

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 572**

51 Int. Cl.:

H01B 1/12 (2006.01)

B01J 39/20 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2011 PCT/EP2011/071164**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2012 WO2012072572**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2011 E 11788176 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2647013**

54 Título: **Procedimiento de preparación de partículas inorgánicas conductoras de protones**

30 Prioridad:

30.11.2010 FR 1059945

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2017

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BIGARRE, JANNICK;
PERRIN, RENAUD;
BUVAT, PIERRICK y
GALIANO, HERVÉ**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 617 572 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de partículas inorgánicas conductoras de protones

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de partículas conductoras de protones mediante funcionalización de dichas partículas con compuestos orgánicos que portan al menos un grupo de intercambio de protones.

10

La presente invención también se refiere a las partículas obtenidas mediante este procedimiento.

Estas partículas tienen como característica que presentan una capacidad de intercambio iónico particularmente elevada.

15

Debido a ello, estas partículas encuentran aplicación en la elaboración de materiales conductores protónicos, en particular materiales destinados a participar en la constitución de membranas conductoras de protones para pilas de combustible, tales como las pilas que funcionan con H₂/aire o con H₂/O₂ (conocidas con la abreviatura PEMFC que significa "Proton Exchange Membrane Fuel Cell" (pila de combustible de membrana de intercambio de protones)) o que funcionan con metanol/aire (conocidas con la abreviatura DMFC que significa "Direct Methanol Fuel Cell" (pila de combustible de metanol directo)).

20

Así, el campo técnico de la invención puede definirse, de manera general, como el de las partículas conductoras de protones y los materiales que las contienen.

25

De manera más precisa, la invención se sitúa en el campo de las partículas conductoras de protones usadas en la constitución de membranas para pilas de combustible que funcionan a bajas temperaturas.

30 **Estado de la técnica anterior**

Una pila de combustible es un generador electroquímico, que convierte la energía química de una reacción de oxidación de un combustible en presencia de un comburente en energía eléctrica.

30

Generalmente, una pila de combustible comprende una pluralidad de celdas electroquímicas montadas en serie, comprendiendo cada celda dos electrodos de polaridad opuesta separados por una membrana de intercambio de protones que actúa como electrolito sólido.

35

La membrana garantiza el paso hacia el cátodo de los protones formados durante la oxidación del combustible en el ánodo.

40

Las membranas estructuran el núcleo de la pila y, como consecuencia, deben presentar buenos rendimientos en cuanto a conducción protónica, así como una baja permeabilidad a los gases reactantes (H₂/aire o H₂/O₂ para las pilas PEMFC y metanol/aire para las pilas DMFC). Las propiedades de los materiales que constituyen las membranas son esencialmente estabilidad térmica, resistencia a la hidrólisis y a la oxidación así como una cierta flexibilidad mecánica.

45

Membranas usadas habitualmente y que cumplen con estas exigencias son membranas obtenidas a partir de polímeros constituidos por una cadena principal lineal perfluorada y cadenas laterales que portan grupos ácido sulfónico. Entre las más conocidas, pueden citarse las membranas comercializadas con la denominación NAFION® de la empresa Dupont de Nemours o con la denominación DOW®, FLEMION® o Aciplex de las empresas Dow Chemicals y Asahi Glass. Estas membranas presentan buenos rendimientos electroquímicos y una vida útil interesante pero no obstante insuficiente para las aplicaciones de tipo PEMFC. Además, su coste (más de 500 euros/m²) sigue siendo prohibitivo para la comercialización. Para las aplicaciones de tipo DMFC, presentan una permeabilidad al metanol elevada, lo que también limita su uso con este tipo de combustible. Finalmente, estas membranas presentan una importante sensibilidad a temperaturas superiores a 80°C, lo que las excluye de un uso en pilas que funcionan a temperaturas elevadas, concretamente de entre 80°C y 150°C.

50

55

Por otra parte, se sabe que la eficacia conductora de una membrana protónica está fuertemente relacionada con la presencia de agua y, por tanto, con la capacidad de retención de agua de la membrana. Ahora bien, a temperaturas próximas a 100°C, e incluso más por encima, el agua se evacua rápidamente de la membrana, provocando así la disminución de la conductividad y aumentando la permeabilidad al combustible. A estas temperaturas, esta disminución de los rendimientos puede estar acompañada por una degradación de la membrana. Para resolver los problemas de desecación de las membranas en las pilas de combustible a alta temperatura, concretamente al menos igual a 100°C, se requiere el mantenimiento de una humedad relativa máxima del orden del 80% al 100% pero es difícilmente realizable mediante una fuente externa de hidratación.

60

65

Con el fin de aumentar la retención de agua en las membranas de pilas de combustible a alta temperatura, algunos autores se han orientado al desarrollo de membranas más complejas que comprenden, además de una matriz de polímero orgánico conductor, partículas minerales. Estas membranas se designan concretamente mediante la terminología "membranas híbridas inorgánicas-orgánicas".

5 Las primeras membranas híbridas se desarrollaron a finales de los años 90.

Así, Malhotra *et al.*, en J. Electrochem. Soc., 1997, 144 [1] describen membranas resistentes a temperaturas que van hasta 110°C, que comprenden un polímero del tipo Nafion® impregnado con una disolución dopante de heteropoliácidos minerales.

10 El documento WO 2006/090862 A1 da a conocer partículas de sílice funcionalizadas mediante un polímero estirénico que porta grupos de intercambio de protones, en particular sulfonatos. También se describe en ese documento un material compuesto conductor de protones.

15 También se han estudiado otras membranas híbridas a base de polímeros no sulfonados, como los polibencimidazoles (Staiti *et al.*, J. Power Sources, 2000, 90, 231 [2]), las poliariletersulfonas (Baradie *et al.*, Macromol. Symp., 1999, 138, 85 [3]), los copolímeros de estireno/etileno/buteno/estireno (Hirate *et al.*, J. Sol-Gel Sci. And Techn., 2000, 17, 61 [4]) que incorporan cada uno heteropoliácidos conductores de tipo tungstosfórico.

20 No obstante, estas membranas híbridas tienen como inconveniente que necesitan una tasa de carga de heteropoliácidos que puede alcanzar el 70% para aproximarse a los rendimientos de las membranas Nafion®.

25 Con el fin de evitar los inconvenientes relacionados con el uso de partículas del tipo heteropoliácidos descritas anteriormente, algunos autores sustituyeron este tipo de partículas por partículas de arcilla.

