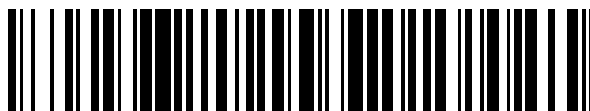


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 979**

51 Int. Cl.:

C08J 5/22 (2006.01)
C08F 259/08 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08L 27/22 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01)
C08F 8/42 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/14 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2014** **PCT/EP2014/058116**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014** **WO14173885**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2014** **E 14720543 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017** **EP 2989149**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un material compuesto de intercambio de iones que comprende una matriz polímera específica y un material de carga que consiste en partículas de intercambio de iones**

30 Prioridad:

23.04.2013 FR 1353712

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2017

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (33.3%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR;
INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUEES (33.3%) y
ARKEMA FRANCE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**GERARD, JEAN-FRANÇOIS;
BOUNOR LEGARE, VÉRONIQUE;
SECK, SÉRIGNE;
BUVAT, PIERRICK;
BIGARRE, JANICK;
BLONDEL, BENOÎT y
CHAUVEAU, JÉRÔME**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 622 979 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 un material compuesto de intercambio de iones que comprende una matriz polímera específica y un material de carga que consiste en partículas de intercambio de iones

Campo técnico

La presente invención trata de un procedimiento de preparación de un material compuesto de intercambio de iones que comprende una matriz polímera específica y un material de carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones.

Estos materiales preparados según el procedimiento de la invención pueden encontrar aplicación en campos que necesitan un intercambio de iones, como es el caso de la purificación de residuos y la electroquímica o en los campos de la energía.

En particular, estos materiales compuestos pueden encontrar aplicación en la realización de membranas de pilas de combustible, como membranas conductoras de protones para pilas de combustible que funcionan con H_2 /aire o H_2/O_2 (siendo conocidas estas pilas con la abreviatura PEMFC para "Proton Exchange Membrane Fuel Cell") o que funcionan con metanol/aire (siendo conocidas estas pilas la abreviatura DMFC para "Direct Methanol Fuel Cell").

Uno de los campos técnicos generales de la invención puede ser definido por tanto como el de las pilas de combustible y las membranas conductoras de protones.

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, calor y agua.

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

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

Las membranas forman la estructura del núcleo de la pila y, en consecuencia, deben presentar buenos rendimientos en materia de conducción protónica, así como una baja permeabilidad a los gases reactantes (H_2 /aire o H_2/O_2 para las pilas PEMFC y metanol/aire para las pilas DMFC). Las propiedades de los materiales que constituyen las membranas son esencialmente la estabilidad térmica, la resistencia a la hidrólisis y la oxidación así como una cierta flexibilidad mecánica.

Las membranas utilizadas habitualmente y que cumplen estos requisitos son membranas obtenidas a partir de polímeros que pertenecen, por ejemplo, al grupo de las polisulfonas, las polietercetonas, polifenilenos o polibencimidazoles. No obstante, se ha comprobado que estos polímeros no fluorados se degradan de forma relativamente rápida en el entorno de la pila de combustible y su periodo de vida resulta por el momento insuficiente para la aplicación PEMFC.

Las membranas que presentan propiedades más importantes en materia de tiempo de vida son membranas obtenidas a partir de polímeros constituidos por una cadena principal lineal perfluorada y cadenas laterales que portan un grupo ácido, como grupos ácido sulfónico. Entre las más conocidas, se pueden citar las membranas comercializadas bajo la denominación NAFION[®] de la empresa Dupont de Nemours o bajo la denominación Dow[®], FLEMION[®] o Aciplex[®] por las empresas Dow Chemicals y Asahi Glass o incluso Aquivion[®] producida por la empresa Solvay. Estas membranas presentan buenos rendimientos electroquímicos y un tiempo de vida interesante pero no obstante insuficiente para las aplicaciones PEMFC. Además, su coste (más de 300 euros/m²) resulta prohibitivo para la comercialización. Para aplicaciones DMFC, presentan una permeabilidad al metanol elevada, lo que limita igualmente su utilización con este tipo de combustible. Además, los monómeros que las constituyen presentan una estructura de tipo hidrófilo/hidrófobo que los hace particularmente sensibles a fenómenos de hidratación y deshidratación. Por tanto, su temperatura de funcionamiento se sitúa normalmente en aproximadamente 80 °C, ya que a valores superiores las inestabilidades de hidratación envejecen prematuramente las membranas.

