitrógeno, se cierra y se lleva a 70°C durante 24 horas. Tras la reacción, se enfría la mezcla del crudo de reacción a temperatura ambiente, después se solubiliza mediante 20 ml de tetrahidrofurano (THF). Se precipita la disolución obtenida en 500 ml de éter dietílico. Se obtiene el precipitado por filtración sobre frita de porosidad 4, después se seca a vacío durante 24 horas, por medio de lo cual se obtiene un polvo blanco (6 g), siendo el rendimiento del 27%.

Etapa d-Etapa de azidación del polímero obtenido en la etapa c)

Puede resumirse esta etapa mediante el siguiente esquema de reacción.



El protocolo operativo preciso es el siguiente.

En un matraz de dos bocas de 250 ml que contiene una barra imantada y sobre el que se monta un refrigerante, se introducen respectivamente 6,7 g (0,13 mmol) de polímero obtenido en la etapa c), 0,2 g (3 mmol) de azida de sodio (NaN_3) y 10 ml de dimetilformamida.

Se agita la mezcla de reacción durante 12 horas a 50°C . Se precipita la disolución obtenida en 500 ml de agua. Se extrae el precipitado mediante filtración sobre una frita de porosidad 4. Se solubiliza el producto obtenido en 20 ml de tetrahidrofurano (THF) y se seca sobre sulfato de magnesio. Se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se presenta en forma de un polvo blanco (6,0 g), siendo el rendimiento del 87%.

Etapa e-Fotorreticulación del polímero preparado según el ejemplo d en presencia del compuesto preparado en el ejemplo b

En un tubo de hemólisis, se introducen 420,0 mg del polímero obtenido según la etapa d, 343,64 mg de 1,10-diazido-1H,1H,2H,2H,9H,9H,10H,10H-perfluorodecano obtenido según la etapa b y 2,0 ml de tetrahidrofurano (THF). Se deja la disolución protegida de la luz durante 12 horas con el fin de obtener una disolución nítida. A continuación se deposita esta disolución sobre una placa de vidrio de 2 cm^2 colocada previamente sobre una mesa giratoria (modelo Karl Suss Technique SA aparato CT60). Se realiza la conformación de la película a una velocidad de 3500 revoluciones/min lograda en 15 segundos. Se seca la película de un grosor de 20 a $30\text{ }\mu\text{m}$ en una estufa termostatizada a 60°C durante 6 horas, después se lleva a 80°C en un periodo de 12 horas.

Se efectúa la irradiación por medio de un banco de UV de modelo Fusion LC6 con una velocidad de 2,5 m/min

durante 45 minutos, para generar la fotorreticulación.

Etapa f-Sulfonación del polímero reticulado obtenido en la etapa e

5 Se realiza la etapa de sulfonación en un sistema cerrado que contiene 25 ml de 1,2-dicloroetano y 1 ml de ácido clorosulfónico. Se sumerge la película reticulada preparada según la etapa e) adherida sobre su sustrato de vidrio en esta disolución. Se realiza una desgasificación mediante burbujeo de nitrógeno durante 20 minutos. Tras la sulfonación, se sumergen las membranas en disoluciones de etanol para eliminar los residuos de ácido clorosulfónico.

10

Se definió el grado de sulfonación (DOS) a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{DOS} = [(\text{CEI}_{\text{experimental}})/(\text{CEI}_{\text{teórica}})] * 100$$

15 correspondiendo $\text{CEI}_{\text{experimental}}$ a la capacidad de intercambio iónico obtenida a partir del porcentaje de azufre determinado mediante análisis elemental; y

correspondiendo $\text{CEI}_{\text{teórica}}$ a la capacidad de intercambio iónico teórica calculada a partir de la cantidad de copolímero tribloque (concretamente, poliestireno-b- C_6F_{12} -b-poliestireno) (de masa molar en número $M_n = 50.000 \text{ g/mol}$) perteneciente a la red, partiendo del principio de que cada ciclo presenta un grupo $-\text{SO}_3\text{H}$.

