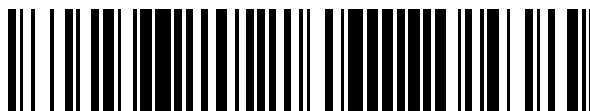


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 647**

51 Int. Cl.:

C08J 5/04	(2006.01)
H01B 1/12	(2006.01)
H01G 9/20	(2006.01)
H01G 11/56	(2013.01)
H01M 4/13	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01)
H01M 10/052	(2010.01)
H01M 10/0565	(2010.01)
H01M 8/10	(2006.01)
H01G 9/022	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2003 PCT/FR2003/001908**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2003 WO04001888**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2003 E 03760765 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 1520318**

54 Título: **Material de conducción iónica reforzado, su utilización en los electrodos y los electrolitos**

30 Prioridad:

21.06.2002 FR 0207746

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

10.02.2017

73 Titular/es:

**INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
(50.0%)
46 avenue Félix Viallet
38031 Grenoble Cedex, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CAVILLE, JEAN-YVES;
DUFRESNE, ALAIN;
PAILLET, MICHEL;
MY AHMED SAID, AZIZI, SAMIR;
ALLOIN, FANNIE y
SANCHEZ, JEAN-YVES**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 600 647 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).

DESCRIPCION

Material de conducción iónica reforzado, su utilización en los electrodos y los electrolitos.

5 La presente invención se refiere a un material sólido de conducción iónica reforzado por un material celulósico o una quitina, que puede ser utilizado como electrolito de una batería, una pila de combustible, un supercondensador o un dispositivo electrocromo, o como constituyente de un electrodo compuesto.

10 En un generador en el cual el electrolito es una película de un material constituido por una sal fácilmente disociable disuelta en un disolvente polímero no plastificado, la disminución de la resistencia interna del generador puede ser obtenida bien sea por un aumento de la conductividad iónica del electrolito polímero, o bien por una disminución del espesor de la película de electrolito. Los dos medios anteriormente citados son antinómicos debido a que la conductividad iónica impone la elección de matrices polímeras funcionales que permitan la disolución de la sal, la solvatación y la movilidad de los iones. Las matrices polímeras deben por este motivo presentar el grado de cristalinidad lo más bajo posible dentro de la gama de temperaturas de utilización. Ahora bien una disminución del grado de cristalinidad de un polímero va acompañada generalmente de una disminución del comportamiento mecánico. En un electrolito polímero, las cadenas macromoleculares aseguran la movilidad de los aniones y de los cationes. La movilidad de las especies iónicas aumenta cuando el grado de cristalinidad y la temperatura de transición vítrea disminuyen. Sucede así que resulta difícil optimizar las propiedades de un electrolito polímero.

20 Diferentes soluciones han sido consideradas para mejorar el comportamiento mecánico de la matriz polímera. Así se ha disminuido el grado de cristalinidad del disolvente polímero, particularmente mediante la utilización de comonomeros distintos al óxido de etileno [F. Alloin, et al., *Electrochimica Acta*, 40, 2269 (1995)]. Igualmente se ha utilizado una matriz polímera reticulada [F. Alloin, et al., *J. of Electrochem. Soc.*, 141, 7, 1915 (1994)]. Se han introducido igualmente en la matriz polímera cargas en forma de polvo o de fibras (fibras de vidrio, de carbono, kevlar, alúmina, sílice). La alúmina y la sílice solo aportan una mejora cuando se utilizan oligómeros. Las fibras de vidrio, de carbono o de kevlar mejoran el comportamiento mecánico, pero no permiten la elaboración de películas finas.

25 Se conoce además la utilización de celulosa para reforzar polímeros.

Por ejemplo, WO95/23824 describe materiales compuestos constituidos por microfibrillas de celulosa dispersadas en una matriz polímera. Una dispersión acuosa de microfibrillas se utiliza para la preparación de un látex reforzado. En las dispersiones acuosas, las microfibrillas juegan el papel de agente espesante. Estas dispersiones acuosas son útiles para las pinturas, las tintas, los barnices, las composiciones para colas acuosas y los revestimientos de suelo.

30 El documento US-5.964.983 describe la preparación de microfibrillas de celulosa particularmente a partir de parénquima (pulpa de remolacha, frutas y hortalizas) o de madera. Una de las propiedades citadas para las microfibrillas es su comportamiento en la formación de películas y para reforzar otros materiales, particularmente látex o compuestos termoplásticos o acetato de celulosa. Estas microfibrillas se utilizan como agente espesante para productos alimenticios o para productos cosméticos, como agente que mejora la opacidad y la uniformidad del papel, o como agente que mejora el comportamiento mecánico del papel.

35 El documento FR-2.743.371 describe una matriz polímera reforzada por microfibrillas de celulosa revestidas mediante polipirrol. Látex reforzados por dispersión de microfibrillas revestidas en un medio acuoso se utilizan para preparar películas compuestas que son resistivas o capacitivas según el contenido en microfibrillas de celulosa revestidas. Las microfibrillas de celulosa revestidas presentan además una conductividad electrónica inherente al polipirrol y esta propiedad es transferida a los materiales compuestos que los contienen.

Polímeros tales como los ésteres de celulosa (por ejemplo el acetato de celulosa) y los polímeros biodegradables tales como el polihidroxibutirato y el polihidroxivalerato.

45 El documento EP-859011 describe un procedimiento para la obtención de microfibrillas de celulosa catiónicas o sus derivados solubles, por reacción con una sal de amonio cuaternario. Los compuestos así obtenidos pueden ser utilizados como agente espesante en el ámbito de las pinturas, de los cosméticos, en la industria química, como agente filmógeno en la fabricación de papel, como agente floculante en el tratamiento de las aguas.

50 El documento FR-2.784.107 describe la preparación de microfibrillas de celulosa modificada en superficie, y su utilización como agente texturante o carga de refuerzo. Las microfibrillas se utilizan para reforzar materiales termoplásticos, materiales termoendurecibles o elastómeros reticulados o no. Los materiales reforzados pueden ser utilizados para la elaboración de un separador de batería.

El documento US 2002/0102610 describe un material constituido por una matriz polímera que puede servir de soporte a una solución líquida, particularmente a una solución que contiene una especie iónica para constituir un electrolito ácido o básico, confiriendo al material una conducción iónica. La matriz polímera puede comprender un homopolímero o un copolímero de un ácido que es soluble en el agua y que tiene una insaturación etilénica o de un

derivado de dicho ácido (por ejemplo un ácido (met)acrílico, un (met)acrilato o una acrilamida), un agente reticulante, eventualmente un iniciador de polimerización, eventualmente una carboximetilcelulosa y eventualmente una especie iónica (hidróxido de metal alcalino, hidróxido ácido, solución saturada de algunas sales del tipo sulfato o cloruro).

- 5 El fin de la presente invención es proporcionar un material que presente una conducción iónica elevada, apto para formar películas que tengan un buen comportamiento mecánico, siendo el indicado material particularmente interesante para la elaboración del electrolito de una batería, de una pila de combustible, de un supercondensador o de un dispositivo electrocromo, o como constituyente de un electrodo compuesto.

El material de conducción iónica según la presente invención comprende una matriz polímera, al menos una especie iónica y al menos un agente de refuerzo según la reivindicación 1. Está caracterizado por que:

- 10 - la matriz polímera es un polímero solvatante que presenta eventualmente un carácter polar, un polímero no solvatante que lleva grupos iónicos ácidos, o una mezcla de un polímero solvatante o no y de un líquido polar aprótico;
- 15 - la especie iónica es bien sea un compuesto iónico seleccionado entre las sales y los ácidos, encontrándose el indicado compuesto en solución en la matriz polímera, o un grupo iónico aniónico o catiónico fijado por enlace covalente sobre el polímero, o una asociación de los dos;
- el agente de refuerzo es un material celulósico constituido por los monocristales de celulosa generalmente designados por whiskers de celulosa, y las microfibrillas de celulosa.