Para obtener una eficacia a largo plazo en materia de conducción protónica a temperaturas superiores a 80 °C, algunos autores han optado por la investigación de la realización de materiales más complejos que comprendan además una matriz polímera de partículas conductoras de protones, con lo que la conductividad ya no se desarrolla únicamente en el (o los) polímero(s) constitutivo(s) de las membranas. Debido a esto, es por tanto posible utilizar una gama más amplia de polímeros que entran en la constitución de la membrana.

Los materiales de este tipo pueden ser materiales compuestos que comprenden una matriz polímera y un material de carga que consiste en partículas inorgánicas, como partículas de arcilla, injertadas con grupos de intercambio de iones.

- 5 Habitualmente, estos materiales se preparan mediante dos vías principales de síntesis: la vía que utiliza un disolvente y la vía que incluye elementos (en este caso en el polímero y las partículas) en estado fundido (denominada, en lo sucesivo, la vía fundida).

- 10 La vía que utiliza un disolvente consiste en poner en contacto el polímero y las partículas inorgánicas en un disolvente. La mezcla resultante es aplicada seguidamente como un revestimiento sobre un sustrato y seguidamente se deja evaporar el disolvente.

- 15 Esta vía de síntesis presenta la ventaja de ser muy sencilla de utilizar y que no necesita una instalación complicada. No obstante, cuando está destinada a ser utilizada a gran escala, esta vía plantea dificultades de gestión en cuanto a los volúmenes de disolvente utilizado y problemas de seguridad inherentes a los vapores del disolvente que pueden ser tóxicos o incluso cancerígenos. En cuanto al material compuesto obtenido, es difícil obtener una buena densidad de este último, normalmente asociado a fenómenos de evaporación del disolvente que genera una estructura del material difícil de controlar.

- 20 La vía fundida consiste, por su parte, en la transformación de los elementos precursores del material compuesto (a saber, el o los polímeros y las partículas) inicialmente sólidos en mezcla fundida. Para hacer esto, las partículas se introducen normalmente mediante dispersión mecánica en el polímero fundido. No obstante, esta técnica presenta, entre otras, la dificultad de obtener una dispersión fina y homogénea de partículas inorgánicas en el o los polímeros anteriormente mencionados. Se obtiene así un material que presenta propiedades de intercambio de iones no
25 uniformes, particularmente debido a la concentración de partículas por percolación en ciertos lugares del material final obtenido.

- Además, ya sea mediante la vía de disolvente o la vía fundida, es difícil obtener matrices que presenten una
30 proporción elevada de partículas inorgánicas intercambiadoras de iones en la matriz polímera.

- Por tanto, existe una necesidad cierta de un nuevo procedimiento de preparación de un material compuesto que comprenda una matriz, una dispersión de partículas inorgánicas intercambiadoras de iones, que pueda ser utilizado, por ejemplo, para la realización de membranas de intercambio de protones de una pila combustible, que permita,
35 entre otras cosas:

- obtener, en el material resultante, una distribución homogénea de las partículas en la matriz polímera y, por tanto, una homogeneidad en cuanto a las propiedades de intercambio de iones;

- obtener, en el material resultante, cuando se desee, proporciones considerables de partículas inorgánicas intercambiadoras de iones en la matriz polímera.

- La solicitud internacional WO 2011/157727 A2 describe un procedimiento para realizar una membrana conductora de protones para pilas combustibles, que comprende una matriz polímera y un material de carga que consiste en
45 partículas inorgánicas intercambiadoras de iones realizadas en la matriz polímera mediante el método sol-gel.

- El artículo de R. K. Nagarale et al. 2004 (MACROMOLECULES, vol. 37, páginas 10023-10030) describe una membrana electrolítica híbrida basada en un poli(alcohol vinílico) y partículas de sílice que comprenden grupos sulfónicos.

- 50 La solicitud internacional WO 2007/073500 A2 describe membranas híbridas que comprenden materiales de carga inorgánicos que comprenden grupos de intercambio de iones como fosfato de metal y una matriz polímera que comprende un polímero fluorado que tiene una cadena lateral sulfonada.

