

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 189**

51 Int. Cl.:

C08F 214/18 (2006.01)

C08F 216/12 (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: **06.10.2011** **E 11764755 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015** **EP 2627682**

54 Título: **Copolímeros halogenados que comprenden al menos un motivo de repetición de vinil éter portador de un grupo colgante carbonato**

30 Prioridad:

11.10.2010 FR 1058230

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

09.09.2015

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:

**GALIANO, HERVÉ;
AMEDURI, BRUNO;
BOUTEVIN, BERNARD y
ALAAEDDINE, ALI**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 545 189 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 halogenados que comprenden al menos un motivo de repetición de vinil éter portador de un grupo colgante carbonato

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a copolímeros halogenados originales que comprenden, entre otras cosas, como motivo de repetición, al menos un motivo de repetición específico que comprende al menos un grupo colgante carbonato.

10

Estos copolímeros presentan buenas propiedades de conducción iónica, en particular, en lo que se refiere a los iones de litio y buenas propiedades físicas, ya sea en cuanto a termoestabilidad, capacidad de ponerse en forma de películas, de inercia química y/o de estabilidad electroquímica.

15

Por tanto, resulta muy natural que estos polímeros puedan formar parte de la constitución de membranas conductoras de iones, en particular, de iones de litio, pudiendo incorporarse concretamente estas membranas en generadores de litio.

20

Por tanto, estos copolímeros pueden encontrar aplicación en el campo de los equipos portátiles que usan generadores de litio para su funcionamiento, lo cual es el caso, en particular, de las videocámaras, de los ordenadores o incluso de los teléfonos móviles.

Estado de la técnica anterior

25

Los generadores electroquímicos de litio funcionan por el principio de inserción/desinserción (o intercalación/desintercalación) simultánea de litio en el interior de los electrodos positivo y negativo.

Más precisamente, la reacción electroquímica que origina la producción de corriente pone en práctica la transferencia, por medio de un electrolito conductor de iones de litio, de cationes de litio procedentes de un electrodo negativo que se intercalan en la red aceptora del electrodo positivo, transitando los iones de litio por un electrolito conductor de iones de litio.

30

Generalmente, el electrodo negativo es a base de un material carbonado, tal como grafito, y es el sitio de una reacción de intercalación del litio, en el proceso de carga.

35

El electrodo positivo, por su parte, es de manera clásica a base de un óxido de metal de transición con litio (pudiendo ser el metal, por ejemplo, cobalto, níquel, manganeso) y es el sitio de una reacción de desintercalación del litio, en el proceso de carga.

40

Un separador garantiza la separación física entre el electrodo negativo y el electrodo positivo. Comprende de manera clásica una película microporosa, por ejemplo de poliolefina tal como polietileno, polipropileno, de un grosor que puede ir de 20 a 25 μm , película microporosa que está impregnada de un electrolito líquido.

El electrolito líquido debe garantizar la conducción de los iones de litio desde el electrodo positivo hacia el electrodo negativo durante procesos de carga y viceversa durante procesos de descarga (es decir, en proceso de funcionamiento). Este electrolito se presenta de manera clásica en forma de una sal de litio disuelta en un disolvente orgánico, generalmente de la familia de los carbonatos.

45

Este tipo de electrolito presenta una gran sensibilidad al agua. Los acumuladores que los comprenden deben ensamblarse por tanto en condiciones drásticas, con un gran control de la humedad ambiental, realizándose este control de manera clásica en salas blancas.

50

Además, los electrolitos a base de disolvente orgánico presentan una conductividad muy limitada (del orden de 10^{-2} S/cm) y necesitan por ello el uso, como que soporte, de películas microporosas muy finas, con el fin de limitar la resistencia electrolítica del acumulador, que es proporcional al producto del grosor del película y de la inversa de la conductividad.

55

Por tanto, los acumuladores de litio que funcionan con un electrolito a base de disolvente orgánico presentan rendimientos relativamente limitados en cuanto a potencia.

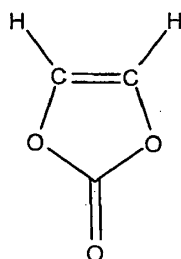
60

Para aliviar los inconvenientes asociados al uso de electrolitos líquidos, una solución puede consistir en usar electrolitos sólidos que constituyen intrínsecamente buenos conductores de iones de litio, que permiten una conductividad de estos iones a temperaturas elevadas.

65

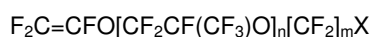
El documento US 2004/097677 describe copolímeros que comprenden al menos dos tipos de unidades diferentes

(P1 y P2), siendo P1 una unidad derivada del clorotrifluoroetileno (CTFE) o del tetrafluoroetileno (TFE) y siendo P2 una unidad derivada de un vinileno-carbonato de la siguiente fórmula:



5 Estos copolímeros tienen disposición, teniendo en cuenta sus propiedades de transparencia, de formar parte de la constitución de guías de ondas.

10 El documento US 5 798 417 se refiere a polímeros que comprenden una cadena principal del tipo poliolefina injertada con cadenas colgantes resultantes de la polimerización de al menos un monómero fluorado de la siguiente fórmula:



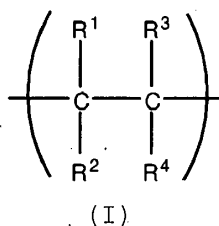
15 en la que:

- X es $-SO_2Y$, $-CN$, $-COF$ o $-CO_2Y'$, n es igual a 0 o va de 1 a 6, m va de 1-3;
- Y es F, OM u OH e Y' es H, R' o M;
- 20 - R' es un grupo alquilo C_1-C_8 ; y
- M es un metal alcalino, un grupo amonio eventualmente cuaternizado.