20

La $\text{CEI}_{\text{teórica}}$ se determina así según la siguiente fórmula:

$$\text{CEI}_{\text{teórica}} = [x * \% \text{ másico de S en el copolímero para una tasa de sulfonación del } 100\%] / M_s$$

25

en la que:

- x corresponde al porcentaje másico del copolímero tribloque con respecto al aditivo $\text{N}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{F}_{12}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}_3$, concretamente el 60% en este caso;
- M_s corresponde a la masa molar del azufre (es decir, 32,06 g/mol);
- el % másico de S en el copolímero para una tasa de sulfonación del 100% es del 17,4%,

30

35 lo que lleva a una $\text{CEI}_{\text{teórica}}$ de 3,2 meq/g.

La $\text{CEI}_{\text{experimental}}$ se determina, a su vez, mediante la siguiente fórmula:

$$\text{CEI}_{\text{experimental}} = \% \text{ de S} / M_s$$

40

- correspondiendo el % de S al porcentaje másico de azufre en el copolímero determinado mediante análisis elemental, que se estima en este caso que es del 11%;
- correspondiendo M_s a la masa molar del azufre,

45

lo que lleva a una $\text{CEI}_{\text{experimental}}$ de 3,4 meq/g ($\pm 0,8 \text{ meq/g}$).

Así puede deducirse, por la similitud de los valores constatados entre la $\text{CEI}_{\text{teórica}}$ y la $\text{CEI}_{\text{experimental}}$, que el rendimiento de sulfonación es cuantitativo.

50

Etapa g-Determinación del contenido en agua y de la capacidad de intercambio iónico valorada

Antes de determinar el contenido en agua y la capacidad de intercambio iónico valorada, se hace que la membrana sulfonada obtenida al final de la etapa f) experimente dos ciclos de estabilización según las siguientes modalidades operativas:

55

- inmersión durante 2 horas en una disolución de 100 ml de HCl 0,1 mol/l;
- inmersión durante 2 horas en una disolución de 100 ml de NaOH 0,1 mol/l; y
- enjuagado mediante una disolución de NaCl 0,1 mol/l.

60

Se realizan las mediciones de contenido en agua, tras la inmersión en 250 ml de disolución de NaOH 0,1 mol/l, de la membrana así tratada.

ES 2 536 637 T3

Se determinan según la siguiente fórmula:

$$5 \quad \text{Contenido en agua (simbolizado como TE)} = 100 * (\text{masa húmeda} - \text{la masa en seco}) / \text{masa húmeda}]$$

estimándose la masa húmeda, en este caso, en 8150 mg y la masa en seco (es decir, la masa tras la deshidratación) en 814 mg, lo que lleva a un contenido en agua del 110%.

10 Se realiza la medición de la capacidad de intercambio iónico valorada siguiendo el siguiente protocolo:

- inmersión de la membrana sulfonada durante 1 hora en 250 ml de una disolución de ácido clorhídrico 1 N; después
- 15 • inmersión de la membrana sulfonada durante 4 horas en 20 ml de una disolución compuesta por 20 ml de disolución de NaOH 0,1 N y 230 ml de disolución de NaCl 0,1 mol/l, denominándose la disolución resultante disolución 1.

20 Se prepara una disolución, denominada disolución 2, en las mismas condiciones que la disolución 1, salvo en el caso de que la disolución 2 no esté destinada a impregnar la membrana. La disolución 2 tiene carácter de disolución control.

25 Se efectúan las valoraciones en muestras de 20 ml de las disoluciones 1 y 2 mediante una disolución de ácido clorhídrico 0,01 N. La capacidad de intercambio se define con respecto a los volúmenes equivalentes V_1 y V_2 según la siguiente ecuación:

$$\text{CEI} = [(V_2 - V_1) * 0,1] / m_s$$

30 correspondiendo m_s a la masa molar del grupo sulfonado),

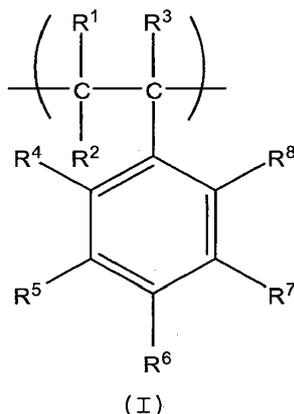
lo que lleva a un valor de CEI valorada de 3,6 meq/g.

35 Puede señalarse la coherencia entre los valores de las CEI definidas partir de los análisis elementales y las que se determinan experimentalmente mediante valoración. Este resultado evidencia la accesibilidad notable de los grupos protógenos en el seno de la membrana.