Las partículas de arcilla, cuando se incorporan en membranas a base de polímero orgánico conductor, resultan ser particularmente interesantes por los siguientes motivos:

30 - confieren a las membranas excelentes propiedades de retención de agua;

- resultan ser particularmente estables a altas temperaturas;

35 - presentan buenas propiedades de percolación para pequeñas tasas de carga.

No obstante, los autores, que desarrollaron estas membranas cargadas con partículas de arcilla, constataron que el aporte de partículas de arcilla no mejoraba de manera significativa la conductividad protónica de la membrana.

40 Los autores de la presente invención se fijaron así como objetivo proponer un procedimiento de preparación de partículas inorgánicas funcionalizadas mediante compuestos orgánicos que portan al menos un grupo de intercambio de protones, que presenten las siguientes ventajas:

- la posibilidad de modular la capacidad de intercambio iónico de dichas partículas;

45 - la posibilidad también de acceder a partículas que presentan una capacidad de intercambio iónico elevada (que puede ser superior a 5 meq/g);

Descripción de la invención

50 Así, la invención se refiere, según un primer objeto, a un procedimiento de funcionalización de partículas inorgánicas mediante polímeros que comprenden al menos un motivo de repetición que porta al menos un grupo de intercambio de protones, que comprende las siguientes etapas:

55 a) una etapa de funcionalización de partículas inorgánicas mediante un agente de terminación de polimerización aniónica que comprende al menos un grupo adecuado para unirse a la superficie de dichas partículas;

b) una etapa de polimerización aniónica de al menos un monómero que porta al menos un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones;

60 c) una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas en la etapa a) con los polímeros obtenidos en la etapa b), mediante lo cual las partículas resultantes son partículas funcionalizadas mediante dichos polímeros mediante la reacción entre un extremo reactivo de dichos polímeros y al menos un grupo del agente de terminación mencionado anteriormente; y

65 d) una etapa de transformación del o de los grupos precursores en dicho o dichos grupos de intercambio de protones.

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

5 Por polímero, se entiende, de forma clásica en el sentido de la invención, un compuesto constituido por la concatenación de uno o varios motivos de repetición.

Por motivo de repetición, se entiende, de forma clásica en el sentido de la invención, un grupo bivalente (es decir, un grupo que forma puente) proveniente de un monómero después de la polimerización del mismo.

10 Por agente de terminación, se entiende, de forma clásica en el sentido de la invención, un compuesto adecuado para detener el proceso de propagación de la polimerización (en este caso, una polimerización aniónica) en una cadena polimérica, lo que significa dicho de otro modo que, gracias a uno de sus grupos, un extremo reactivo que porta una carga negativa del polímero preparado en la etapa b) reacciona con el agente de terminación, mediante lo cual, en el contexto de la invención, el polímero así preparado en la etapa b) se injerta en la superficie de las partículas mediante el resto de agente de terminación unido a su vez a la superficie de las partículas (resultando este resto de agente de terminación, a la vez, de la reacción de este agente de terminación con la superficie de las partículas para encontrarse unido a la misma y de la reacción de este agente así unido con el extremo reactivo del polímero preparado en la etapa b)).

20 Así, gracias a la puesta en práctica del procedimiento de la invención, es así posible obtener partículas inorgánicas conductoras de protones con propiedades modulables en lo que se refiere a la capacidad de intercambio iónico, jugando por una parte con la cantidad de agente de terminación que funcionaliza la superficie de las partículas y la cantidad de motivos de repetición que porta al menos un grupo de intercambio de protones presente en los polímeros preparados en la etapa b), polímeros que a continuación se injertan posteriormente, durante la etapa c), con los restos de agente de terminación que funcionalizan la superficie de las partículas. Jugando con estos dos aspectos, es así posible acceder a partículas que pueden presentar una capacidad de intercambio iónico muy elevada y que puede ser concretamente superior a 5 meq.g⁻¹.

30 Tal como se mencionó anteriormente, el procedimiento de la invención comprende, en primer lugar, una etapa de funcionalización de partículas inorgánicas mediante un agente de terminación de polimerización aniónica que comprende al menos un grupo adecuado para unirse a la superficie de dichas partículas (etapa a), pudiendo consistir esta etapa en poner en contacto dicho agente de terminación con dichas partículas.

35 Dichas partículas inorgánicas pueden ser partículas de zeolitas, partículas de fosfatos de zirconio, partículas de fosfonatos de zirconio, partículas de arcillas, partículas de óxidos tales como sílice, alúmina, zircona, óxido de titanio.

En particular, las partículas inorgánicas pueden ser partículas de óxido, tales como partículas de sílice.

40 Ventajosamente, las partículas son partículas hidrófilas que comprenden en su superficie grupos hidrófilos, tales como grupos -OH, pudiendo participar estos grupos a continuación en la fijación de los agentes de terminación mencionados anteriormente en la superficie de dichas partículas.

45 Partículas que comprenden grupos hidrófilos en su superficie, tales como grupos -OH pueden ser partículas de óxido, tales como partículas de sílice, comprendiendo estas partículas de manera intrínseca tales grupos dado que están en contacto con la humedad del aire.

50 En relación con los agentes de terminación, los mismos deben comprender al menos un grupo adecuado para reaccionar con al menos un grupo presente en la superficie de las partículas para formar un enlace químico, tal como un enlace covalente.

En particular, cuando las partículas comprenden en su superficie grupos -OH, los grupos del agente de terminación adecuados para unirse a la superficie de las partículas para formar un enlace químico, tal como un enlace covalente, pueden elegirse de los grupos de las siguientes fórmulas:

55 - COOR¹, representando R¹ un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;

- COCl;

60 - COCH₂CO-R¹, representando R¹ un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;

- PO(OH)₂, -PO(OR²)(OH) o -PO(OR²)(OR³), representando R² y R³, idénticos o diferentes, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;

65 - CO(NHOH);

5 - $M(OR^4)_{n-x-1}Z_x$, siendo x un número entero que va de 0 a (n-1), siendo M un metal o un metaloide, siendo n el grado de oxidación de M, representando R^4 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo fenilo, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula $N^+R^1_4$, representando R^1 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo, y Z representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo fenilo o un átomo de halógeno;

10 - SO_3M' , representando M' un átomo de hidrógeno, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula $N^+R^1_4$, representando R^1 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;

15 - $B(OM')_2$, representando M' un átomo de hidrógeno, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula $N^+R^1_4$, representando R^1 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;

- OH;

20 y las combinaciones de los mismos.