25 De este modo los autores de la presente invención han puesto a punto nuevos copolímeros que presentan todas las características necesarias para constituir electrolitos sólidos conductores de iones de litio, a saber una buena conductividad de los iones de litio así como una inercia química y física (concretamente una buena termoestabilidad).

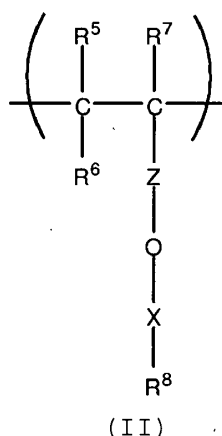
30 Exposición de la invención

Por tanto, la invención se refiere a copolímeros según las reivindicaciones 1 a 11 que comprenden al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (I):



35 en la que:

- R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo, con la condición de que al menos uno de los grupos R^1 a R^4 represente un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo,
- 40 y que comprenden al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (II):



en la que:

- 5 - R^5 , R^6 , R^7 representan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo;
- Z es un enlace sencillo o un grupo alquileno;
- X es un grupo alquileno o un grupo perfluoralquileno; y
- 10 - R^8 es un grupo carbonato cíclico.

Antes de entrar en más detalle en la descripción, se precisan las siguientes definiciones.

- 15 Por grupo alquilo se entiende de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo alquilo lineal o ramificado de fórmula $-C_nH_{2n+1}$, correspondiendo n al número de átomos de carbono, pudiendo este número ir de 1 a 5, pudiendo un grupo de este tipo ser un grupo metilo.

- 20 Por grupo perfluoroalquilo se entiende de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo alquilo cuyos átomos de hidrógeno están todos sustituidos por átomos de flúor, respondiendo este grupo a la fórmula $-C_nF_{2n+1}$, correspondiendo n al número de átomos de carbono, pudiendo este número ir de 1 a 5, pudiendo un grupo de este tipo ser un grupo de fórmula $-CF_3$.

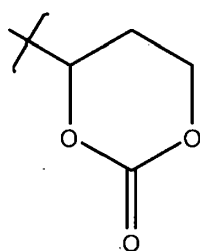
- 25 Por grupo perfluoroalcoxilo se entiende de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo $-O$ -alquilo cuyos átomos de hidrógeno están todos sustituidos por átomos de flúor, respondiendo este grupo a la fórmula $-O-C_nF_{2n+1}$, correspondiendo n al número de átomos de carbono, pudiendo este número ir de 1 a 5, pudiendo un grupo de este tipo ser un grupo de fórmula $-O-CF_3$.

- 30 Se precisa que, por grupo alquileno, se entiende de manera clásica un grupo alquilo que forma un puente entre otros dos grupos, es decir en el que dos átomos de hidrógeno se sustituyen para formar dicho puente, pudiendo un ejemplo de grupo alquileno ser un grupo metileno de fórmula $-CH_2-$ o un grupo etileno de fórmula $-CH_2-CH_2-$.

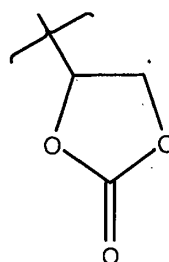
- 35 Por enlace sencillo se entiende el hecho de que el átomo de carbono portador del grupo R^7 está directamente unido al átomo de oxígeno de la fórmula (II) mencionada anteriormente.

- Por grupo perfluoroalquileno se entiende de manera clásica, en lo anterior y a continuación, un grupo alquileno tal como se definió anteriormente, cuyos átomos de hidrógeno están todos sustituidos por átomos de flúor, pudiendo un ejemplo de grupo perfluoroalquileno ser un grupo perfluoroetileno de fórmula $-CF_2-CF_2-$.

- 40 Por grupo carbonato cíclico se entiende un grupo carbonato que comprende un motivo $-O-CO-O-$ tomado en un ciclo, pudiendo un ejemplo de grupo carbonato cíclico ser un grupo que responde a una de las siguientes fórmulas (III) o (IV):



(III)



(IV)

indicando la llave el lugar por el que se unen los grupos anteriores al grupo X de la fórmula (II) mencionada anteriormente.

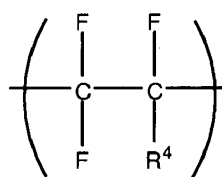
Gracias a la presencia simultánea en el interior de los copolímeros de al menos un motivo de repetición de fórmula (I) y de al menos un motivo de repetición de fórmula (II), los copolímeros de la invención presentan una buena resistencia térmica, concretamente en un gran intervalo de temperaturas (tal como un intervalo de temperaturas que va de -25 a 150°C), una buena inercia química y una buena estabilidad a potencial bajo y alto (concretamente en un gran intervalo de potenciales electroquímicos, tal como un intervalo electroquímico que va de -3 a +5 V), una buena capacidad de ponerse en forma de película al tiempo que presentan propiedades conductoras de los iones de litio gracias concretamente a la presencia de los grupos colgantes carbonato cíclico, satisfaciendo así estos copolímeros el pliego de condiciones deseado para los electrolitos sólidos destinados a formar parte de la constitución de generadores de litio.

Según la invención, según un modo de realización particular, con respecto al motivo de repetición de fórmula (I), al menos dos de los grupos R^1 a R^4 pueden representar, ventajosamente, átomos de flúor.

Según un modo particular de realización de la invención, R^1 a R^4 pueden representar un átomo de flúor, en cuyo caso el motivo de repetición es un motivo procedente de la polimerización de tetrafluoretileno.

Según otro modo de realización, tres de los grupos R^1 a R^4 pueden representar un átomo de flúor, mientras que el cuarto grupo puede representar un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno distinto del flúor, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo.