- La solicitud internacional WO 2011/121078 A1 describe un compuesto, que puede ser utilizado también como
55 membrana conductora de protones para pilas de combustible, obtenido mediante la hidrólisis y policondensación de un compuesto (M) que tiene grupos funcionales en una matriz que comprende un copolímero fluorado que tiene restos recurrentes procedentes de al menos un monómero (met)acrílico.

- 60 El artículo de Xiaokai Bian et al. 2011 (INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 50, páginas 12113-12123) describe membranas híbridas que comprenden materiales de carga de óxido de titanio y una matriz polímera fluorada que comprende un copolímero que comprende al menos dos tipos de restos repetitivos fluorados, de los que un tipo es portador de al menos un grupo colgante de anhídrido maleico.

Exposición de la invención

- 65 Para paliar los inconvenientes anteriormente mencionados, los inventores han desarrollado un procedimiento

innovador e inventivo de síntesis de un material compuesto cuyas propiedades de intercambio de iones le son conferidas de forma total o parcial por partículas inorgánicas.

Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende una matriz polímera fluorada y un material de carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones que comprende una etapa de síntesis *in situ* de dichas partículas la matriz polímera fluorada, comprendiendo dicha matriz al menos un primer copolímero que consiste en un copolímero que comprende al menos dos tipos de restos repetitivos fluorados, de los que un tipo es portador de al menos un grupo colgante de anhídrido maleico.

Procediendo de esta forma, se evitan los siguientes inconvenientes:

- los problemas de mezcla entre las partículas inorgánicas y el o los (co)polímeros constitutivos de la matriz polímera;

- los problemas de reparto homogéneo de estas partículas en el o los (co)polímeros;

- los problemas de anisotropía en cuanto a las propiedades de intercambio de iones que se presentan en los modos de realización de la técnica anterior, debido a los problemas de mezcla y reparto, particularmente cuando las partículas se organizan en macrodominios en la matriz polímera lo que no permite asegurar una trayectoria continua para el transporte protónico,

siendo resueltos estos problemas gracias a que las partículas son generadas *in situ* en la matriz debido a la presencia de un primer copolímero específico como se define con anterioridad, que desempeña la función de agente compatibilizante lo que permite que estas partículas se organicen en microdominios.

Más específicamente, el primer copolímero como se define con anterioridad contribuye a reducir la diferencia de energía de superficie entre las partículas inorgánicas constitutivas de la fase inorgánica muy hidrófila y la matriz polímera.

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

Mediante "etapa de síntesis *in situ*" se entiende una etapa de síntesis realizada en la misma matriz polímera, lo que significa en otros términos que las partículas inorgánicas no existen previamente fuera de la matriz polímera generalmente hidrófoba.

Por partículas inorgánicas intercambiadoras de iones se entienden partículas inorgánicas a cuyas superficies están unidas uno o varios grupos orgánicos de intercambio de iones.

Se puede tratar de partículas de óxido funcionalizadas por grupos de intercambio de iones, como partículas de sílice funcionalizadas por grupos de intercambio de iones.

Por resto repetitivo fluorado se entiende un resto repetitivo cuyos átomos de carbono son portadores de uno o varios átomos de flúor, lo que no excluye que estos átomos de carbono puedan contener otros átomos de flúor como, por ejemplo, átomos de hidrógeno.

Cualquiera que sea el modo de realización utilizado, la matriz puede estar constituida únicamente por dicho primer copolímero o puede comprender al menos otro (co)polímero distinto de dicho primer copolímero, perteneciendo este (co)polímero distinto, ventajosamente, al grupo de los (co)polímeros termofusibles y, más particularmente, (co)polímeros que presentan ventajosamente una temperatura de transición vítrea o una temperatura de fusión normalmente de 100 a 350 °C.

En particular, este (co)polímero distinto puede ser escogido entre (co)polímeros termoplásticos como (co)polímeros termoplásticos fluorados.