El contenido en agente de refuerzo del material compuesto está comprendido entre un 0,5% y un 70% en peso, de preferencia entre un 1% y un 10% en peso.

- 20 Cuando la matriz polímera está constituida por un polímero solvatante, el indicado polímero puede ser elegido entre los polímeros solvatantes reticulados o no reticulados, que llevan eventualmente grupos iónicos injertados. Un polímero solvatante es un polímero que comprende unidades solvatantes que contienen al menos un heteroátomo seleccionado entre el azufre, el oxígeno, el nitrógeno y el fósforo. A título de ejemplo de polímeros solvatantes, se pueden citar:

- 25 - los homopolímeros de tipo poliéter seleccionados entre los poli(oxietileno), los poli(oxipropileno), los poli(oxitrimetileno), los poli(oxitetrametileno) y los poli(oximetileno) (oxietileno), presentando los indicados homopolímeros una estructura en lineal, una estructura en forma de peine, una estructura en estrella o una estructura en dendrímeros;
- 30 - los copolímeros en bloque o los copolímeros injertados del tipo poliéter, que forman o no una red. Entre estos copolímeros en bloque, se pueden citar aquellos en los cuales algunos bloques llevan funciones que tienen propiedades redox y/o algunos bloques tienen grupos reticulables;
- 35 - los copolímeros estadísticos, aleatorios o alternados que contienen unidades recurrentes oxialquileno, que forman o no una red. Entre las unidades oxialquileno, se pueden citar la unidad oxietileno, la unidad oxipropileno, la unidad 2-clorometiloxietileno, y la unidad oxietileno oximetileno, que provienen respectivamente de la apertura de ciclo del óxido de etileno, del óxido de propileno, de la epíclorhidrina y del dioxolano y que son particularmente preferidas. Se pueden citar además las unidades oxialquenileno que provienen de la apertura de ciclo del epoxihexeno, del vinilglicidil éter, del alilglicidil éter, del acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo;
- 40 - los polifosfacenos y los polisiloxanos portadores de ramificaciones oligoéter;
- 45 - los policondensados lineales preparados por ejemplo por reacción de Williamson entre polietilenglicol y diclorometano. Tales policondensados se describen particularmente por J.R. Craven et al., *MaKromol. Chem. Rapid Comm.*, 1986, 7, 81;
- las redes de polietilenglicol reticulado por isocianatos o las redes obtenidas preparadas a partir de policondensados que llevan grupos reticulables, tales como dobles o triples enlaces, por ejemplo por una reacción de Williamson con un dihalogenuro insaturado tal como se ha descrito por F. Alloin, et al., *J. of Electrochem. Soc.* 141,7, 1915 (1994);
- las redes preparadas por reacción de polietilén glicol modificado por funciones aminas terminales como los productos comerciales Jeffamine® e isocianatos.

- 50 La matriz polímera puede estar constituida por un polímero no-solvatante, polar o no, que lleva grupos iónicos ácidos. Como ejemplos de tales polímeros, se pueden citar los polímeros que llevan grupos alquilsulfónicos o grupos arilsulfónicos (por ejemplo las polisulfonas sulfonadas o las poliétereteracetonas sulfonadas), los polímeros que llevan grupos perfluorsulfónicos (por ejemplo el Nafion®) o grupos perfluorarboxílicos. Una matriz polímera con grupos iónicos ácidos puede ser utilizada en estado hidratado o en forma de una solución molar en una mezcla de agua-alcohol.

- 55 La matriz polímera puede además estar constituida por una mezcla de polímero, solvatante o no, y por un líquido polar aprótico. El líquido polar aprótico puede ser seleccionado por ejemplo entre los éteres lineales y los éteres cíclicos, los acetales lineales y los acetales cíclicos, los carbonatos lineales y los carbonatos cíclicos, los ésteres, los nitrilos, los derivados nitrados, las amidas, las sulfonas, los sulfolanos, las alquilsulfamidas y los hidrocarburos

parcialmente halogenados. A título de ejemplo, se puede citar el dietiléter, el dimetoxietano, las glimas, el tetrahidrofurano, el dioxolano, el dioxano, el dimetiltetrahidrofurano, el formiato de metilo o de etilo, el carbonato de propileno o de etileno, los carbonatos de alquilo, las butirolactonas, el acetonitrilo, el isobutironitrilo, el pivalonitrilo, el benzonitrilo, el nitrometano, el nitrobenzeno, la dimetilformamida, la dietilformamida, la N-metilpirrolidona, la dimetilsulfona, la tetrametilensulfona y las tetraalquilsulfonamidas con 5 a 10 átomos de carbono, las ureas cíclicas. El líquido polar puede ser una mezcla de varios disolventes líquidos miscibles. Cuando el polímero es solvatante, es seleccionado entre los que están definidos más arriba. Cuando el polímero no es solvatante o poco solvatante, se selecciona de preferencia entre los polímeros que tienen grupos polares y que comprenden unidades que contienen al menos un heteroátomo seleccionado entre el azufre, el nitrógeno, el oxígeno, el fósforo, el boro, el cloro y el flúor, por ejemplo los polímeros que contienen principalmente unidades derivadas del metacrilonitrilo, acrilonitrilo, fluoruro de vinilideno, N-vinilpirrolidona, vinilimidazol, acrilatos y metacrilatos de alquilo, vinilsulfonas o cloruro de vinilo. El contenido en líquido aprótico polar en la matriz polímera puede variar en un amplio intervalo. El mismo es de preferencia tal que el contenido en líquido en el material de conducción iónica se encuentre comprendido entre un 5 y un 98%, de preferencia entre un 30 y un 90% en peso. En este caso, la concentración en sal en el líquido se encuentra entre 0,2 y 5 moles/litro, de preferencia entre 0,8 y 1,2 moles/litro.

Los compuestos iónicos son seleccionados entre las sales de metales alcalinos, las sales de metales alcalinotérreos, las sales de metales de transición, las sales de tierras raras y las sales de cationes orgánicos u órgano-metálicos, así como entre los ácidos minerales u orgánicos. Se prefieren las sales y los ácidos cuyo anión tiene un carácter nucleófilo lo más bajo posible, es decir los ácidos fuertes y sus sales. Se pueden citar a título de ejemplo, el ácido perclórico, el ácido fosfórico, los ácidos perfluorsulfónicos (particularmente el ácido triplico), el ácido trifluorsulfonilimiduro, el ácido tris(perfluorsulfonil)metano, los ácidos perfluorcarboxílicos, los ácidos arilsulfónicos, las perfluorsulfonimidadas, así como sus sales.

Cuando el material de conducción iónica de la invención está destinado para ser utilizado para la elaboración de un electrodo compuesto de una batería, contiene además un material conductor electrónico y un material de inserción. El material conductor electrónico puede ser carbono, en forma de tejido o de polvo, por ejemplo el negro de acetileno. El material conductor electrónico puede ser un polímero conductor electrónico intrínseco tal como el poliacetileno, el polipirrol, el politiofeno, el poliparafenileno vinileno, la polianilina, o una mezcla de un polímero conductor electrónico intrínseco y de negro de acetileno. El material conductor electrónico puede además ser un polímero de conducción mixta, es decir iónico y electrónico, utilizado solo o con carbono. El material de inserción puede además ser un óxido de un metal (seleccionado por ejemplo entre el cobalto, el níquel, el manganeso, el vanadio y el titanio) o un fosfato de hierro o un compuesto grafitico.

Cuando el material según la invención se utiliza para la elaboración de un electrodo compuesto de pila de combustible, contiene además un conductor electrónico (que puede ser de la misma naturaleza que anteriormente) y una materia activa que actúa como catalizador, por ejemplo el platino o una aleación de platino tal como el platino/rutenio.

Un material de conducción iónica según la invención puede contener además de los aditivos convencionales, por ejemplo cargas minerales u orgánicas tales como por ejemplo sílice de grado batería.