Por tanto, por ejemplo, R^1 a R^3 pueden representar un átomo de flúor y R^4 puede representar un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo perfluorometilo, un grupo perfluorometoxilo, un grupo perfluoroetoxilo o un grupo perfluoropropoxilo, respondiendo un motivo de este tipo a la siguiente fórmula (V):

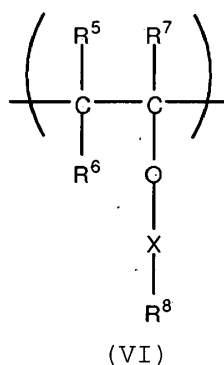


(V)

en la que R^4 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo perfluorometilo, un grupo perfluorometoxilo, un grupo perfluoroetoxilo o un grupo perfluoropropoxilo.

Según aún otro modo de realización, dos de los grupos R^1 a R^4 (por ejemplo, R^1 y R^3) pueden representar un átomo de flúor, un grupo (por ejemplo, R^2) puede representar un átomo de hidrógeno mientras que el último grupo (por ejemplo, R^4) puede representar un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo perfluorometilo, un grupo perfluorometoxilo, un grupo perfluoroetoxilo o un grupo perfluoropropoxilo.

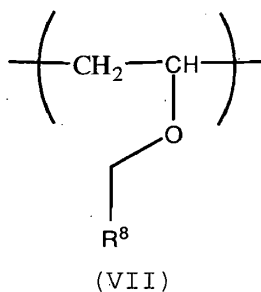
Según un modo particular de la invención, con respecto al motivo de repetición de fórmula (II), Z es un enlace sencillo, en cuyo caso el motivo responde a la siguiente fórmula (VI):



en la que R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y X son tal como se definieron anteriormente.

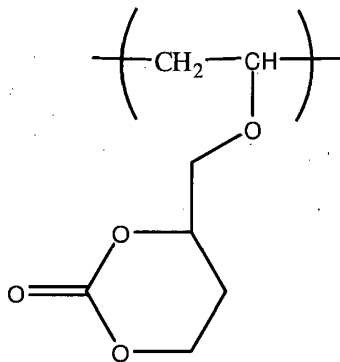
- 5 En particular, R^5 a R^7 pueden representar un átomo de hidrógeno y X un grupo alquileo, tal como un grupo $-\text{CH}_2-$.

Un motivo de repetición que responde a la definición anterior puede responder a la siguiente fórmula (VII):

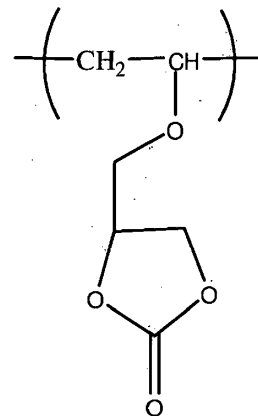


10

pudiendo corresponder R^8 a un grupo carbonato cíclico, tal como un grupo de las fórmulas (III) o (IV) definidas anteriormente, y en particular, un grupo de fórmula (IV), en cuyo caso el motivo puede responder a una de las siguientes fórmulas (VIII) o (IX):



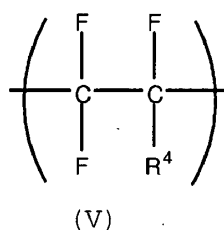
(VIII)



(IX)

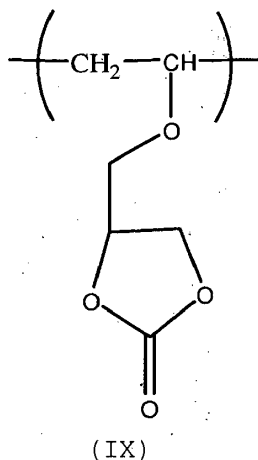
15

Por tanto, un copolímero particular según la invención es un copolímero que comprende, como motivo de repetición particular de fórmula (I), al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (V):



20

en la que R^4 representa un átomo de cloro, un grupo perfluorometilo o un grupo perfluorometoxilo y como motivo de repetición particular de fórmula (II), al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (IX):



5

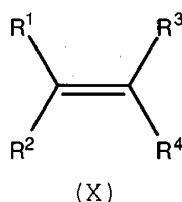
Los copolímeros de la invención pueden comprender del 40 al 95% molar de motivo de repetición de fórmula (I) y del 5 al 60% molar de motivo de repetición de fórmula (II).

10 El peso molecular de los copolímeros de la invención puede ir de 800 a 50000 g.mol⁻¹.

Los copolímeros de la invención pueden ser copolímeros alternantes, es decir con una alternancia en la estructura principal de al menos un motivo de repetición de fórmula (I) y de al menos un motivo de fórmula (II).

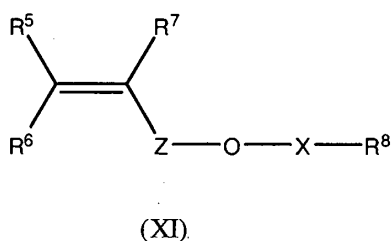
15 En este caso, el copolímero comprenderá, de manera clásica, el 50% molar de motivo de repetición de fórmula (I) y el 50% molar de motivo de repetición de fórmula (II).

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



25

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



en las que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X y Z son tal como se definieron anteriormente.

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

35 En particular, un iniciador de radicales libres particularmente apropiado para la puesta en práctica de este procedimiento puede ser un derivado de peroxipivalato, tal como peroxipivalato de terc-butilo.

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

- dimetilformamida (DMF);
- acetonitrilo;
- un disolvente halogenado tal como 1,1,2-trifluoro-1,2,2-tricloroetano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, pentafluorohexano, pentafluoroheptano, perfluorobenceno, perfluoro-1-butiltetrahidrofurano;
- tetrahidrofurano;
- agua; y
- mezclas de los mismos.