Se puede tratar en particular de (co)polímeros termoplásticos fluorados no intercambiadores de iones, como un (co)polímero que comprende al menos un tipo de restos repetitivos procedentes de un monómero fluorado, por ejemplo, politetrafluoroetilenos (conocidos por la abreviatura PTFE), poli(fluoruros de vinilideno) (conocidos por la abreviatura PVDF), copolímeros de etileno fluorado-propileno (conocidos por la abreviatura FEP), copolímeros de etileno y tetrafluoroetileno (conocidos por la abreviatura ETFE) o como un copolímero que comprende al menos dos tipos de restos repetitivos procedentes de monómeros fluorados, por ejemplo, un copolímero de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropeno (conocido por la abreviatura PVDF-HFP) y sus mezclas.

Se puede tratar igualmente de (co)polímeros termoplásticos fluorados intercambiadores de iones, como los (co)polímeros perfluorados sulfonados. Se precisa que mediante (co)polímeros perfluorados sulfonados se entiende (co)polímeros que comprenden una cadena principal lineal perfluorada y cadenas laterales portadoras de grupos ácido sulfónico. Estos (co)polímeros están disponibles en particular en el comercio bajo la marca registrada

NAFION® por la empresa Dupont de Nemours, o ACIPLEX-S® de la empresa Asahi Chemical o incluso Aquivion® de la empresa Solvay.

Los (co)polímeros fluorados, debido a la presencia de enlaces -C-F estables (con una energía de enlace de 485 kJ/mol) constituyen (co)polímeros que presentan excelentes propiedades y características, como antiadherencia, resistencia a la abrasión, resistencia a la corrosión, resistencia a los ataques químicos y a la temperatura.

Ventajosamente, el procedimiento de la invención se puede llevar a cabo con una matriz que comprende, además de dicho primer copolímero, un copolímero de tipo PVDF-HFP interesante para la estabilidad de su estructura fluorada y su bajo coste de producción.

La etapa de síntesis *in situ* de las partículas inorgánicas se puede realizar mediante el método sol-gel, es decir, que los precursores de dichas partículas se someten a una operación de hidrólisis-condensación en el mismo material.

Según una primera variante, la etapa de síntesis puede comprender las operaciones siguientes:

- una operación de puesta en contacto del primer copolímero y, en su caso, el o los (co)polímeros distintos constitutivos de la matriz polimérica con uno o varios precursores de las partículas inorgánicas, respondiendo dicho(s) precursor(es) a la fórmula (I) siguiente:



en la cual:

M es un elemento metálico o un elemento no metálico;

X es un grupo químico hidrolizable;

R es un grupo químico intercambiador de iones o un grupo precursor de un grupo químico intercambiador de iones;

y corresponde a la valencia del elemento M; y

n es un número entero de 0 a (y-1);

- una operación de hidrólisis-condensación de dicho(s) precursor(es) mediante la cual se obtienen partículas inorgánicas que resultan de la hidrólisis-condensación de dichos precursores;

- en el caso de que R sea un grupo precursor de un grupo químico intercambiador de iones, una operación de transformación del grupo precursor en un grupo químico intercambiador de iones o, en el caso de que n = 0, una operación de funcionalización de dichas partículas por grupos químicos intercambiadores de iones.

La operación de hidrólisis-condensación puede consistir en calentar la mezcla procedente de la etapa de puesta en contacto a una temperatura eficaz, por ejemplo, a una temperatura de 150 a 300 °C para generar dicha operación de hidrólisis-condensación, eventualmente en presencia de un catalizador.

La etapa de síntesis *in situ* realizada según la primera variante presenta las ventajas siguientes:

- una buena miscibilidad entre los precursores, el primer copolímero y, en su caso, el o los (co)polímeros distintos que entran en la constitución de la matriz, lo que permite, finalmente, si se desea, acceder a proporciones elevadas de partículas inorgánicas en la matriz;

- la ausencia de utilización de disolventes orgánicos, normalmente utilizados en los procedimientos de preparación de materiales compuestos de tipo de la invención, lo que permite evitar los problemas recurrentes de toxicidad y porosidad inherentes a la utilización de disolventes orgánicos.