Además, el contenido en agua definido experimentalmente alcanza más del 100%, lo que lleva a conclusión de que la tasa de reticulación es suficiente para controlar la presión osmótica en el seno de la membrana.

REIVINDICACIONES

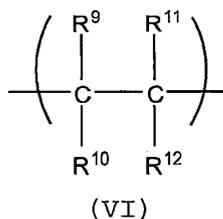
1. Polímero que comprende al menos una cadena polimérica de un primer tipo, comprendiendo dicha cadena al menos dos bloques, idénticos o diferentes, comprendiendo dichos bloques unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros estirénicos, comprendiendo dichas unidades al menos un grupo colgante fenilo que porta al menos un grupo $-SO_3R$, pudiendo ser R un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un contraión catiónico, estando dichos dos bloques separados por un grupo espaciador, grupo espaciador que es un grupo perfluorocarbonado.
2. Polímero según la reivindicación 1, en el que las unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros estirénicos responden a la siguiente fórmula general (I):



- en la que los R^1 , R^2 , R^3 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un átomo de halógeno y los R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo $-O$ -arilo, un grupo $-O$ -alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno, un grupo $-SO_3R$, siendo R tal como se define en la reivindicación 1, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, $-O$ -arilo, $-O$ -alquilo eventualmente perfluorados y siendo al menos uno de los grupos R^4 , R^5 , R^6 , R^7 o R^8 un grupo $-SO_3R$, siendo R tal como se define en la reivindicación 1.
3. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una cadena del primer tipo que comprende dos bloques, comprendiendo dichos bloques unidades de repetición de fórmula (I) tal como se define en la reivindicación 2, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado que responde a la siguiente fórmula (II):

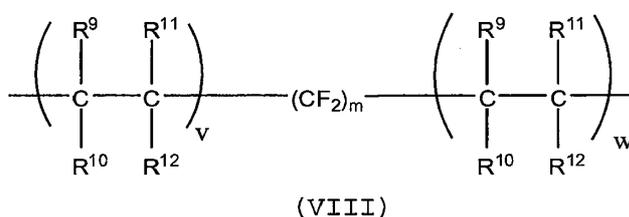


- en la que n es un número entero que va de 1 a 30.
4. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un polímero lineal.
5. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que es un polímero reticulado.
6. Polímero según la reivindicación 5, que comprende además de una o más cadenas del primer tipo tal como se definió en las reivindicaciones anteriores, una o más cadenas poliméricas de un segundo tipo diferente del primer tipo mencionado anteriormente, estando dichas cadenas unidas entre sí mediante motivos de reticulación.
7. Polímero según la reivindicación 6, en el que los motivos de reticulación son motivos azido de fórmula N_3 .
8. Polímero según la reivindicación 6, en el que la o las cadenas del segundo tipo comprenden al menos dos bloques, idénticos o diferentes, que comprenden unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros alifáticos etilénicos, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado.
9. Polímero según la reivindicación 8, en el que las unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros alifáticos etilénicos responden a la siguiente fórmula (VI):



en la que los R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo, un átomo de halógeno.

10. Polímero según la reivindicación 9, en el que la cadena polimérica del segundo tipo responde a la siguiente fórmula (VIII):



en la que R^9 a R^{12} corresponden a un átomo de hidrógeno, v y w son iguales a 1 mientras que m es igual a 6.

11. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, que comprende una o más cadenas del primer tipo que comprenden al menos dos bloques constituidos por unidades de repetición que responden a la fórmula (I) tal como se define en la reivindicación 2, en la que R^1 a R^3 son átomos de hidrógeno y uno de los grupos R^4 a R^8 es un grupo $-SO_3H$ mientras que los otros grupos son átomos de hidrógeno, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado de fórmula (II) tal como se define en la reivindicación 3, siendo n igual a 6, y que comprende una o más cadenas del segundo tipo que comprenden al menos dos bloques constituidos por unidades de repetición de fórmula (VI) tal como se define en la reivindicación 9, en la que R^9 a R^{12} representan átomos de hidrógeno, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador de fórmula $-(CF_2)_m$, siendo m igual a 6, estando dichas cadenas unidas entre sí mediante motivos de reticulación del tipo azido.