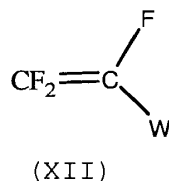
En el caso en el que los monómeros usados existen en forma gaseosa (lo cual es el caso concretamente del monómero clorotrifluoroetileno) y la reacción se desarrolla a presión, ésta puede ponerse en práctica en un autoclave.

Para los monómeros de fórmula (X), al menos dos de los grupos R^1 a R^4 pueden representar, ventajosamente, átomos de flúor.

En particular, R^1 a R^4 pueden representar átomos de flúor, en cuyo caso el monómero es el tetrafluoroetileno.

Aún más particularmente, tres de los grupos R^1 a R^4 pueden representar un átomo de flúor, mientras que el cuarto grupo puede representar un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno distinto del flúor, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo.

Monómeros según esta especificidad pueden ser monómeros que responden a la siguiente fórmula (XII):

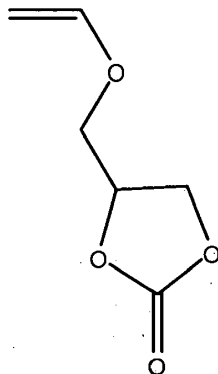


en la que W representa un átomo de hidrógeno, Cl, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ o $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$, siendo por tanto estos monómeros, respectivamente, trifluoroetileno, clorotrifluoroetileno (conocido con la abreviatura CTFE), hexafluoropropeno (conocido con la abreviatura HFP), perfluorometil vinil éter (conocido con la abreviatura PMVE), perfluoroetil vinil éter y perfluoropropil vinil éter. Estos monómeros están disponibles en el comercio.

Con respecto a los monómeros de fórmula (XI), Z puede ser un enlace sencillo.

En particular, R^5 a R^7 pueden representar un átomo de hidrógeno y X un grupo alquileo, tal como un grupo $-\text{CH}_2-$.

Un monómero según esta especificidad puede responder a la siguiente fórmula (XII):

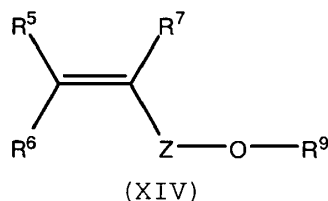


Los monómeros de fórmula (X) aceptores de electrones y los monómeros de fórmula (XI) donadores de electrones pueden reaccionar de manera clásica entre sí para dar copolímeros alternantes.

- 5 Los monómeros de fórmula (XI) pueden prepararse mediante una etapa de transesterificación consistente en poner en contacto un compuesto de la siguiente fórmula (XIII):



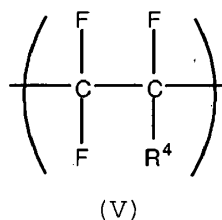
- 10 con un compuesto de la siguiente fórmula (XIV):



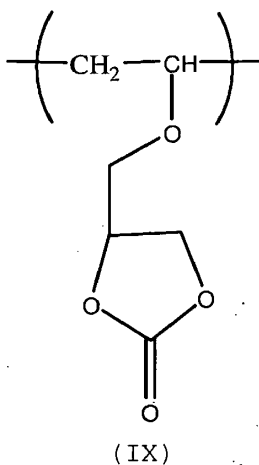
en las que R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y Z, son tal como se definieron anteriormente y R^9 es un grupo alquilo.

Esta etapa de transesterificación puede realizarse en presencia de un catalizador a base de paladio, tal como un catalizador de acetato de (1,10-fenantrolina)paladio (II) en un disolvente halogenado, tal como diclorometano. También puede reaccionar en presencia de un catalizador a base de otro metal distinto del paladio (tal como cobalto, mercurio).

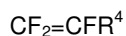
En particular, cuando se trata de preparar un copolímero que comprende, como motivo de repetición, un motivo de repetición de la siguiente fórmula (V):

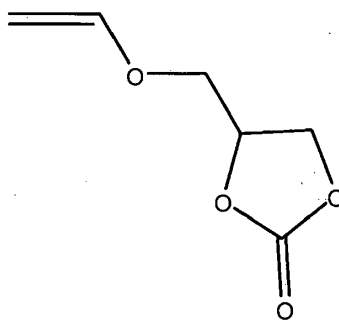


correspondiendo R^4 a un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo perfluorometilo o un grupo perfluorometoxilo, un grupo perfluoroetoxilo o un grupo perfluoropropoxilo, y, como motivo de repetición, un motivo de repetición de la siguiente fórmula (IX):



los monómeros puestos en práctica, en el contexto de la preparación de este copolímero, son monómeros que responden a las siguientes fórmulas respectivas:





conociéndose este último monómero como vinil éter de carbonato de glicerina (o incluso como (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil vinil éter), y siendo R^4 tal como se definió anteriormente.

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

Los copolímeros según la invención presentan, entre otras propiedades, una buena conducción de los iones de litio.

Por tanto, resulta muy natural que puedan formar parte de la constitución de un electrolito conductor de iones de litio destinado a generadores de litio.

Por tanto, la invención también se refiere a una membrana, por ejemplo una membrana electrolítica, que comprende al menos un copolímero tal como se describió anteriormente.

Las membranas pueden prepararse de manera clásica, por ejemplo, mediante colada, es decir que se pone el copolímero en disolución en un disolvente adecuado, tal como acetona, metiletilcetona y después se aplica sobre una superficie plana, por ejemplo una placa de vidrio o de politetrafluoroetileno, 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 con un grosor adecuado, por ejemplo de 15 a 150 μm , y después se desprende del sustrato.

La presente invención también tiene por objeto un generador de litio que comprende al menos una célula electroquímica, comprendiendo cada una de ellas una membrana tal como se definió anteriormente dispuesta entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.