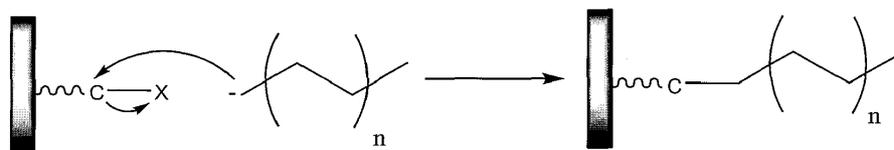
25 Para el grupo de fórmula $-M(OR^4)_{n-x-1}Z_x$ tal como se definió anteriormente, M puede representar un elemento metálico, tal como un elemento de transición de grado de oxidación n dado o un elemento metaloide tal como Si, Ge, Te de grado de oxidación n dado, conociendo el experto en la técnica los grados de oxidación posibles para cada elemento metálico o metaloide.

A modo de ejemplo de grupos según esta definición, puede citarse el grupo de fórmula

30 - $Si(OR^4)_{3-x}Z_x$, siendo x un número entero que va de 0 a 3, teniendo Z y R^4 las mismas definiciones que las facilitadas anteriormente.

Más particularmente, un grupo apropiado puede ser un grupo alcoxisilano, tal como un grupo trimetoxisilano, un grupo trietoxisilano.

35 Los agentes de terminación de polimerización aniónica también comprenden al menos un grupo adecuado para reaccionar con el extremo aniónico del polímero preparado en la etapa b) para formar un enlace covalente con el mismo, estableciéndose este enlace covalente entre dicho polímero y el resto de agente de terminación unido a la superficie de la partícula, pudiendo realizarse la formación del enlace covalente según un mecanismo de sustitución nucleófila tal como se ilustra mediante el siguiente esquema de reacción:



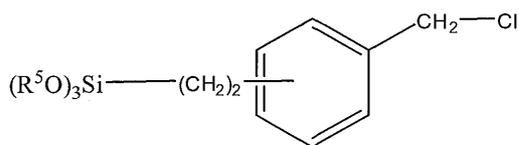
45 ilustrando esquemáticamente el grupo -C-X unido al enlace ondulado el resto de agente de terminación unido a la superficie de una partícula (representada en este caso mediante una barra vertical continua), ilustrando esquemáticamente el compuesto que porta una carga negativa en su extremo el polímero preparado en la etapa b).

Para garantizar la terminación de una polimerización aniónica, los agentes de terminación pueden comprender de este modo un grupo -C-X, siendo X un átomo y/o grupo electroatractor, y en particular un átomo de halógeno.

50 Agentes de terminación según la invención pueden ser compuestos que comprenden al menos un grupo alcoxisilano (como grupo adecuado para injertarse en la superficie de partículas inorgánicas, tales como partículas de sílice) y al menos un grupo -C-X tal como se definió anteriormente (como grupo adecuado para garantizar la terminación de una polimerización aniónica).

55 Más particularmente, agentes de terminación según la invención pueden ser compuestos de alcoxisilano halogenados.

A modo de ejemplos de tales compuestos, pueden citarse clorometilfeniltrimetoxisilano, clorometilfeniltriethoxisilano, los cuales responden a la siguiente fórmula general:



en la que R^5 es un grupo metilo (para clorometilfeniletiltrimetoxisilano) o un grupo etilo (para clorometilfeniletiltrietoxisilano).

5 En segundo lugar, el procedimiento comprende una etapa de polimerización aniónica de al menos un monómero que porta al menos un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones.

10 El grupo de intercambio de protones puede ser un grupo ácido sulfónico $-SO_3H$, un grupo ácido carboxílico $-CO_2H$ o un grupo ácido fosfónico $-PO_3H_2$, pudiendo estos grupos estar presentes eventualmente en forma de sales.

El grupo precursor de un grupo de intercambio de protones es un grupo químico susceptible de transformarse mediante una reacción química apropiada en un grupo de intercambio de protones.

15 En el caso en el que los grupos de intercambio de protones sean grupos ácido sulfónico, ácido carboxílico o ácido fosfónico, eventualmente en forma de una sal, los grupos precursores de tales grupos pueden ser ventajosamente grupos ésteres de ácido carboxílico, ésteres de ácido sulfónico o ésteres de ácido fosfónico.

20 Una reacción apropiada para transformar estos grupos precursores en grupos de intercambio de protones del tipo ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico es una reacción de hidrólisis, por ejemplo, una hidrólisis en medio ácido.

Ventajosamente, el grupo de intercambio de protones es un grupo ácido fosfónico $-PO_3H_2$, eventualmente en forma de una sal, y el grupo precursor de un grupo ácido fosfónico es un grupo éster de ácido fosfónico.

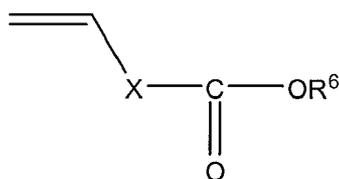
25 Los monómeros adecuados para usarse en el marco de la etapa b) pueden ser:

* monómeros etilénicos que portan un grupo éster de ácido carboxílico;

30 * monómeros etilénicos que portan un grupo éster de ácido sulfónico; y

* monómeros etilénicos que portan un grupo éster de ácido fosfónico.

35 Como ejemplos de monómeros etilénicos que portan un grupo éster de ácido carboxílico, pueden citarse monómeros de la siguiente fórmula:

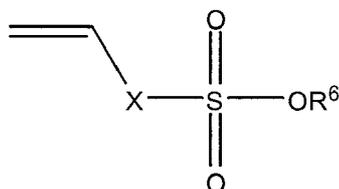


en la que:

40 - X es un enlace sencillo o un grupo bencilo;

- R^6 es un grupo alquilo.

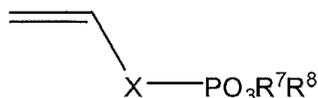
45 Como ejemplos de monómeros etilénicos que portan un grupo éster de ácido sulfónico, pueden citarse los monómeros de la siguiente fórmula:



50 en la que:

- X es un enlace sencillo o un grupo bencilo;
- R⁶ es un grupo alquilo.

5 Como ejemplos de monómeros etilénicos que portan un grupo ácido fosfórico y sus ésteres correspondientes, pueden citarse los monómeros de la siguiente fórmula:

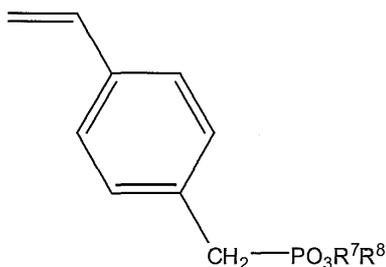


10 en la que:

- * X es un enlace sencillo o un grupo bencilo;
- * R⁷ y R⁸ representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo.