Los materiales de la invención se preparan a partir de un agente de refuerzo seleccionado entre los materiales celulósicos de un polímero o de precursores de un polímero que lleva o no grupos iónicos, y un compuesto iónico según la reivindicación 1.

Para la preparación de un material reforzado por un compuesto celulósico, se utilizan microfibrillas de celulosa o whiskers de celulosa.

Los whiskers de celulosa pueden ser obtenidos a partir del tunicado *Microcosmus Fulcatus*, que es un animal marino mediterráneo con un diámetro total comprendido entre 5 y 10 cm con una túnica de celulosa con un espesor de 1 cm.

Las microfibrillas de celulosa pueden ser obtenidas a partir de residuos de pulpa de remolacha, desechos de la industria agroalimenticia, por tratamientos químicos y físicos tales como se han descrito por A. Dufresne, et al., [Appl. Polym. Sci., 64, 1185-94, (1997)].

El material compuesto según la invención puede ser obtenido según diferentes modos de realización, según la naturaleza de la matriz polímera y según lleve o no grupos iónicos.

Según un primer modo de preparación, se pone en contacto el agente de refuerzo con el polímero en solución o en forma de látex en suspensión, o con precursores del polímero (oligómeros o monómeros). La red de agente de refuerzo se forma seguidamente en el material.

En una primera variante del primer modo de realización, se mezcla un polímero solvatante lineal con una dispersión de agente de refuerzo en el agua o en una mezcla de agua-disolvente orgánico, se evapora el agua y el disolvente y

se obtiene una película de polímero reforzada mediante una red de agente de refuerzo. Entre los polímeros que se pueden utilizar como producto de partida, se pueden citar en particular un polímero lineal tal como el poli(oxietileno) POE o el poli(oxipropileno) POP, o un copolímero lineal tal como POE-co-PECH (poliepiclorhidrina) o POE-co-POP, o un polímero lineal que comprende grupos iónicos injertados.

5 En una segunda variante del primer modo de realización, se mezcla un prepolímero en estado no reticulado con una dispersión de agente de refuerzo en agua o en una mezcla de agua-disolvente orgánico, se evapora el agua y el disolvente y se obtiene una película de polímero reforzada por una red de agente de refuerzo. La reticulación del prepolímero puede ser realizada seguidamente sometiendo el material a un tratamiento apropiado. El iniciador de reticulación ha sido añadido bien en la dispersión inicial, o después de la eliminación del agua y del disolvente.
10 Como ejemplo de prepolímero, se puede citar en particular un copolímero de óxido de etileno y de alil-glicidil éter en estado no reticulado.

En una tercera variante del primer modo de realización, se introduce uno o varios monómeros y un cebador apropiado en una dispersión de agente de refuerzo en agua o en una mezcla de agua-disolvente orgánico, se evapora el agua y el disolvente y se somete el material obtenido a un tratamiento apropiado para formar un polímero lineal o una red tridimensional.
15

En una cuarta variante, se conforma el polímero fundido reforzado a partir de un liofilizado asociando íntimamente el polímero y el agente de refuerzo.

En las cuatro variantes indicadas anteriormente,

• la sal que confiere la conducción iónica puede ser introducida poniendo en contacto el material obtenido con una pequeña cantidad de solución concentrada en sal que provocará un hinchado de la matriz polímera;
20

• la sal que confiere la conducción iónica puede introducirse con el polímero o el precursor de polímero en forma de una solución acuosa.

• Cuando el agente de refuerzo utilizado es soluble o dispersable en un disolvente orgánico, puede ser puesto en contacto con el polímero o el precursor de polímero en forma de una solución o de un liofilizado que contiene además la sal. Por ejemplo, una celulosa puede hacerse soluble mediante tratamiento de los grupos hidroxilo. Este tratamiento de los grupos hidroxilo puede ser por ejemplo una cianoetilación con la ayuda de un compuesto que lleve grupos acilonitrilo, o una esterificación mediante un ácido carboxílico, o una eterificación, o una sililación con la ayuda del clorotrimetilsililo.
25

• Cuando el polímero comprende grupos iónicos en cantidad suficiente, no es indispensable introducir una sal en el material compuesto.
30

En una quinta variante del primer modo de realización, se mezcla un polímero polar no solvatante lineal con una dispersión de agente de refuerzo en agua o en una mezcla de agua-disolvente orgánico que contiene eventualmente una sal, se evapora el agua y el disolvente y se obtiene una película de polímero reforzada mediante una red de agente de refuerzo. Entre los polímeros que se pueden utilizar como productos de partida, se pueden citar los homopolímeros o los copolímeros de metacrilonitrilo o de fluoruro de vinilideno. Después de la evaporación del agua y del eventual disolvente orgánico y formación de una película, se obtiene un electrolito polímero que puede ser utilizado en estado seco o que se puede hinchar mediante líquidos apróticos polares tales como por ejemplo los carbonatos cíclicos y acíclicos, la gama butirrolactona y la tetraetilsulfonamida, o por un electrolito líquido que contiene uno o varios de los disolventes anteriormente citados y una sal.
35

Según un segundo modo de realización, se prepara una red de agente de refuerzo, luego se hace penetrar el material polímero en la indicada red o se elabora el material polímero en el seno de la red. En este modo de realización, se forma una red de agente de refuerzo, y luego se impregna esta red por la matriz polímera elaborada antes en forma de sólido, o por un polímero en forma líquida o en solución en un disolvente, o por monómeros precursores en forma líquida o en solución en un disolvente, o por una mezcla líquida de un polímero y de monómeros. En las diferentes variantes, el polímero y/o el precursor de polímero contienen eventualmente un compuesto iónico.
40
45

La red de agente de refuerzo se obtiene por evaporación de una suspensión de agente de refuerzo en agua, en una mezcla de agua y de disolvente orgánico, o en un disolvente orgánico, estando el agente de refuerzo en forma de monocristales (whiskers) o microfibrillas.

50 En el segundo modo de realización, la impregnación de la red celulósica por el polímero puede ser realizada según varias variantes.

Según una primera variante, la impregnación se realiza por prensado en caliente. Se prepara la matriz de polímero o de prepolímero que contiene una sal y/o grupos iónicos fijados por enlace covalente en forma de película, luego se

pone en contacto la indicada película con una red de agente de refuerzo en forma de lámina y se somete el conjunto a un prensado en caliente. Si se utiliza un prepolímero, se realiza seguidamente un tratamiento de reticulación.

5 Según una segunda variante del segundo modo de realización, la impregnación se realiza mediante una solución de polímero. Se impregna una lámina constituida por una red de agente de refuerzo mediante una solución de un polímero o de un complejo de polímero/sal, luego se evapora el disolvente. Según la solución de polímero contenga un polímero lineal, o un prepolímero, se realiza después de la impregnación de la lámina de agente de refuerzo, un tratamiento apropiado con miras a reticular el polímero.

10 Según una tercera variante del segundo modo de realización, la impregnación se realiza mediante una solución de monómero. Se impregna una lámina constituida por una red de agente de refuerzo mediante un monómero precursor del polímero deseado en forma líquida o en forma de una solución en un disolvente, eventualmente en presencia de un compuesto iónico, luego se evapora el disolvente. Se realiza seguidamente, después de la impregnación de la lámina de agente de refuerzo, un tratamiento apropiado con miras a polimerizar el monómero.

15 En este modo de realización consistente en poner en contacto el polímero o un precursor del polímero con una lámina constituida por una red de agente de refuerzo, se puede añadir a las composiciones utilizadas para la impregnación, un polímero lineal de elevada masa como el POE o el POP, lo cual, después de la pos-polimerización conducirá a una mezcla (compatible o no) compuesta o a una red semi-interpenetrada compuesta, según la funcionalidad de los monómeros de partida.