Por electrodo positivo se entiende de manera clásica, en lo anterior y a continuación, el electrodo que actúa como cátodo, cuando el generador suministra corriente (es decir cuando está en proceso de descarga) y que actúa como ánodo cuando el generador está en proceso de carga.

Por electrodo negativo se entiende de manera clásica, en lo anterior y a continuación, el electrodo que actúa como ánodo, cuando el generador suministra corriente (es decir cuando está en proceso de descarga) y que actúa como cátodo cuando el generador está en proceso de carga.

Generalmente, el electrodo negativo puede ser a base de un material carbonado, tal como grafito, y es el sitio de una reacción de intercalación del litio, en proceso de carga.

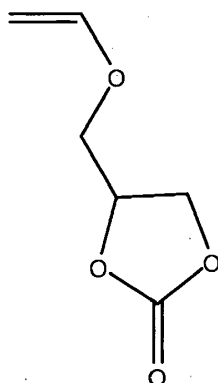
El electrodo positivo, por su parte, puede ser a base de un óxido de metal de transición con litio (pudiendo ser el metal, por ejemplo, cobalto, níquel, manganeso) y es el sitio de una reacción de desintercalación del litio, en proceso de carga.

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

Exposición detallada de modos de realización particulares

EJEMPLO 1

Este ejemplo se refiere a la preparación del (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil vinil éter de la siguiente fórmula:

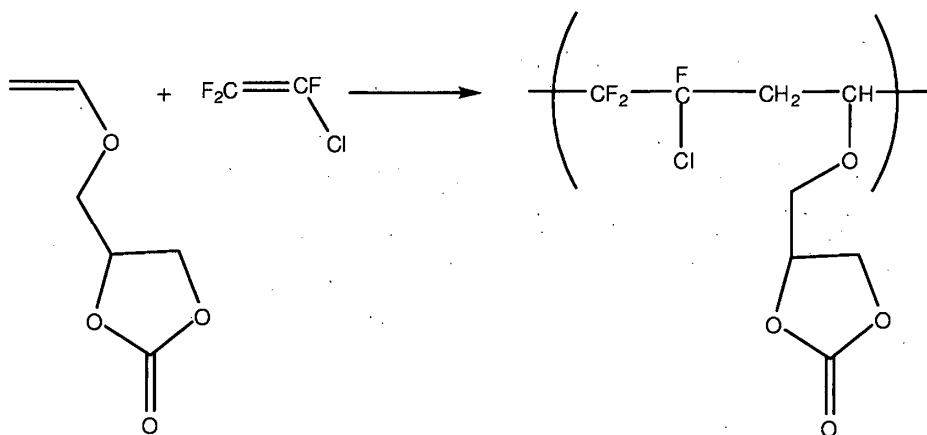


El protocolo de preparación de este compuesto es el siguiente.

- 5 En un tubo de Schlenk, se solubiliza acetato de paladio (760 mg; 3,38 mmol) en diclorometano (10 ml). A continuación se añade al mismo una disolución de (1,10)-fenantrolina (916 mg; 5,08 mmol) en diclorometano (10 ml). Se agita el medio de reacción a temperatura ambiente durante 30 minutos para generar *in situ* el catalizador de paladio (en este caso, el (1,10-fenantrolina)-paladio (II)). Se añade una disolución de carbonato de glicerol (20 g; 0,169 mol) y etil vinil éter (73,33 g; 1,01 mol) a la disolución, después se introduce la mezcla de reacción en un
- 10 autoclave. A continuación se calienta la mezcla de reacción a 60°C durante 24 horas. A continuación se evaporan el diclorometano y el etil vinil éter a vacío. Se solubiliza el producto en 200 ml de diclorometano y a continuación se añaden 200 ml de agua. A continuación se extrae la mezcla de reacción 3 veces con diclorometano (2*200 ml). Se seca la fase orgánica sobre Na₂SO₄, se filtra y se evapora el disolvente orgánico a vacío. El producto obtenido se presenta en forma de un líquido amarillo (con un rendimiento del 45%).

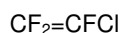
15 EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero según la invención según el siguiente esquema de reacción:



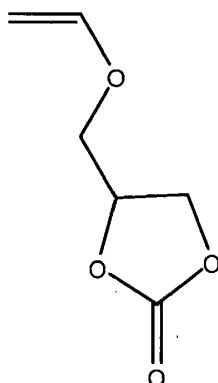
20 Por tanto, los monómeros usados en el contexto de este ejemplo son, respectivamente:

* clorotrifluoroetileno de la siguiente fórmula:



denominado a continuación CTFE; y

30 * (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil vinil éter de la siguiente fórmula:



preparado según el ejemplo 1 anterior.

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

El autoclave está dotado de 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.

- 10 En un primer momento, se introduce en el autoclave K_2CO_3 en forma de polvo (161 mg; 1,16 mmol) seguido por una puesta a presión del autoclave (30 bar de nitrógeno). Una vez evacuado el nitrógeno, se coloca el reactor a vacío durante aproximadamente 30 minutos, después se introduce el CTFE (13,5 g; 0,116 mol), peroxipivalato de terc-butilo (1,80 g; 7,76 mmol) (a razón del 5% molar con respecto al conjunto de los monómeros), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (50 ml) y (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil vinil éter previamente preparado (5,6 g; 0,0338 mol).

- 15 A continuación se coloca el autoclave con agitación y se calienta progresivamente hasta 74°C durante aproximadamente 14 horas. A continuación se precipita el producto de esta reacción en metanol y se coloca a vacío a 50°C en vista de un secado, por medio de lo cual al final del secado se obtiene un polvo blanco.

- 20 El rendimiento de la reacción es del 85%.