15 Cuando X es un enlace sencillo, pueden citarse como ejemplos específicos de monómeros vinilfosfonato de dietilo (representando entonces R⁷ y R⁸ un grupo etilo), vinilfosfonato de dimetilo (representando entonces R⁷ y R⁸ un grupo metilo), vinilfosfonato de diisopropilo (representando entonces R⁷ y R⁸ un grupo diisopropilo).

20 Cuando X es un grupo bencilo, los monómeros corresponden así a la siguiente fórmula:



25 pudiendo ser ejemplos específicos de tales monómeros fosfonato de dietilbencilo (representando entonces R⁷ y R⁸ un grupo etilo), fosfonato de dimetilbencilo (representando R⁷ y R⁸ un grupo metilo).

Además de los monómeros mencionados anteriormente, la etapa de polimerización puede tener lugar en presencia de otros monómeros diferentes de los mencionados anteriormente, pudiendo ser estos monómeros, monómeros estirénicos o incluso monómeros de metacrilatos.

30 A modo de ejemplos de monómeros estirénicos, pueden citarse estireno como tal, parametilestireno y las mezclas de los mismos.

35 A modo de ejemplos de monómeros de metacrilatos, pueden citarse los metacrilatos de alquilo, tales como metacrilato de terc-butilo, metacrilato de metilo.

La etapa de polimerización aniónica b) se realiza, de forma clásica, en presencia de un iniciador de la polimerización, que es un compuesto básico, que puede elegirse de los compuestos de alquil-litio, tales como butil-litio (simbolizado como BuLi).

40 Una vez realizada la etapa de polimerización aniónica b), las partículas funcionalizadas obtenidas al final de la etapa a) y los polímeros obtenidos al final de la etapa b) se ponen en contacto durante la etapa c), mediante lo cual las partículas resultantes de esta etapa de puesta en contacto son partículas funcionalizadas mediante dicho polímero mediante la reacción entre un extremo reactivo del polímero y al menos uno de los grupos de dicho agente de terminación.

El esquema de reacción expuesto anteriormente puede volver a tomarse para aclarar la etapa c) mencionada anteriormente.

50 Al comprender los monómeros de la etapa b) (y en consecuencia los polímeros resultantes) un grupo precursor de dicho grupo de intercambio de protones, el procedimiento de la invención comprende una etapa de transformación de estos grupos precursores en grupos de intercambio de protones (etapa d).

55 Esta etapa de transformación consiste en poner en práctica una etapa clásica de química orgánica al alcance del experto en la técnica.

A modo de ejemplo, cuando los monómeros de la etapa b) (y así los polímeros resultantes) comprenden un grupo precursor del tipo éster de ácido carboxílico, de ácido sulfónico o de ácido fosfónico, la etapa de transformación puede consistir en una simple etapa de hidrólisis, por ejemplo, en medio ácido.

5 Un procedimiento específico según la invención es un procedimiento, en el que:

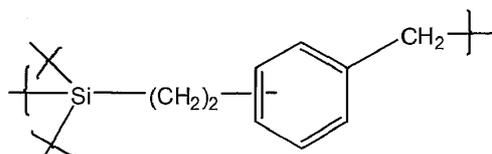
- las partículas son partículas de sílice;

10 - el agente de terminación es un compuesto de alcoxisilano halogenado, tal como clorometilfeniletiltrimetoxisilano;

- el monómero que comprende un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones usado en la etapa b) es vinilfosfonato de dietilo, usándose este monómero, eventualmente en combinación con al menos un monómero estirénico, tal como estireno.

15 El procedimiento de la invención permite obtener partículas que se presentan en forma de partículas funcionalizadas mediante cadenas poliméricas que comprenden motivos de repetición que comprenden grupos de intercambio de protones, uniéndose estas cadenas a las partículas mediante un grupo espaciador, que es un resto de agente de terminación (concretamente el resto del agente de terminación, después de que el mismo haya reaccionado por una parte por medio de uno de sus grupos, con un grupo presente en la superficie de las partículas para funcionalizar las mismas, pudiendo estar así unido el resto del agente de terminación de modo covalente a la superficie de la partícula y por otra parte, por medio de otro de sus grupos, con el extremo aniónico de las cadenas poliméricas provenientes de la etapa b)), mediante lo cual las cadenas poliméricas se encuentran unidas de modo covalente al resto del agente de terminación.

25 A modo de ejemplo, cuando las partículas son partículas de sílice, el agente de terminación es clorometilfeniletiltrimetoxisilano y el monómero que comprende un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones usado en la etapa b) es vinilfosfonato de dietilo, las partículas resultantes, después de la hidrólisis de los grupos fosfonato en grupos ácido fosfónico, son partículas de sílice, a las que se unen de modo covalente restos de agente de terminación de la siguiente fórmula:



35 mediante un átomo de silicio (tal como se ilustra en la fórmula anterior), uniéndose estos restos a cadenas poliméricas que comprenden una concatenación de motivos de repetición provenientes del ácido vinilfosfónico (resultando estos motivos de la hidrólisis de motivos de repetición provenientes de la polimerización de vinilfosfonato de dietilo) mediante el grupo -CH₂- de dichos restos.

40 Dichas partículas presentan excelentes propiedades de conducción protónica y, por tanto, de movilidad iónica.

Por tanto, estas partículas pueden usarse para participar en la constitución de materiales compuestos conductores de protones, materiales compuestos que pueden participar en la constitución de membranas de intercambio de protones, en particular de membranas de intercambio de protones destinadas a participar en la constitución de celdas de pilas de combustible.

45 Más específicamente, el material compuesto conductor comprende una matriz polimérica en cuyo seno se dispersan las partículas tal como se definió anteriormente.

50 Según una primera alternativa, la matriz polimérica puede ser una matriz de un polímero no conductor de protones.

Tales polímeros pueden ser polímeros fluorados tales como politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (ETFE) y sus derivados. Los polímeros fluorados tienen como ventaja concretamente que presentan una buena resistencia mecánica así como una buena resistencia química.