20 Sea cual fuere el modo de realización del procedimiento de preparación de los materiales compuestos según la invención, se pueden añadir uno o varios plastificantes o disolventes permanentes, que permanecerán en la película compuesta. Entre estos constituyentes, se pueden citar el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, la sulfona, las tetraalquilsulfonamidas y los polietilén glicoles que tienen de preferencia una masa molar inferior a los 1000 g/mol. Entre los indicados polietilenglicoles, se pueden citar en particular aquellos cuyas funciones hidroxilo terminales han sido alquiladas o esterificadas, tales como por ejemplo el diestearato de polietilenglicol, o los polietilénos mono-, di- o triaminados tales como los productos comercializados por la Sociedad Texaco bajo la denominación Jeffamine®.

30 Los materiales de conducción iónica según la invención pueden ser utilizados ventajosamente para la elaboración del electrolito de una batería, de una pila de combustible, de un supercondensador o de un dispositivo electrocromo, o para la elaboración de un electrodo compuesto. Se ha observado que, de forma sorprendente, la introducción en un material que comprende un polímero y un compuesto iónico que tiene propiedades de conducción iónica, de un refuerzo fibroso denso tal como un material celulósico según la reivindicación 1 no constituía un obstáculo para la circulación de los aniones y de los cationes. El refuerzo del comportamiento mecánico obtenido mediante estos agentes de refuerzo particulares no se realiza en detrimento de las propiedades de conducción iónica. Además, se ha observado que, para una mejora del comportamiento mecánico del mismo orden de magnitud, el contenido en agente de refuerzo según la invención era claramente inferior al contenido requerido para un agente de refuerzo convencional tal como las fibras de vidrio por ejemplo.

40 Cuando el material según la invención está destinado para ser utilizado como electrolito para una batería de litio-polímero cuyo electrodo negativo está constituido por litio metálico, la matriz polímera está constituida de preferencia por un copolímero unidimensional amorfo o por una red poliéter tridimensional amorfa. Cuando el material según la invención está destinado para ser utilizado como electrolito para una batería litio-ión polímero cuyo electrodo negativo está constituido por grafito litiado, la conductividad está asegurada por el líquido que hincha el polímero. Las matrices poliméricas utilizadas en este caso son de preferencia homo- y copolímeros de fluoruro de vinilideno, de acrilonitrilo, de metacrilonitrilo, de acrilato de alquilo de metacrilato de alquilo o de óxido de etileno. Los porcentajes de hinchado máxicos oscilan entre un 85 y un 90%.

45 Un material según la invención puede ser utilizado como electrolito de una pila de combustible. Las pilas de combustible en cuestión son las pilas de combustible de membrana llamadas PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) que utilizan hidrógeno almacenado en botella o hidrógeno procedente de un reformado de metanol, y las pilas de combustible de metanol directo llamadas DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) que utilizan el metanol en la solución de electrolito. En esta aplicación, la matriz polímera está constituida de preferencia por un polímero no-solvatante, polar o no, que lleva grupos iónicos ácidos. Como ejemplos de tales polímeros, se pueden citar los polímeros que llevan grupos alquilsulfónicos o grupos arilsulfónicos (por ejemplo las polisulfonas sulfonadas o las polieteretercetonas sulfonadas), y los polímeros que llevan grupos perfluorsulfónicos (por ejemplo el Nafion®).

55 Un material de conducción iónica de la presente invención puede ser utilizado como electrolito de un supercondensador. Un supercondensador está constituido por una célula electroquímica que comprende dos electrodos separados por un electrolito, en la cual el material que constituye los electrodos presenta un área específica muy grande (por ejemplo de 100 a 1500 m²/g). En funcionamiento, se obtienen capacidades electroquímicas elevadas, que resultan de la carga de la doble capa y de fenómenos de adsorción o de reacciones redox superficiales). Las densidades de potencia obtenidas son muy elevadas. Para esta aplicación particular, se

elige de preferencia un material de conducción iónica según la invención en el cual el compuesto iónico es una sal de litio, y sal de tetraalquilamonio o un compuesto ácido.

Un material según la invención puede además ser utilizado como electrolito en un acristalado electrocromo. Un acristalado electrocromo es una célula electroquímica que comprende dos electrodos separados por un electrolito.

5 Uno de los electrodos es un electrodo transparente, el otro electrodo puede estar constituido por ejemplo por un óxido de tungsteno WO_3 depositado sobre una película de óxido de estaño ITO. Bajo la acción de una corriente, el color del electrodo WO_3 es modulado y pasa del incoloro al azul oscuro por inserción de protones. Para esta aplicación particular se utiliza de preferencia un material de conducción iónica según la invención en el cual el compuesto iónico es un ácido, por ejemplo H_3PO_4 .

10 Las células solares convierten la luz en electricidad. Una célula solar comprende un fotoánodo y un cátodo separado por un electrolito, llevando el fotoánodo un vidrio conductor. Un material de conducción iónica según la invención puede igualmente ser utilizado como electrolito en una célula solar.

La presente invención se describe más en detalle por los ejemplos siguientes, que se facilitan a título de ilustración y a los cuales no está limitada.

15 Los productos siguientes fueron utilizados en los ejemplos:

- microfibrillas de celulosa obtenidas a partir de residuos de pulpa de remolacha procedentes de la industria azucarera. Los indicados residuos contienen aproximadamente un 20% a un 30% de celulosa en forma de largas microfibrillas. Para eliminar la parte no celulósica, estas pulpas han sido tratadas dos veces con sosa al 2%, luego blanqueadas dos veces con clorito para suprimir la lignina. La suspensión obtenida se homogeneizó en un homogeneizador de tipo Manton-Gaulin. La misma es entonces estable, no sedimenta, y no flocula. Una observación en microscopía electrónica de transición (MET) muestra que las microfibrillas se encuentran bien sea individualizadas con diámetros de 2 a 4 nanómetros, o en haz de algunas decenas de elementos, con longitudes de varios micrómetros.

20 - Whiskers de celulosa obtenidos en forma de una suspensión acuosa a partir del tunicado *Microcosmus Fulcatus*, según el procedimiento siguiente. Después de anestesia con cloroformo, el animal es desprovisto de su túnica que es cortada en pequeños fragmentos que son desproteinados mediante tratamientos sucesivos de blanqueo, según el método de Wise et al., [Pap. Trade J., 1946, 122, 35.] . La tunicina resultante es seguidamente desintegrada en agua, primero con un mezclador Waring (a una concentración del 5% en peso) y seguidamente con quince pasajes a través de un homogeneizador de laboratorio Gaulin utilizado a 400 bares (con una concentración de un 1% en peso). La suspensión acuosa de tunicina se mezcló con el ácido sulfúrico para alcanzar una concentración final ácido/agua correspondiente a una fracción másica del 55%. La hidrólisis se realizó a 60°C durante 20 mn bajo fuerte agitación. Se obtuvo una suspensión de whiskers de celulosa que se trató mediante ultrasonidos, se neutralizó, y luego se lavó mediante diálisis;

35 - un poli(óxido de etileno) de masa molar $M_w = 5 \cdot 10^6$ g/mol, designado a continuación por POE;
 - un polietilenglicol de masa molar 400 mg/mol, designado a continuación por PEG400;
 - un polietilenglicol dimetiléter de masa molar 500 mg/mol, designado a continuación por PEGDME500;
 - un polietilenglicol dimetilmetacrilato de masa molar 445 g/mol, designado a continuación por PEGMM445;
 - el trifluorometanosulfonilimiduro de litio, designado a continuación por LiTFSI.

40 Ejemplo 1

En este ejemplo, el POE se utilizó en forma de una solución acuosa al 5% en peso, y los whiskers fueron utilizados en forma de una suspensión acuosa al 0,5% en peso.