Se estimó que el peso molecular promedio en número y el índice de polimolecularidad, ambos evaluados mediante cromatografía de gases con patrones de poliestireno, eran respectivamente de 4200 g.mol⁻¹ y de 1,90.

- 25 El copolímero obtenido también se analizó mediante ¹H-RMN y ¹⁹F-RMN.

El análisis mediante ¹H-RMN muestra la ausencia de las señales centradas en 6,4, 4,8 y 4,05 ppm características de los protones etilénicos de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil vinil éter, lo que demuestra la incorporación de este monómero en el copolímero.

- 30 Las señales de los protones de los grupos -CF-CH₂- y -CH- de la cadena principal aparecen respectivamente a 2,51 y 3,29 ppm y a 4,75 y 4,90 ppm.

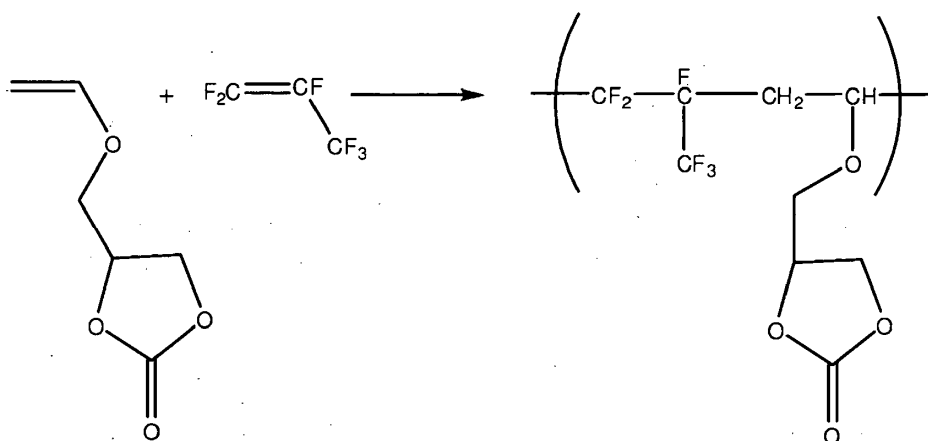
- 35 Las señales de los protones de los grupos -O-CH₂- adyacentes a la cadena principal aparecen respectivamente a 4,07 y 4,26 ppm.

El análisis mediante ¹⁹F-RMN muestra la presencia de señales a -107,24 y -117,77 ppm que pueden atribuirse a los grupos -CF₂-, a -133,60 ppm que puede atribuirse a los grupos -CF-.

- 40 El espectro de ¹⁹F-RMN muestra la ausencia de señales de grupos -CF₂- de la díada -CF₂-CFCl-CF₂-CFCl-, lo que muestra que los copolímeros obtenidos son copolímeros alternantes.

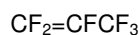
EJEMPLO 3

- 45 Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero según la invención según el siguiente esquema de reacción:



Por tanto, los monómeros usados en el contexto de este ejemplo son respectivamente:

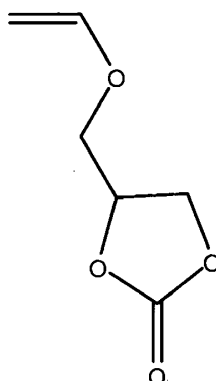
- 5 * hexafluoropropeno de la siguiente fórmula:



denominado a continuación HFP; y

10

- * (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil vinil éter de la siguiente fórmula:



- 15 preparado según el ejemplo 1.

La copolimerización se realiza en un autoclave.

- 20 El autoclave está dotado de 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.

- 25 En un primer momento, se introduce en el autoclave K_2CO_3 en forma de polvo (138 mg; 1 mmol) seguido por una puesta a presión del autoclave (30 bar de nitrógeno). Una vez evacuado el nitrógeno, se coloca el reactor a vacío durante aproximadamente 30 minutos, después se introduce el HFP (15 g; 0,1 mol), peroxipivalato de terc-butilo (1,54 g; 6,66 mmol) (a razón del 5% molar con respecto al conjunto de los monómeros), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (50 ml) y (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil vinil éter (4,8 g; 0,033 mol).

- 30 A continuación se coloca el autoclave con agitación y se calienta progresivamente hasta 74°C durante aproximadamente 14 horas. A continuación se precipita el producto de esta reacción en metanol y se coloca a vacío a 50°C en vista de un secado, por medio de lo cual al final del secado se obtiene un polvo blanco.

El rendimiento de la reacción es del 73%.

- 35 Se estimó que el peso molecular promedio en número y el índice de polimolecularidad, ambos evaluados mediante cromatografía de gases con patrones de poliestireno, eran respectivamente de 4600 g.mol⁻¹ y de 1,27.

El copolímero obtenido también se analizó mediante ¹H-RMN y ¹⁹F-RMN.

El análisis mediante ^1H -RMN muestra la ausencia de las señales centradas en 6,4, 4,8 y 4,05 ppm características de los protones etilénicos de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil vinil éter, lo que demuestra la incorporación de este monómero en el copolímero.

- 5 Las señales de los protones de los grupos $-\text{CF}-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}-$ de la cadena principal aparecen respectivamente a 2,48 y 3,11 ppm y a 4,52 ppm.

Las señales de los protones de los grupos $-\text{O}-\text{CH}_2-$ adyacentes a la cadena principal aparecen respectivamente a 3,94 y 4,19 ppm.