55 Tales polímeros también pueden ser polímeros aromáticos o heterocíclicos. Se aclara que por polímeros aromáticos o heterocíclicos se entiende un polímero cuya cadena principal comprende una concatenación de motivos aromáticos (por ejemplo, fenileno) o heterocíclicos (por ejemplo, bencimidazol). De estos polímeros, pueden citarse las polisulfonas, las poliariletercetonas, las poliiimidias, los polibencimidazoles, los poli(óxidos de fenileno), los policarbonatos. Tales polímeros tienen como particularidad que confieren al material compuesto en el que se integran, una rigidez y unas resistencias químicas y térmicas elevadas, sin requerir la incorporación en el material compuesto de un aporte de refuerzo o de carga.

Según una segunda alternativa, la matriz polimérica puede ser una matriz polimérica conductora de protones.

5 Una matriz de este tipo puede comprender polímeros perfluorados sulfonados. Se aclara que por polímeros perfluorados sulfonados se entienden polímeros que comprenden una cadena principal lineal perfluorada y cadenas laterales que portan grupos ácido sulfónico. Tales polímeros concretamente están disponibles comercialmente con la marca registrada NAFION® de la empresa Dupont de Nemours o ACIPLX-S® de la empresa Asahi Chemical.

10 Polímeros conductores de protones también pueden ser polímeros aromáticos o heterocíclicos que portan funciones ácidas elegidas de $-SO_3H$, $-PO_3H_2$ y $-CO_2H$. Tales polímeros pueden ser polisulfonas, poliariletercetonas, poliimidazoles, polibencimidazoles, poli(óxidos de fenileno), policarbonatos.

15 El material compuesto según la invención se presenta ventajosamente en forma de una película, que presenta por ejemplo un grosor de 10 a 300 μm .

Los materiales compuestos mencionados anteriormente pueden prepararse según dos procedimientos alternativos.

Según una primera alternativa, el procedimiento comprende sucesivamente las siguientes etapas:

20 - mezclar, en ausencia de disolvente, uno o varios polímeros constitutivos de la matriz con partículas tal como se definieron anteriormente;

- formar a partir de la mezcla obtenida el material compuesto por vía fundida.

25 Como variante, el procedimiento puede comprender sucesivamente las siguientes etapas:

- fundir, en ausencia de disolvente, uno o varios polímeros constitutivos de la matriz;

30 - incorporar, en el polímero o la mezcla de polímeros fundidos de partículas tal como se definieron anteriormente.

Según la primera alternativa, el tratamiento térmico comprende generalmente una etapa de calentamiento de la mezcla obtenida después de la primera etapa a una temperatura que puede ir de 100°C a 300°C, de manera que se obtenga una mezcla fundida y una etapa simultánea o consecutiva de conformación de la mezcla, con el fin de obtener el material compuesto deseado, pudiendo consistir esta conformación en un calandrado.

35 De los tratamientos térmicos por vía fundida apropiados, puede citarse la extrusión.

Según una segunda alternativa, el procedimiento comprende sucesivamente las siguientes etapas:

40 - una etapa de mezcla de una disolución que comprende partículas tal como se definieron anteriormente y uno o varios disolventes con uno o varios polímeros constitutivos de la matriz;

45 - una etapa de formación, a partir de la mezcla obtenida, de un material compuesto mediante evaporación del o de los disolvente(s).

50 Según esta segunda alternativa, la disolución puede colarse sobre un soporte, por ejemplo, de vidrio, de alúmina o incluso de polietileno, después el material en forma de película se forma mediante evaporación del o de los disolventes. Al final de este procedimiento, se obtiene un material en forma de película depositado sobre el soporte. La película obtenida puede desolidarizarse fácilmente del soporte, para dar una película conductora protónica autosoportada.

55 Se aclara que los disolventes susceptibles de usarse en el marco de este procedimiento pueden elegirse de los disolventes polares apróticos tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, tetrahydrofurano, dimetilsulfóxido, o incluso disolventes clorados como cloroformo, pero también de los disolventes tales como alcoholes, éteres, acetona.

Debido a sus propiedades mecánicas, estos materiales pueden ponerse en práctica eficazmente y conducir a películas delgadas suficientemente resistentes como para usarse como membranas para pila de combustible.

60 Estas membranas se presentan ventajosamente en forma de películas delgadas que tienen, por ejemplo, un grosor de 10 a 300 micrómetros.

65 Estas membranas presentan ventajosamente una impermeabilidad suficiente a los gases reactantes (tales como H_2 y O_2) y son estables, preferiblemente hasta una temperatura de al menos 150°C.

Preferiblemente, el material compuesto constitutivo de la membrana comprende del 1 al 20% en peso de partículas

tal como se definieron anteriormente, cuando la matriz de polímero comprende uno o varios polímeros conductores de protones.

5 Preferiblemente, el material compuesto constitutivo de la membrana comprende del 5 al 70% en peso de partículas tal como se definieron anteriormente, cuando la matriz polímero comprende uno o varios polímeros no conductores de protones.

Se aclara que los % anteriores se expresan con relación al peso total del material compuesto.

10 Más específicamente, la membrana puede estar comprendida en un dispositivo que comprende al menos un conjunto electrodo-membrana-electrodo, en el que la membrana es tal como se definió anteriormente.

El dispositivo de pila de combustible comprende generalmente varios conjuntos electrodo-membrana-electrodo.

15 Para preparar un conjunto de este tipo, la membrana puede colocarse entre dos electrodos, por ejemplo de tejido o de papel carbón impregnado de un catalizador. El conjunto formado por la membrana dispuesta entre los dos electrodos se prensa a continuación a una temperatura adecuada con el fin de obtener una buena adhesión electrodo-membrana.

20 El conjunto electrodo-membrana-electrodo se coloca a continuación entre dos placas que garantizan la conducción eléctrica y la alimentación de reactivos a los electrodos. Estas placas se designan comúnmente mediante el término de placas bipolares.

25 La invención va a describirse a la luz de los ejemplos facilitados a continuación, dados de modo ilustrativo y no limitativo.