Preparación de películas

45 Se mezcló una solución de POE y una suspensión de whiskers, luego se mantuvo la dispersión de PEO-whiskers obtenida bajo agitación magnética a 400 R/min protegida de la luz durante 24 horas. Seguidamente, la dispersión fue desgasificada lentamente, y luego colada en un molde de Teflon®. El molde fue seguidamente colocado en una estufa a 40°C durante 48 horas, con el fin de eliminar el agua. Seguidamente, la película se desprendió del molde y se secó a vacío a 100°C bajo vacío durante 24 h.

50 Diferentes ensayos fueron realizados, ajustando los volúmenes de solución de PEO y de suspensión de whiskers utilizados con el fin de obtener películas compuestas que contienen diferentes porcentajes en volumen de whiskers, a saber 0% (a título comparativo), 1%, 3%, 6%, 8%, 10%.

Mediciones de comportamiento mecánico

Las películas obtenidas fueron sometidas a un Análisis Dinámico Mecánico en pequeñas deformaciones en tracción. Los valores obtenidos mostraron que para un porcentaje del 8% en volumen de whiskers, la red de whiskers está

formada, pues un módulo E' de 150 MPa fue obtenido sobre la bandeja de caucho hasta una temperatura de 180°C, mientras que el módulo E' es del orden de 1 MPa para la película al 0% de whiskers. Resulta así que la introducción de whiskers aumenta de forma considerable las propiedades mecánicas de las películas en una amplia gama de temperaturas ($T > T_g$).

- 5 Medidas mecánicas en torsión fueron igualmente realizadas sobre las películas con un contenido en whiskers del 0%, 3% y 8% en volumen. El refuerzo mecánico fue observado hasta la temperatura de fin del ensayo que fue de 140°C, con una bandeja para el módulo G' a $5 \cdot 10^7$ Pa para las dos películas conteniendo whiskers, mientras que el módulo G' cae fuertemente a la temperatura de fusión del POE para la muestra pura al 0% de whiskers. Estos resultados se representan en la figura 1. En esta figura, el módulo G' se encuentra indicado en ordenada, y la temperatura en grados K está indicada en abscisa.

Mediciones de conductividad

- 15 Mediciones de conductividad fueron realizadas sobre dos películas al x% de whiskers ($x = 0$ u 8). Una película de conducción iónica fue preparada hinchando cada película de POE-whiskers mediante una pequeña cantidad de solución muy concentrada de LiTFSI en acetonitrilo. Cuando la película ha absorbido toda la solución, el disolvente se evaporó, y la cantidad de sal introducida se determinó por pesaje. (En otro modo de realización, la sal podría incorporarse por inmersión de la película en una solución concentrada en sal, estando la concentración en sal en la película en este caso directamente relacionada con el tiempo de permanencia en la solución. Los disolventes utilizados para esta manipulación fueron el acetonitrilo o el dimetilcarbonato).

- 20 Cada una de las dos películas así preparadas se utilizó como electrolito en una célula electroquímica constituida por dos electrodos de acero inoxidable situados a uno y otro lado de la película. Para la película PEO/8% whiskers/LiTFSI, una conductividad de $3 \cdot 10^{-4}$ S/cm fue obtenida a 80°C para una concentración en sal correspondiente a una relación O/Li=30. Para esta misma concentración en sal y a la misma temperatura, la película PEO/0% whiskers/LiTFSI mostró una conductividad de $3.5 \cdot 10^{-4}$ S/cm, es decir idéntica, a las incertidumbres de medición próximas. A 96°C la película PEO/8% whiskers/LiTFSI (O/Li=17), tiene una conductividad de 10^{-3} S/cm.

25 **Ejemplo 2**

En este ejemplo, el POE fue utilizado en forma de una solución al 5% en peso en acetonitrilo, y los whiskers fueron utilizados en forma de una suspensión acuosa al 0,5% en peso.

Preparación de películas

- 30 Se mezcló una solución de POE y una suspensión de whiskers, luego se mantuvo la dispersión de PEO-whiskers obtenida bajo agitación magnética a 400 R/min protegida de la luz durante 24 horas. Ninguna floculación de los whiskers fue observada. Seguidamente, la dispersión se desgasificó lentamente, luego se coló en un molde de Téflon®. El molde se colocó seguidamente en una estufa a 40°C durante 48 horas con el fin de eliminar el agua y el acetonitrilo. Seguidamente, la película fue desprendida del molde y se secó a vacío a 100°C bajo vacío durante 24 h.

- 35 Diferentes ensayos fueron realizados, ajustando los volúmenes de solución de PEO y de suspensión de whiskers utilizados con el fin de obtener películas compuestas conteniendo diferentes porcentajes en volumen de whiskers, a saber 0% (a título comparativo), 1%, 3%, 6%, 8% y 10%.

Mediciones de comportamiento mecánico

- 40 Las películas obtenidas fueron sometidas a un Análisis Dinámico Mecánico en pequeñas deformaciones en tracción. Los valores obtenidos muestran que para un porcentaje del 8% en volumen de whiskers, la red de whiskers se formó, pues un módulo E' de 150 MPa se obtuvo sobre la bandeja de caucho hasta una temperatura de medición de 180°C.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de una película POE-whiskers sin disolventes.

- 45 Una suspensión de whiskers fue liofilizada para eliminar el agua y se obtuvieron whiskers en forma de polvo. Estos whiskers fueron seguidamente mezclados con POE en estado fundido, es decir a una temperatura de 80°C aproximadamente. La solución de whiskers en POE líquido a 80°C fue colada en un molde. Después del retorno a la temperatura ambiente, se obtuvo una película fina.

- 50 Las mediciones mecánicas, obtenidas por Análisis Dinámico Mecánico en las pequeñas deformaciones en tracción, muestran que para un porcentaje del 10% en volumen de whiskers, la red de whiskers se formó, pues un módulo E' de 50 MPa fue obtenido sobre la bandeja de caucho.

Ejemplo 4

5 Se mezcló una solución acuosa al 5% de POE y una suspensión de whiskers al 0,1%. Seguidamente, se homogeneizó la mezcla obtenida y se liofilizó hasta la eliminación completa del agua. Diferentes ensayos fueron realizados, ajustando los volúmenes de solución de PEO y de suspensión de whiskers utilizados con el fin de obtener películas compuestas conteniendo diferentes porcentajes en volumen de whiskers, a saber 0% (a título comparativo), 3%, 8%, 10%.

El liofilizado obtenido se prensó a 90°C, bajo una presión de 15 psi durante 5 minutos para formar una película. Las mediciones mecánicas, obtenidas por Análisis Dinámico Mecánico en tracción, proporcionaron para un porcentaje del 8% en volumen de whiskers, un módulo E' de 100 MPa.

10 La ventaja de esta técnica es que el agua se eliminó a baja temperatura. Se pudo así trabajar con dispersiones más diluidas, lo cual favorece la homogeneidad de la distribución del refuerzo celulósico en la matriz polímera.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de un material por impregnación de una red de materia celulósica obtenido por evaporación.

15 Una suspensión acuosa de whiskers fue evaporada a vacío durante 24 horas a 50°C, luego a 100°C. Se obtuvo así una película de whiskers de 10 micrones de espesor.

Películas de POE de 50 micrones fueron igualmente obtenidas por evaporación de una solución de POE en acetonitrilo.

20 La estratificación de las películas de refuerzo y de matriz POE fue realizada por un apilamiento de las películas según la secuencia (matriz/refuerzo)_n/matriz. El índice n indica el número de películas compuestas apiladas. El ensamblado se realizó por prensado del apilamiento a 110°C bajo una presión de 15 Psi durante 5 min, luego se mantuvo a una temperatura de 110°C durante 20 minutos a la presión atmosférica.

25 El Análisis Dinámico Mecánico a las pequeñas deformaciones en tracción muestra una bandeja para el módulo E' estable más allá de la temperatura de fusión del POE. Así, para una película con n = 2 donde el porcentaje de refuerzo es del 6%, el módulo de conservación E' fue de 600 MPa a 80°C.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de un material de conducción iónica.