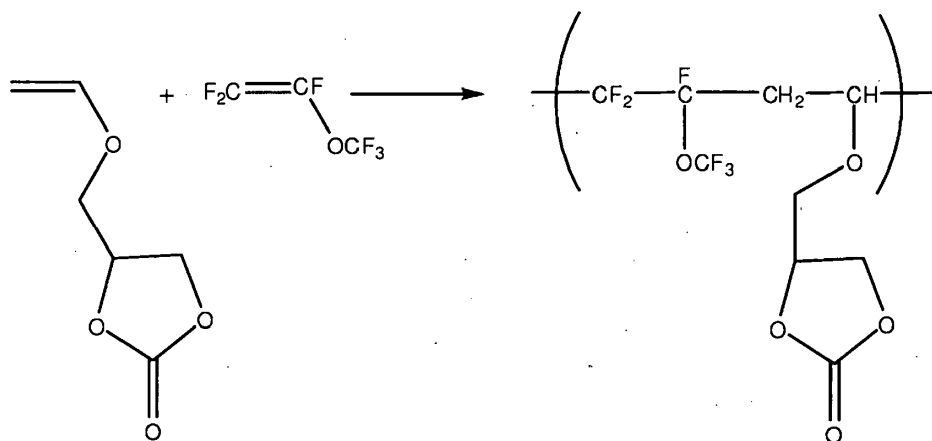
- 10 El análisis mediante ^{19}F -RMN muestra la presencia de señales a -107,27 y -120,85 ppm que pueden atribuirse a los grupos $-\text{CF}_2-$, a -182,16 ppm que puede atribuirse a los grupos $-\text{CF}-$ y a -74,94 ppm a los grupos $-\text{CF}_3$.

- 15 El espectro de ^{19}F -RMN muestra la ausencia de señales de grupos $-\text{CF}_2-$ de la díada $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$, lo que muestra que los copolímeros obtenidos son copolímeros alternantes.

EJEMPLO 4

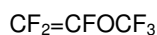
Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero según la invención según el siguiente esquema de reacción:

20



Por tanto, los monómeros usados en el contexto de este ejemplo son respectivamente:

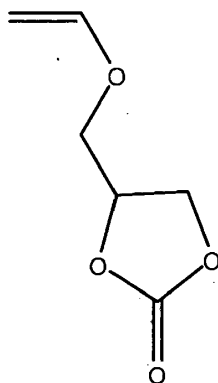
- 25 * perfluorometil vinil éter de la siguiente fórmula:



denominado a continuación PMVE; y

30

- * (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil vinil éter de la siguiente fórmula:



- 35 preparado según el ejemplo 1.

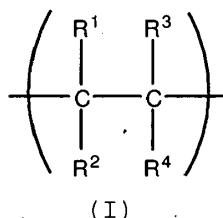
La copolimerización se realiza en un autoclave.

El autoclave está dotado de 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.

- 5 En un primer momento, se introduce en el autoclave del K_2CO_3 en forma de polvo (100 mg; 0,72 mmol) seguido por una puesta a presión del autoclave (30 bar de nitrógeno). Una vez evacuado el nitrógeno, se coloca el reactor a vacío durante aproximadamente 30 minutos, después se introduce el PMVE (16 g; 0,097 mol), peroxipivalato de terc-butilo (1,41 g; 6,07 mmol) (a razón del 5% molar con respecto al conjunto de los monómeros), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (50 ml) y (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil vinil éter (3,5 g; 0,0243 mol).
- 10 A continuación se coloca el autoclave con agitación y se calienta progresivamente hasta 74°C durante aproximadamente 14 horas. A continuación se precipita el producto de esta reacción en metanol y se coloca a vacío a 50°C en vista de un secado, por medio de lo cual al final del secado se obtiene un polvo blanco.
- 15 El rendimiento de la reacción es del 77%.
- Se estimó que el peso molecular promedio en número y el índice de polimolecularidad, ambos evaluados mediante cromatografía de gases con patrones de poliestireno, eran respectivamente de 3900 g.mol⁻¹ y de 1,85.
- 20 El copolímero obtenido también se analizó mediante ¹H-RMN y ¹⁹F-RMN.
- El análisis mediante ¹H-RMN muestra la ausencia de las señales centradas en 6,4, 4,8 y 4,05 ppm características de los protones etilénicos de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil vinil éter, lo que demuestra la incorporación de este monómero en el copolímero.
- 25 Las señales de los protones de los grupos -CF-CH₂- y -CH- de la cadena principal aparecen respectivamente a 2,65 y 3,08 ppm y a 4,57 ppm.
- Las señales de los protones de los grupos -O-CH₂- adyacentes a la cadena principal aparecen respectivamente a 3,99 y 4,22 ppm.
- 30 El análisis mediante ¹⁹F-RMN muestra la presencia de señales a -113,51 y -128,29 ppm que pueden atribuirse a los grupos -CF₂-, a -135 y -146,92 ppm que pueden atribuirse a los grupos -CF- y a -53,01 ppm a los grupos -CF₃.
- 35 El espectro de ¹⁹F-RMN muestra la ausencia de señales de grupos -CF₂- de la díada -CF₂-CF(OCF₃)-CF₂-CF(OCF₃)-, lo que muestra que los copolímeros obtenidos son copolímeros alternantes.

REIVINDICACIONES

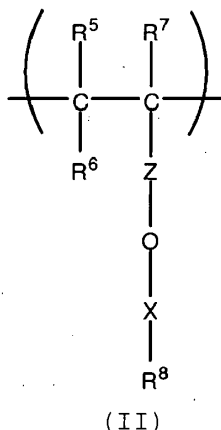
1. Copolímero que comprende al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (I):



en la que:

- R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo, con la condición de que al menos uno de los grupos R^1 a R^4 representa un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo,

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



en la que:

- R^5 , R^6 , R^7 representan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo;

- Z es un enlace sencillo o un grupo alquileo;

- X es un grupo alquileo o un grupo perfluoralquileo; y

- R^8 es un grupo carbonato cíclico.