Exposición detallada de modos de realización particulares

EJEMPLO 1

30 Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de sílice funcionalizadas según la invención que comprende las siguientes etapas:

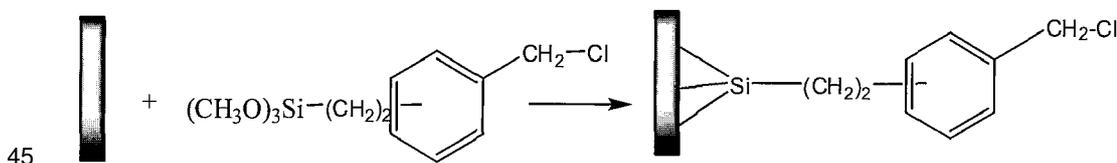
- una etapa de injerto de partículas de sílice mediante clorometilfeniletiltrimetoxisilano (etapa a);

35 - una etapa de polimerización aniónica de vinilfosfonato de dietilo (etapa b);

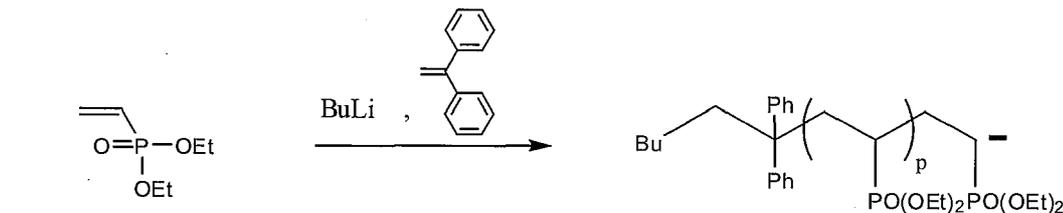
- una etapa de reacción del polímero obtenido en la etapa b) con las partículas de sílice obtenidas en la etapa a) (etapa c).

40 El esquema de reacción es el siguiente:

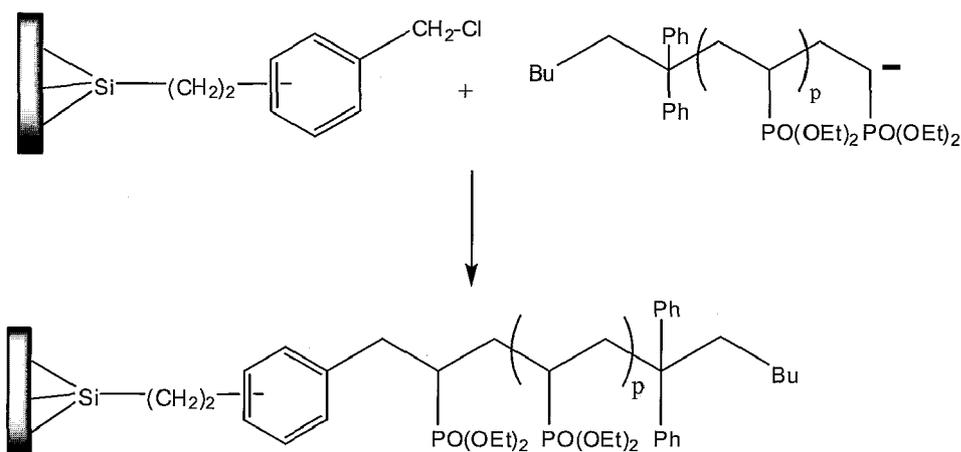
Etapa a



Etapa b



Etapa c



Al final de la etapa c, se procede a una hidrólisis de los grupos $-\text{PO}(\text{OEt})_2$ no representada en este esquema.

- 5 El trazo continuo vertical representa una partícula de sílice, el trazo continuo horizontal representa una carga negativa, Bu representa un grupo butilo, Et representa un grupo etilo, Ph representa un grupo fenilo, p representa el número de repetición de los motivos que aparecen entre paréntesis.

Etapa a-Injerto de partículas de sílice mediante clorometilfeniletiltrimetoxisilano

- 10 Se pone a reflujo una suspensión de 4 g de partículas de sílice de un diámetro medio de partículas de 7 nm en 300 ml de tolueno con agitación magnética y con ultrasonidos durante 1 hora. Después de la adición de 6 ml de clorometilfeniletiltrimetoxisilano, se hace reaccionar la mezcla durante 4 horas a reflujo. A continuación se aíslan las partículas así funcionalizadas y se lavan con etanol, con el fin de eliminar el clorometilfeniletiltrimetoxisilano no injertado así como los productos de hidrólisis. Se seca el polvo obtenido a vacío a 100°C durante 24 horas.

Un análisis de ^{13}C -RMN de las partículas obtenidas pone de manifiesto un grupo clorometilo a 46 ppm, lo que atestigua la presencia de este grupo en dichas partículas, constituyendo este grupo un grupo de terminación para una polimerización aniónica.

- 20 Se prepara una disolución S1 de 500 mg de polvo así preparado disperso en 50 ml de tetrahidrofurano (THF). Se desgasifica esta disolución mediante 7 ciclos de vacío/argón y se mantiene bajo atmósfera inerte de argón.

Etapa b-Polimerización aniónica de vinilfosfonato de dietilo

- 25 En un reactor de 250 ml, equipado con una entrada de gas/vacío, con un termómetro y con un septo, secado previamente a al menos 100°C durante 24 horas, se introducen 100 ml de tetrahidrofurano (THF) anhidro. Se pone la disolución con agitación magnética, se enfría a -78°C y luego se mantiene a esta temperatura. Se desgasifica el sistema mediante al menos 7 ciclos de vacío/argón. Se mantiene el sistema con un barrido muy ligero de argón. Se introducen 0,15 mmol de difeniletileno (simbolizado como DPE) y después n-butil-litio (BuLi) hasta la obtención de un color rojo anaranjado y se finaliza mediante una adición de 0,15 mmol de BuLi. El difeniletileno consiste en un coiniador que forma un anión estable y voluminoso, no experimentando homopolimerización este coiniador.

- 35 Después de 15 minutos, se introducen en la mezcla de reacción 12,5 mmol (2,05 g) de vinilfosfonato de dietilo (simbolizado como DEVP) de manera lenta de modo que se conserve la temperatura constante. La coloración desaparece a favor de una ligera coloración amarilla. Se conserva la mezcla de reacción con agitación a -70°C durante 1 h 30 min.

Etapa c-Reacción entre el polímero preparado en la etapa b) y las partículas preparadas en la etapa a)

- 40 Se inyecta la disolución S1 preparada en la etapa a) en el reactor que contiene el medio de reacción de la etapa b) mediante una cánula. Se agita el conjunto con agitación durante 12 horas.

- 45 Se purifican a continuación las partículas obtenidas mediante evaporación del medio de reacción. Después de secado, se hidrolizan las partículas injertadas en una disolución de ácido clorhídrico a reflujo durante 7 días.

Una valoración ácido/base de las partículas permite determinar una capacidad de intercambio iónico de 7 meq/g.

- 50 Un análisis de ^{13}C -RMN de las partículas obtenidas no deja ya que aparezca la señal a 46 ppm, lo que atestigua la reacción de acoplamiento entre las partículas obtenidas en la etapa a) y el polímero preparado en la etapa b).