Películas de whiskers de 10 micrones de espesor fueron preparadas por evaporación de una suspensión acuosa de whiskers a 50°C, luego se calentó a 100°C bajo vacío durante 24 h.

30 Películas de POE/LiTFSI de 50 micrones de espesor fueron obtenidas por evaporación de una solución de POE + LiTFSI en acetonitrilo en caja de guantes.

35 La estratificación de las películas de refuerzo y de matriz POE/LiTFSI se realizó por un apilamiento de las diferentes películas según la secuencia (matriz/refuerzo)_n / matriz. El ensamblado fue realizado por prensado de las películas a 110°C bajo una presión de 15 psi durante 5 min, luego se mantuvo a una temperatura de 110°C durante 20 min a la presión atmosférica.

El módulo E' obtenido sobre la bandeja de caucho es de 10 MPa para una concentración en sal O/Li=8 con un porcentaje del 0,6% de whiskers y 80 MPa con un porcentaje del 4% de whiskers.

Ejemplo 7

40 El modo operativo del ejemplo 6 fue reproducido, pero añadiendo una pequeña cantidad de PEGDME500 a la suspensión acuosa de whiskers antes de la formación de la película de whiskers.

El módulo de conservación a 80°C de una película (matriz/refuerzo)₂/matriz plastificada por PEGDME500 es del orden de 80 MPa para un porcentaje de refuerzo del 4%.

Ejemplo 8

45 Películas de whiskers de 10 micrones de espesor fueron preparadas por evaporación a 50°C de una suspensión acuosa de whiskers conteniendo PEGDME500, luego se calentó a 100°C bajo vacío durante 24 h.

Una solución desgasificada de POE + LiTFSI en acetonitrilo fue colada sobre una película de whiskers conteniendo entre un 10% y un 20% de PEGDME500 (con relación al POE). El acetonitrilo se evaporó en caja de guantes bajo argón. La película compuesta se secó seguidamente a 60°C bajo vacío durante 12 horas.

- 5 La película compuesta obtenida contiene un 24% de refuerzo y un 10% de PEGDME500 para una concentración en sal de O/Li=15, y presenta una conductividad de $4 \cdot 10^{-4}$ S/cm a 80°C.

Ejemplo 9

Una dispersión acuosa de POE/tetraglima/whiskers fue preparada mediante mezclado de una solución acuosa al 1,5% de POE + tetraglima y una suspensión acuosa de whiskers al 0,5%.

- 10 Diferentes proporciones de estas dos soluciones fueron mezcladas con el fin de obtener una película compuesta conteniendo diversos porcentajes de whiskers, a saber 1%, 3%, 6%, 10%. Después de la dispersión, la solución fue desgasificada, y luego colada lentamente en un molde de Téflon®, que seguidamente fue puesto en una estufa a 40°C durante 48h, con el fin de eliminar el agua. El secado completo de la película fue obtenido a 100°C bajo vacío durante 24h.

- 15 Las mediciones mecánicas, obtenidas mediante Análisis Dinámico Mecánico a las pequeñas deformaciones en torsión, proporcionó para un porcentaje de un 6% en volumen de whiskers y un 30% de tetraglima un módulo G' de 15 MPa, constante sobre la bandeja de caucho hasta una temperatura de medición de 180°C.

Ejemplo 10

El modo operativo del ejemplo 9 fue realizado sustituyendo la tetraglima por el PEGDME500.

Un módulo E' de 27 MPa fue obtenido para una película compuesta por POE+(10% PEGDME500)+8%Whiskers.

20 Ejemplo 11

Se preparó una suspensión acuosa de whiskers y se disolvió en ella el PEGMM445 mediante agitación magnética durante 4 h. Seguidamente se añadió el peróxido de acetilacetona que actuó como catalizador de reticulación térmica.

- 25 La dispersión así obtenida fue seguidamente desgasificada, y luego colada en un molde de aluminio. El molde se colocó en una estufa a 40°C durante 48 h para evaporar el agua, seguidamente se realizó la polimerización a 90°C durante 24 h.

A 80°C, los módulos de conservación de las películas de PEGMM445 obtenidas reforzadas por un 6% de whiskers, son del orden de los 100 MPa sobre la bandeja de caucho. Una película con un 6% en peso de whiskers y una relación O/Li = 12 presentó una conductividad de $4 \cdot 10^{-4}$ y 10^{-4} S.cm⁻¹ respectivamente a 100°C y 84°C.

30 Ejemplo 12

Películas constituidas por redes interpenetradas a base de POE y de PEGMM445 reforzadas mediante whiskers fueron preparadas como sigue:

- 35 El PEGMM445 se mezcló con POE en polvo, la mezcla se solubilizó entonces en una dispersión acuosa de whiskers mediante agitación magnética durante 24 h. El IRGACURE® utilizado como foto-alimentador fue seguidamente añadido. Después del desgasificado, la dispersión se coló en un molde de Téflon®. La evaporación del agua se realizó colocando el molde en una estufa a 40°C durante 48 h. La polimerización se realizó mediante exposición a los rayos UV durante 25 minutos a temperatura ambiente. La película obtenida se trató seguidamente a 80°C durante 4 h, y luego a 100°C bajo vacío durante 24 h.

- 40 Una película POE-PEGMM445 (2/3, 1/3) con un 10% en peso de whiskers con relación al POE así obtenido presentó una conductividad de $5,4 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ y de $4 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ respectivamente a 102°C y 97°C, para una relación en sal de O/Li = 8.

Para un 33% de PEGMM445 y un 10% de whiskers (con relación a la masa del POE), el módulo de conservación fue del orden de los 100 MPa a 80°C.

Ejemplo 13

- 45 Un policondensado lineal LPC400 fue preparado según un modo operativo descrito por F. Alloin, et al., [J. of Electrochem. Soc. 141, 7, 1915 (1994)] mediante una policondensación de tipo Williamson entre el PEG400 y el 3-cloro-2-clorometil propeno. Una dispersión acuosa de LPC400 – Whiskers fue preparada mediante mezclado de una

5 solución acuosa en 0,17g/ml de LPC400 y una dispersión acuosa de whiskers al 0,5%. Diferentes proporciones de estas dos soluciones se mezclaron con el fin de obtener una película compuesta conteniendo diversos porcentajes de whiskers, a saber un 0% (a título comparativo), un 1%, 3%, 6%. Un agente de reticulación bajo UV, el IRGACURE se añadió al 2% con relación al número de moles de dobles enlaces del policondensado. Después de 12 horas bajo agitación magnética a 400 R/min protegida de la luz, la dispersión se desgasificó lentamente, luego se coló en un molde de aluminio, que seguidamente se colocó en una estufa a 40°C durante 24 h, con el fin de eliminar el agua. La película se reticuló entonces mediante exposición durante 10 minutos a los rayos UV bajo argón. El secado completo de las películas se obtuvo por calentamiento a 100°C bajo vacío durante 24 horas.

10 Las mediciones mecánicas, obtenidas por Análisis Dinámico Mecánico en las pequeñas deformaciones en tracción, mostraron que sin whiskers el módulo, sobre la bandeja de caucho es de 0,5 MPa mientras que para un porcentaje de un 1% en volumen de whiskers, un módulo E' de 2 MPa fue obtenido sobre la bandeja de caucho, pasando este módulo a 20 MPa y 100MPa para respectivamente un 3% y un 6% de whiskers.

Ejemplo 14

15 Una dispersión acuosa de POE – microfibrillas fue preparada por mezcla de una solución acuosa al 1,5% de POE y una dispersión acuosa de microfibrillas al 0,8%. Diferentes proporciones de la solución y de la dispersión se mezclaron con el fin de obtener una película compuesta conteniendo diversos porcentajes de microfibrillas, a saber un 6%, 8%, 10%, 12%. Después de 24 h bajo agitación magnética a 400 R/min protegida de la luz, la dispersión se desgasificó lentamente, y luego se colocó en un molde de Téflon, que seguidamente se colocó en una estufa a 40°C durante 48 h, con el fin de eliminar el agua. El secado completo de las películas fue seguidamente obtenido a 100°C bajo vacío durante 24 h.