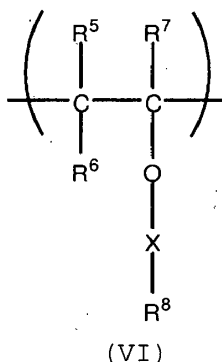
2. Copolímero según la reivindicación 1, en el que, con respecto al motivo de repetición de fórmula (I), al menos dos de los grupos R^1 a R^4 representan átomos de flúor.

3. Copolímero según la reivindicación 1 ó 2, en el que R^1 a R^4 representan átomos de flúor.

4. Copolímero según la reivindicación 1 ó 2, en el que, con respecto al motivo de repetición de fórmula (I), tres de los grupos R^1 a R^4 representan un átomo de flúor, mientras que el cuarto grupo representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno distinto del flúor, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo.

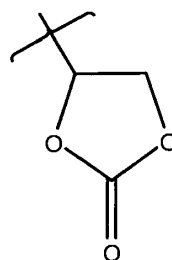
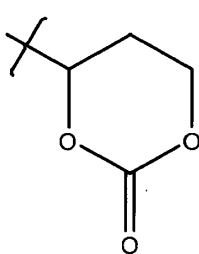
5. Copolímero según la reivindicación 4, en el que, con respecto al motivo de repetición de fórmula (I), R^1 a R^3 representan un átomo de flúor y R^4 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo perfluorometilo, un grupo perfluorometoxilo, un grupo perfluoroetoxilo o un grupo perfluoropropoxilo.

6. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Z es un enlace sencillo, en cuyo caso, el motivo de repetición de fórmula (II) responde a la siguiente fórmula (VI):



en la que R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y X son tal como se definieron en la reivindicación 1.

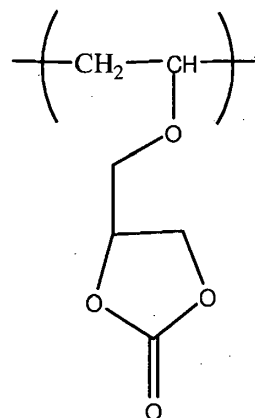
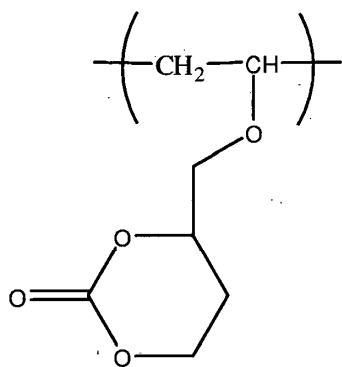
- 5 7. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R^8 responde a la una de las siguientes fórmulas (III) o (IV):



- 10 8. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, con respecto al motivo de repetición de fórmula (II), R^5 a R^7 representan un átomo de hidrógeno y X es un grupo alquileo.

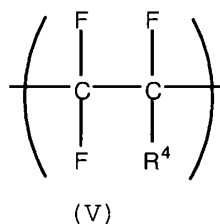
9. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, como motivo de repetición de fórmula (II), un motivo de repetición que responde a una de las siguientes fórmulas (VIII) o (IX):

15



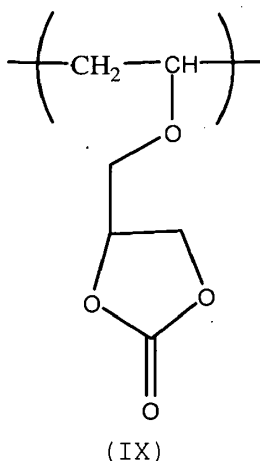
10. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, como motivo de repetición particular de fórmula (I), al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (V):

20



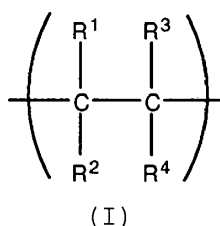
en la que R^4 representa un átomo de cloro, un grupo perfluorometilo o un grupo perfluorometoxilo; y

5 como motivo de repetición particular de fórmula (II), al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (IX):



11. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un copolímero alternante.

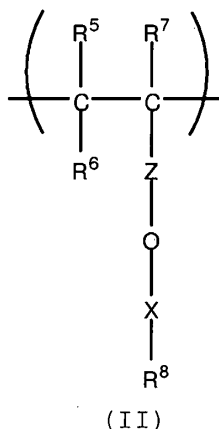
12. Procedimiento de preparación de un copolímero que comprende al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (I):



en la que:

- R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo, con la condición de que al menos uno de los grupos R^1 a R^4 representa un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo,

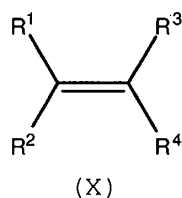
y que comprende al menos un motivo de repetición de la siguiente fórmula (II):



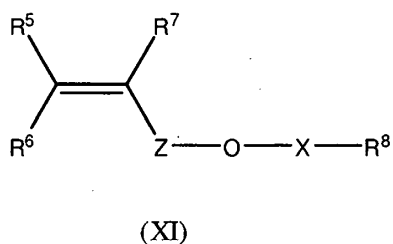
en la que:

- 5 - R^5 , R^6 , R^7 representan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo;
- Z es un enlace sencillo o un grupo alquileno;
- 10 - X es un grupo alquileno o perfluoralquileno; y
- R^8 es un grupo carbonato cíclico;

consistiendo dicho procedimiento en un procedimiento de polimerización por radicales que comprende una etapa de polimerización en presencia de un iniciador de radicales libres y de al menos un monómero de la siguiente fórmula (X):



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



en las que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X y Z son tal como se definieron anteriormente.

25 13. Membrana que comprende al menos un copolímero tal como se definió según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

14. Generador de litio que comprende al menos una célula electroquímica, comprendiendo cada una de ellas al menos una membrana según la reivindicación 13 dispuesta entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.