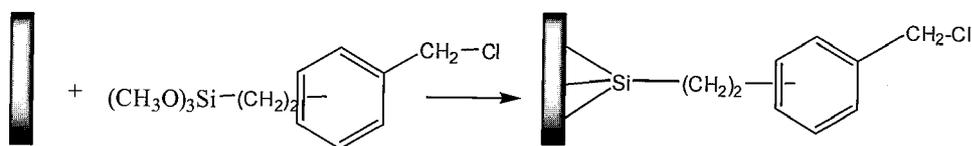
EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de sílice funcionalizadas según la invención que comprende las siguientes etapas:

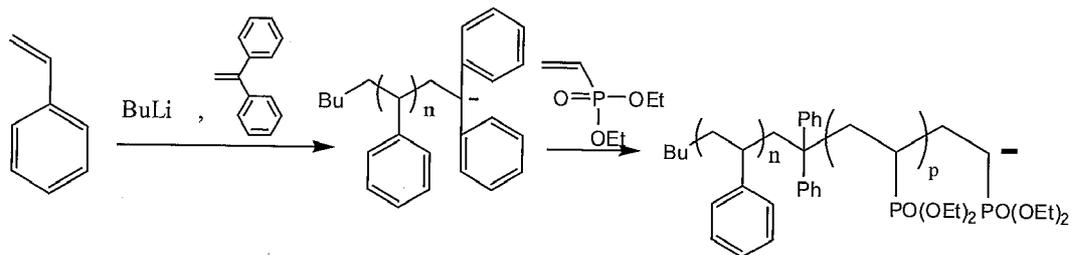
- una etapa de injerto de partículas de sílice mediante clorometilfeniletiltrimetoxisilano (etapa a);
- una etapa de polimerización aniónica de vinilfosfonato de dietilo y de estireno (etapa b);
- una etapa de reacción del polímero obtenido en la etapa b) con las partículas de sílice obtenidas en la etapa a) (etapa c).

El esquema de reacción es el siguiente.

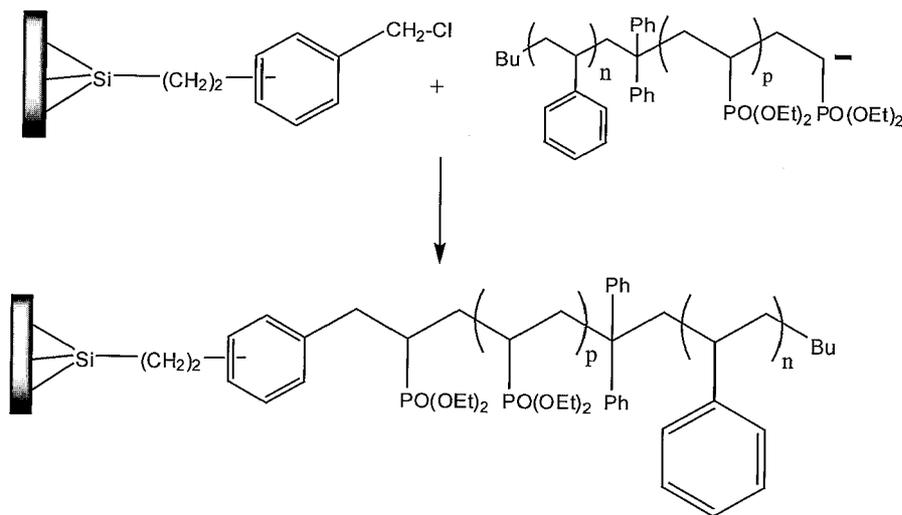
Etapa a



Etapa b



Etapa c



Al final de la etapa c, se procede a una hidrólisis de los grupos -PO(OEt)₂ no representada en este esquema.

El trazo continuo vertical representa una partícula de sílice, el trazo continuo horizontal representa una carga negativa, Bu representa un grupo n-butilo, Et representa un grupo etilo, Ph representa un grupo fenilo, n y p representan el número de repetición de los motivos que aparecen entre paréntesis.

Etapa a-Injerto de partículas de sílice mediante clorometilfeniletiltrimetoxisilano

Se pone a reflujo una suspensión de 4 g de partículas de sílice de un diámetro medio de partículas de 7 nm en 300

ml de tolueno con agitación magnética y con ultrasonidos durante 1 hora. Después de la adición de 6 ml de clorometilfeniletiltrimetoxisilano, se hace reaccionar la mezcla durante 4 horas a reflujo. A continuación se aíslan las partículas así funcionalizadas y se lavan con etanol, con el fin de eliminar el clorometilfeniletiltrimetoxisilano no injertado así como los productos de hidrólisis. Se seca el polvo obtenido a vacío a 100°C durante 24 horas.

5 Un análisis de ^{13}C -RMN de las partículas obtenidas pone de manifiesto un grupo clorometilo a 46 ppm, lo que atestigua la presencia de este grupo en dichas partículas, constituyendo este grupo un grupo de terminación para una polimerización aniónica.

10 Se prepara una disolución S1 de 500 mg de polvo así preparado disperso en 50 ml de tetrahidrofurano (THF). Se desgasifica esta disolución mediante 7 ciclos de vacío/argón y se mantiene bajo atmósfera inerte de argón.

Etapa b-Polimerización aniónica de vinilfosfonato de dietilo y de estireno

15 En un reactor de 250 ml, equipado con una entrada de gas/vacío, con un termómetro y con un septo, secado previamente a al menos 100°C durante 24 horas, se introducen 100 ml de tetrahidrofurano (THF) anhidro. Se pone la disolución con agitación magnética, se enfría a -78°C y luego se mantiene a esta temperatura. Se desgasifica el sistema mediante al menos 7 ciclos de vacío/argón. Se mantiene el sistema con un barrido muy ligero de argón. Se introduce una cantidad conocida (100 μl) de butil-litio a 2,4 M, con el fin de neutralizar las impurezas contenidas en el

20 tetrahidrofurano (THF). Se introducen de nuevo 50 μl (0,125 mmol) de butil-litio con el fin de servir como iniciador de la polimerización seguido por la adición de 6,25 mmol (0,65 g) de estireno de manera lenta de modo que se mantenga constante la temperatura del medio de reacción, mediante lo cual la mezcla de reacción se vuelve de color rojo/naranja. Después de 30 minutos, se introducen en la mezcla de reacción 0,15 mmol de difeniletileno, volviéndose así el medio de reacción de color rojo burdeos. Después de 15 minutos, se introducen 12,5 mmol (2,05

25 g) de vinilfosfonato de dietilo (simbolizado como DEVP) de manera lenta de modo que se conserve la temperatura constante. La coloración roja desaparece a favor de una ligera coloración amarilla. Se conserva la mezcla de reacción con agitación a -70°C durante 1 h 30 min.