12. Procedimiento de preparación de un polímero que comprende al menos una cadena polimérica de un primer tipo que comprende al menos dos bloques, idénticos o diferentes, comprendiendo dichos bloques unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros estirénicos, comprendiendo dichas unidades al menos un grupo colgante fenilo que porta al menos un grupo $-SO_3R$, pudiendo ser R un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un contraión catiónico, estando dichos dos bloques separados por un grupo espaciador, grupo espaciador que es un grupo perfluorocarbonado,

comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

a) una etapa de polimerización de al menos un monómero estirénico mediante transferencia degenerativa de yodo que comprende la puesta en contacto de un agente de transferencia que comprende un grupo perfluorocarbonado tal como se mencionó anteriormente que comprende en sus dos extremos un átomo de yodo, de un iniciador de la polimerización y de al menos un monómero estirénico, por medio de lo cual se obtiene un polímero que comprende dos bloques que comprenden unidades de repetición procedentes de la polimerización del o de dichos monómeros estirénicos, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado correspondiente al grupo perfluorocarbonado del agente de transferencia mencionado anteriormente, comprendiendo dicho polímero en sus extremos un átomo de yodo;

b) una eventual etapa de sustitución de los átomos de yodo situados en los extremos del polímero obtenido al final de la etapa a) por grupos azido $-N_3$; y

c) una eventual etapa de sulfonación del polímero obtenido en la etapa a) o b) en el caso en el que el monómero estirénico carece de grupo $-SO_3R$, siendo R tal como se definió anteriormente.

13. Procedimiento de preparación de un polímero que comprende además de una o más cadenas poliméricas

- 5 del primer tipo tal como se definen en la reivindicación 12, una o más cadenas de un segundo tipo que comprenden al menos dos bloques, idénticos o diferentes, comprendiendo dichos bloques unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros alifáticos etilénicos separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado, estando dichas cadenas unidas entre sí mediante motivos de reticulación del tipo azido, comprendiendo dicho procedimiento de preparación las siguientes etapas:
- 10 d) una etapa de preparación de un polímero telequérico precursor de dichas cadenas del segundo tipo, comprendiendo dicho polímero telequérico al menos dos bloques, idénticos o diferentes, comprendiendo dichos bloques unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros alifáticos etilénicos tales como los mencionados anteriormente, estando estos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado, consistiendo los extremos de este polímero telequérico en un grupo azido;
- 15 e) una etapa de preparación de un polímero que comprende al menos una cadena polimérica de un primer tipo que comprende al menos dos bloques, idénticos o diferentes, comprendiendo dichos bloques unidades de repetición procedentes de la polimerización de monómeros estirénicos, comprendiendo dichas unidades al menos un grupo colgante fenilo que porta al menos un grupo $-SO_3R$, pudiendo ser R un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un contraión catiónico, estando dichos dos bloques separados por un grupo espaciador, grupo espaciador que es un grupo perfluorocarbonado, comprendiendo dicha etapa de preparación las siguientes operaciones sucesivas:
- 20 *una operación de polimerización de al menos un monómero estirénico mediante transferencia degenerativa de yodo que comprende la puesta en contacto de un agente de transferencia que comprende un grupo perfluorocarbonado tal como se mencionó anteriormente que comprende en sus dos extremos un átomo de yodo, de un iniciador de la polimerización y de al menos un monómero estirénico, por medio de lo cual se obtiene un polímero que comprende dos bloques que comprenden unidades de repetición procedentes de la polimerización del o de dichos monómeros estirénicos, estando dichos bloques separados por un grupo espaciador perfluorocarbonado correspondiente al grupo perfluorocarbonado del agente de transferencia, comprendiendo dicho polímero en sus extremos un átomo de yodo;
- 25 *una operación de sustitución de los átomos de yodo situados en los extremos del polímero obtenido en la operación de polimerización mencionada anteriormente por grupos azido $-N_3$; y
- 30 f) una etapa de reticulación del polímero obtenido al final de la etapa e) tal como se definió anteriormente en presencia del polímero telequérico obtenido al final de la etapa d) tal como se definió anteriormente;
- 35 g) una eventual etapa de sulfonación del polímero obtenido en la etapa f) mencionada anteriormente, en el caso en el que el o los monómeros estirénicos mencionados en la etapa e) no comprenden grupos $-SO_3R$, siendo R tal como se definió anteriormente.
- 40 14. Membrana que comprende un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
15. Dispositivo de pila que comprende al menos una célula que comprende una membrana según la reivindicación 14 dispuesta entre dos electrodos.