20 Las mediciones mecánicas, obtenidas por Análisis Dinámico Mecánico en las pequeñas deformaciones en tracción, mostró que para un porcentaje de un 8% (en volumen) de microfibrillas, un módulo E' de 120 MPa fue obtenido sobre la bandeja de caucho hasta una temperatura de medición de 180°C.

Ejemplo 15

25 Una dispersión acuosa de POE-LiTFSI-microfibrillas fue preparada por mezclado de una solución acuosa al 1,5% de POE + LiTFSI tal que la concentración de sal fue igual a O/Li=20 (O/Li=relación entre el número de moles de unidad oxietileno y el número de moles de sal) y una dispersión acuosa de microfibrillas al 0,8%. Diferentes proporciones de la solución y de la dispersión fueron mezcladas con el fin de preparar películas compuestas conteniendo diversos porcentajes de microfibrillas, a saber un 6% y un 10%. Después de 24 h bajo agitación magnética a 400 R/min protegida de la luz, la dispersión se desgasificó lentamente, luego se coló en un molde de Téflon, que seguidamente se colocó en una estufa a 40°C durante 48 h, con el fin de eliminar el máximo de agua. El secado completo de las películas fue seguidamente obtenido a 100°C bajo vacío durante 48 h.

30 Las mediciones mecánicas, obtenidas por Análisis Dinámico Mecánico en las pequeñas deformaciones en tracción, muestran que para un porcentaje de un 10% (en volumen) de microfibrillas, un módulo E' de 100 MPa fue obtenido sobre la bandeja de caucho hasta la temperatura de medición de 180°C.

Ejemplo 16

35 Se prepararon películas de microfibrillas con un espesor de 10 µm por liofilización de una dispersión acuosa de microfibrillas al 0,8%.

40 Se prepararon igualmente películas de POE de 50 micrones por evaporación de una solución de POE en acetonitrilo.

La estratificación de las películas de refuerzo y de matriz POE fue realizada por un apilamiento de las películas según la secuencia (matriz/refuerzo)_n/matriz. El índice n indica el número de películas compuestas apiladas. El ensamblado fue realizado por prensado del apilamiento a 110°C bajo una presión de 15 Psi durante 5 min, luego se mantuvo a una temperatura de 110°C durante 20 min a la presión atmosférica.

45 Las mediciones por Análisis Dinámico Mecánico en las pequeñas deformaciones en tracción, muestra bandejas para el módulo E' estables más allá de la temperatura de fusión del POE. Así, para una película con n = 1 donde el porcentaje de refuerzo es del 10% en volumen, el módulo de conservación E' es de 250 MPa a 100°C.

Ejemplo 17

50 Se preparó una dispersión acuosa de un copolímero poli(metacrilonitrilo-co-hidroxietilmetacrilato) mediante mezclado de un látex al 95% en moles de metacrilato de este copolímero y de una dispersión acuosa de whiskers al 0,5%. Diferentes proporciones de estos dos constituyentes fueron mezcladas con el fin de obtener películas compuestas conteniendo diversos porcentajes de whiskers, a saber un 3%, 6%, 8%. Después de 24 h bajo agitación

magnética a 400 R/min protegida de la luz, la dispersión se desgasificó lentamente, y luego se coló en un molde de Téflon. El molde fue seguidamente tratado en una estufa con humedad controlada a 90°C durante 5 días, con el fin de eliminar el agua. El secado completo de la película se obtuvo mediante calentamiento a 100°C bajo vacío durante 24 h.

- 5 Las mediciones mecánicas, obtenidas por Análisis Dinámico Mecánico en las pequeñas deformaciones en tracción, muestran que para un porcentaje de un 8% en volumen de whiskers, la red de whiskers está formada, pues se obtuvo un módulo E' de 100 MPa, que es estable al mínimo hasta 400K.

- 10 Las películas compuestas fueron hinchadas mediante una mezcla de electrolito líquido carbonato de etilo/carbonato de propilo (1/1 en volumen) conteniendo 1 mol/l de LiPF_6 . Después de la absorción, la película comprende un 80% de electrolito por un 20% de copolímero. Las mediciones de conductividad muestran que se alcanza el valor de 1 mS/cm a 20°C. Las mediciones mecánicas, obtenidas por Análisis Dinámico Mecánico en las pequeñas deformaciones en tracción, proporcionaron un módulo E' de 10 MPa a 100°C.

REIVINDICACIONES

1. Material de conducción iónica que comprende una matriz polímera, al menos una especie iónica y al menos un agente de refuerzo, **caracterizado por que:**

- la matriz polímera es:

5 o

un polímero solvatante que presenta eventualmente un carácter polar seleccionado entre:

- los homopolímeros de tipo poliéter seleccionados entre los poli(oxietileno), los poli(oxipropileno), los poli(oxitrimetileno), los poli(oxitetrametileno) y los poli(oximetileno) (oxietileno), presentando los indicados homopolímeros una estructura lineal, una estructura en forma de peine, una estructura en estrella o una estructura en dendrímeros;
- los copolímeros en bloque o los copolímeros injertados del tipo poliéter, que forman o no una red;
- los copolímeros estadísticos aleatorios o alternados que contienen unidades recurrentes oxialquileno, formando o no una red;
- los polifosfacenos y los polisiloxanos portadores de ramificaciones oligoéter;
- los policondensados lineales preparados por reacción de Williamson entre polietilenglicol y diclorometano;
- las redes de polietilenglicol reticulado por isocianatos o las redes obtenidas preparadas a partir de policondensados que llevan grupos reticulables seleccionados entre dobles o triples enlaces; y
- las redes preparadas por reacción de polietilenglicol modificado por funciones aminas terminales e isocianatos;

20 o

un polímero no solvatante que lleva grupos iónicos ácidos seleccionados entre los grupos alquilsulfónicos, los grupos arilsulfónicos, los grupos perfluorsulfónicos y los grupos perfluorcarboxílicos;

o

una mezcla de un polímero solvatante o no y de un líquido polar aprótico;

- la especie iónica es bien sea un compuesto iónico seleccionado entre las sales y los ácidos, estando el indicado compuesto en solución en la matriz polímera, o un grupo iónico aniónico o catiónico fijado por enlace covalente sobre el polímero, o bien una asociación de los dos;
- el agente de refuerzo es una material celulósico constituido por monocristales de celulosa o por microfibrillas de celulosa.

30 2. Material de conducción iónica según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el contenido en agente de refuerzo está comprendido entre un 0,5% y un 70% en peso.

3. Material de conducción iónica según la reivindicación 2, **caracterizado por que** el contenido en agente de refuerzo está comprendido entre un 1% y un 10% en peso.

35 4. Material de conducción iónica según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la matriz polímera está constituida por un polímero solvatante reticulado o no reticulado.

5. Material de conducción iónica según la reivindicación 4, **caracterizado por que** el polímero solvatante lleva grupos iónicos injertados.

6. Material de conducción iónica según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la matriz polímera está constituida por un polímero no solvatante que lleva grupos iónicos ácidos.

40 7. Material de conducción iónica según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la matriz polímera está constituida por una mezcla de polímero, solvatante o no, y por al menos un líquido polar aprótico.

45 8. Material de conducción iónica según la reivindicación 7, **caracterizado por que** el líquido polar aprótico es seleccionado entre los éteres lineales y los éteres cíclicos, los acetales lineales y los acetales cíclicos, los carbonatos lineales y los carbonatos cíclicos, los ésteres, los nitrilos, los derivados nitrados, las amidas, las sulfonas, los sulfolanos, las alquilsulfamidas y los hidrocarburos parcialmente halogenados.