Etapa c-Reacción entre el polímero preparado en la etapa b) y las partículas preparadas en la etapa a)

30 Se inyecta la disolución S1 preparada en la etapa a) en el reactor que contiene el medio de reacción de la etapa b) mediante una cánula. Se agita el conjunto con agitación durante 12 horas.

35 Se purifican a continuación las partículas obtenidas mediante evaporación del medio de reacción. Después de secado, se hidrolizan las partículas injertadas en una disolución de ácido clorhídrico a reflujo durante 7 días.

EJEMPLO 3

40 Este ejemplo ilustra la preparación de un material compuesto a partir de partículas preparadas según el ejemplo 1 ó 2.

Para ello, se homogeneiza una suspensión de 1 g de partículas funcionalizadas en 10 g de dimetilsulfóxido con agitación magnética durante 24 horas a 50°C antes de añadir 1 g de poli(fluoruro de vinilideno). Entonces se homogeneiza la mezcla con agitación magnética durante 70 horas. A continuación se cuele la mezcla homogénea

45 sobre una placa de vidrio horizontal y se uniformiza el grosor de la película líquida mediante el paso de un aplicador calibrado a 500 μm . Después del secado de la película bajo campana extractora de flujo laminar, se desprende fácilmente el material compuesto resultante de su soporte mediante inmersión en agua.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de funcionalización de partículas inorgánicas mediante polímeros que comprenden al menos un motivo de repetición que porta al menos un grupo de intercambio de protones, que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) una etapa de funcionalización de partículas inorgánicas mediante un agente de terminación de polimerización aniónica que comprende al menos un grupo adecuado para unirse a la superficie de dichas partículas;
- 10 b) una etapa de polimerización aniónica de al menos un monómero que porta al menos un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones;
- 15 c) una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas en la etapa a) con los polímeros obtenidos en la etapa b), mediante lo cual las partículas obtenidas son partículas funcionalizadas mediante dichos polímeros mediante la reacción entre un extremo reactivo de dichos polímeros y al menos un grupo del agente de terminación mencionado anteriormente; y
- 20 d) una etapa de transformación del o de los grupos precursores en dicho o dichos grupos de intercambio de protones.
2. Procedimiento de funcionalización según la reivindicación 1, en el que las partículas inorgánicas se eligen de las partículas de zeolitas, las partículas de fosfatos de zirconio, las partículas de fosfonatos de zirconio, las partículas de arcillas, las partículas de óxido.
3. Procedimiento de funcionalización según la reivindicación 2, en el que las partículas de óxido se eligen de las partículas de sílice, las partículas de alúmina, las partículas de zircona y las partículas de óxido de titanio.
4. Procedimiento de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo del agente de terminación adecuado para unirse a la superficie de las partículas para formar un enlace químico, se elige de los grupos de las siguientes fórmulas:
- 30 - COOR^1 , representando R^1 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
- 35 - COC1 ;
- $\text{COCH}_2\text{CO-R}^1$, representando R^1 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
- 40 - PO(OH)_2 , $-\text{PO(OR}^2)(\text{OH})$ o $-\text{PO(OR}^2)(\text{OR}^3)$, representando R^2 y R^3 , idénticos o diferentes, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
- CO(NHOH) ;
- 45 - $\text{M(OR}^4)_{n-x-1}\text{Z}_x$, siendo x un número entero que va de 0 a (n-1), siendo M un metal o un metaloide, siendo n el grado de oxidación de M, representando R^4 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo fenilo, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula N^+R^1_4 , representando R^1 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo, y Z representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo fenilo o un átomo de halógeno;
- 50 - $\text{SO}_3\text{M}'$, representando M' un átomo de hidrógeno, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula N^+R^1_4 , representando R^1 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
- 55 - $\text{B(OM}^1)_2$, representando M^1 un átomo de hidrógeno, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula N^+R^1_4 , representando R^1 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
- 60 - OH ;
- y las combinaciones de los mismos.
5. Procedimiento de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo del agente de terminación adecuado para unirse a la superficie de las partículas para formar un enlace químico es un grupo de fórmula $\text{M(OR}^4)_{n-x-1}\text{Z}_x$, siendo x un número entero que va de 0 a (n-1), siendo M un metal o un metaloide, siendo n el grado de oxidación de M, representando R^4 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de

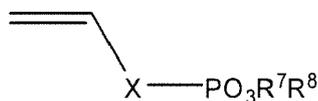
1 a 30 átomos de carbono, un grupo fenilo, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula N^+R^4 , representando R^1 un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo, y Z representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo fenilo o un átomo de halógeno.

5 6. Procedimiento de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de terminación comprende al menos un grupo adecuado para reaccionar con el extremo aniónico del polímero preparado en la etapa b) para formar un enlace covalente con el mismo.

10 7. Procedimiento de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de terminación es un compuesto alcoxilano halogenado.

15 8. Procedimiento de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo de intercambio de protones es un grupo ácido sulfónico $-SO_3H$, un grupo ácido carboxílico $-CO_2H$ o un grupo ácido fosfónico $-PO_3H_2$, pudiendo presentarse estos grupos eventualmente en forma de una sal.

9. Procedimiento de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los monómeros usados en la etapa b) responden a la siguiente fórmula:



20

en la que:

- X es un enlace sencillo o un grupo bencilo;

25

- R^7 y R^8 representan un grupo alquilo.

30 10. Procedimiento de funcionalización según la reivindicación 9, en el que, cuando X es un enlace sencillo, el o los monómeros usados durante la etapa b), se eligen de vinilfosfonato de dietilo (representando entonces R^7 y R^8 un grupo etilo), vinilfosfonato de dimetilo (representando entonces R^7 y R^8 un grupo metilo), vinilfosfonato de diisopropilo (representando entonces R^7 y R^8 un grupo diisopropilo).

35 11. Procedimiento de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) tiene lugar, además de en presencia de monómeros según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en presencia de monómeros diferentes de los mismos, eligiéndose estos monómeros de los monómeros estirénicos y los monómeros de metacrilatos.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:

40

- las partículas son partículas de sílice;

- el agente de terminación es un compuesto de alcoxilano halogenado, tal como clorometilfeniltrimetoxisilano;

45

- el monómero que comprende un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones usado en la etapa b) es vinilfosfonato de dietilo, usándose este monómero, eventualmente, en combinación con al menos un monómero estirénico, tal como estireno.