9. Material de conducción iónica según la reivindicación 7, **caracterizado por que** el polímero es un polímero no solvatante seleccionado entre los polímeros que tienen grupos polares y que comprenden unidades que contienen al menos un heteroátomo seleccionado entre el azufre, el nitrógeno, el oxígeno, el fósforo, el boro, el cloro y el flúor.

10. Material de conducción iónica según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto iónico es seleccionado entre los ácidos fuertes y entre las sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, de metales de transición, de tierras raras, de cationes orgánicos y de cationes organometálicos de los indicados ácidos.
- 5 11. Material de conducción iónica según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el compuesto iónico es seleccionado entre el ácido perclórico, el ácido fosfórico, los ácidos perfluorsulfónicos, el ácido trifluorsulfonilimiduro, el ácido tris(perfluorsulfonil)metano), los ácidos perfluorcarboxílicos, los ácidos arilsulfónicos, las perfluorsulfonimidias y las arilsulfonimidias, y entre las sales de los indicados ácidos.
12. Material de conducción iónica según la reivindicación 1, **caracterizado por que** contiene además un material conductor electrónico y un material de inserción.
- 10 13. Material de conducción iónica según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el material conductor electrónico es seleccionado entre:
- el carbono, en forma de tejido o de polvo,
 - los polímeros conductores electrónicos intrínsecos,
 - las mezclas de un polímero conductor electrónico intrínseco y de negro de acetileno,
- 15 - los polímeros de conducción mixta, es decir iónica y electrónica utilizados solos o con carbono.
14. Material de conducción iónica según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el material de inserción es un óxido de un metal seleccionado entre el cobalto, el níquel, el manganeso, el vanadio y el titanio, o una fosfato de hierro o un compuesto grafitico.
- 20 15. Electrodo para batería constituido por un material compuesto, **caracterizado por que** el material compuesto es una material según una de las reivindicaciones 12 a 14.
16. Material de conducción iónica según la reivindicación 1, **caracterizado por que** contiene además un material conductor electrónico y una materia activa que actúa como catalizador.
17. Material de conducción iónica según la reivindicación 16, **caracterizado por que** el material conductor electrónico es seleccionado entre:
- 25 - el carbono, en forma de tejido o de polvo,
- los polímeros conductores electrónicos intrínsecos,
 - las mezclas de un polímero conductor electrónico intrínseco y de negro de acetileno,
 - los polímeros de conducción mixta, es decir iónica y electrónica utilizados solos o con carbono.
- 30 18. Material de conducción iónica según la reivindicación 16, **caracterizado por que** la materia activa es el platino o una aleación de platino.
19. Electrodo para pila de combustible, constituido por un material compuesto, **caracterizado por que** el material compuesto es un material según una de las reivindicaciones 16 a 18.
20. Electrolito para una batería de litio-polímero cuyo electrodo negativo está constituido por litio metálico, **caracterizado por que** está constituido por un material según la reivindicación 1.
- 35 21. Electrolito para una batería de litio-polímero según la reivindicación 20, **caracterizado por que** la matriz polímera del material de conducción iónica está constituida por un copolímero unidimensional amorfo o por una red poliéter tridimensional amorfa.
22. Electrolito para una batería de litio-polímero cuyo electrodo negativo está constituido por grafito litiado, **caracterizado por que** está constituido por un material según la reivindicación 1.
- 40 23. Electrolito para una batería de litio-polímero según la reivindicación 22, **caracterizado por que** la matriz polímera del material de conducción iónica es un homo- o un copolímero de fluoruro de vinilideno, de acrilonitrilo, de metacrilonitrilo, de acrilato de alquilo, de metacrilato de alquilo o de óxido de etileno.
24. Electrolito de una pila de combustible de membrana, **caracterizado por que** está constituido por un material de conducción iónica según la reivindicación 1.

25. Electrolito de una pila de combustible según la reivindicación 24, **caracterizado por que** la matriz polímera está constituida por un polímero no-solvatante, polar o no, que lleva grupos iónicos ácidos.
26. Electrolito de una pila de combustible según la reivindicación 24, **caracterizado por que** el polímero lleva grupos alquilsulfónicos o grupos arilsulfónicos o grupos perfluorsulfónicos.
- 5 27. Célula solar que comprende un fotoánodo y un cátodo separado por un electrolito, llevando el fotoánodo un vidrio conductor, **caracterizada por que** el electrolito es un material de conducción iónica según la reivindicación 1.
28. Supercondensador, constituido por una célula electroquímica que comprende dos electrodos separados por un electrolito, **caracterizado por que** el electrolito es un material de conducción iónica según la reivindicación 1, en el cual el compuesto iónico es una sal de litio o de tetraalquilamonio, o un ácido.
- 10 29. Vitrificado electrocromo que comprende dos electrodos separados por un electrolito, **caracterizado por que** el electrolito es un material de conducción iónica según la reivindicación 1, en el cual el compuesto iónico es un ácido.

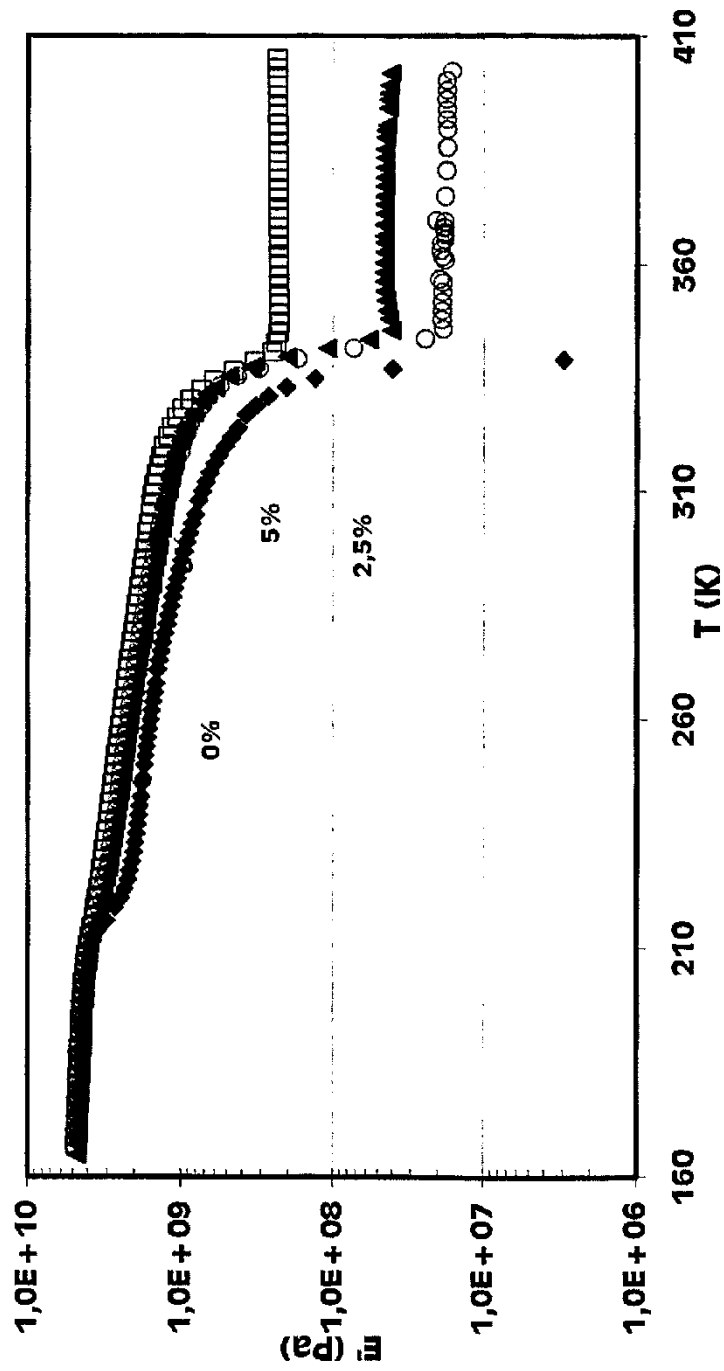


Fig. 1