Para evitar la utilización de un catalizador y los problemas que pueden ser generados por una mala dispersión de este catalizador durante la etapa de puesta en contacto se propone, según la invención, realizar la etapa de síntesis *in situ* de las partículas orgánicas según una segunda variante, en la que la etapa se realiza mediante el método sol-gel que comprende las operaciones siguientes:

- una operación de hidrólisis de uno o varios precursores de partículas inorgánicas de fórmula (I) siguiente:



en la cual:

M es un elemento metálico o un elemento no metálico;

X es un grupo químico hidrolizable;

5

R es un grupo químico intercambiador de iones o un grupo precursor de un grupo químico intercambiador de iones;

y corresponde a la valencia del elemento M; y

10 n es un número entero de 0 a (y-1);

- una operación de puesta en contacto del hidrolizado obtenido en la etapa anterior con un primer copolímero y, en su caso, el o los (co)polímeros distintos que entran en la constitución de la matriz como se define con anterioridad;

15 - una operación de calentamiento de la mezcla resultante a temperatura eficaz para generar una transformación del hidrolizado en partículas inorgánicas;

- en el caso de que R sea un grupo precursor de un grupo químico intercambiador de iones, una operación de transformación del grupo precursor en un grupo químico intercambiador de iones o, en el caso de que n = 0, una operación de funcionalización de dichas partículas por grupos químicos intercambiadores de iones.

20

La operación de hidrólisis anteriormente mencionada puede consistir en poner en contacto dichos precursores con una solución acuosa ácida que comprende eventualmente uno o varios disolventes alcohólicos.

25 Por tanto, a modo de ejemplo, se pueden poner en contacto dichos precursores con una cantidad de agua, de forma que se alcance una relación en moles entre las funciones hidrolizables de los precursores y el número de moles de agua comprendida generalmente entre 0,001 y 1.000, preferentemente entre 0,1 y 10.

30 La adición de agua puede conducir, en función de los precursores utilizados, a una descomposición de la mezcla de fases debido a un problema de miscibilidad entre el agua y los precursores. Por tanto, puede ser útil añadir un disolvente alcohólico en proporciones determinadas (por ejemplo, metanol, etanol o propanol) con el fin de mejorar la miscibilidad de los precursores en agua. Generalmente, el disolvente alcohólico puede ser añadido con respecto a una relación en peso con el agua hasta 100, estando comprendida en particular entre 0 y 1. Además, para activar la hidrólisis, puede ser ventajoso acidificar la solución, de forma que se obtenga una solución resultante que presente, ventajosamente, un pH inferior a 2. Esta acidificación se puede realizar mediante la adición a la solución de un ácido como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o un ácido orgánico como ácido metanosulfónico.

35

Una vez que se ha efectuado la operación de hidrólisis, el hidrolizado es añadido al primer copolímero y, en su caso, al o a los (co)polímeros distintos que entran en la constitución de la matriz, seguido de una operación de calentamiento a una temperatura eficaz para transformar el hidrolizado en partículas inorgánicas.

40

Esta temperatura puede ser fácilmente determinada por el experto en la técnica practicando ensayos a diferentes temperaturas hasta encontrar una temperatura a la que el hidrolizado dé lugar a partículas inorgánicas.

45 Cualquiera que sea la primera variante o la segunda variante, el elemento metálico M puede ser escogido entre el grupo constituido por metales de transición, metales lantánidos y metales de nominados de post-transición de las columnas IIIA y IVA de la Tabla Periódica de los elementos. En particular, el elemento metálico de transición puede ser escogido entre Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt). En particular, el elemento lantánido puede ser escogido entre La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb. En particular, el elemento metálico de post-transición puede ser escogido entre los elementos de la columna IIIA de la Tabla Periódica, como Al, Ga, In y Ti y los elementos de la columna IVA de la Tabla Periódica como Ge, Sn y Pb.

50

El elemento no metálico M puede ser escogido entre Si, Se o Te.

55 Ventajosamente, M puede ser un elemento escogido entre Si, Ti y Al, en particular Si.

El grupo X hidrolizable debe ser ventajosamente, un buen grupo de partida durante la operación de hidrólisis-condensación anteriormente mencionada.

60 Este grupo X puede ser, por ejemplo, un átomo de halógeno, un grupo acrilato, un grupo acetato, un grupo alcoholato de fórmula -OR', un grupo amino secundario o terciario en el R' representa un grupo alquilo que comprende, por ejemplo de 1 a 10 átomos de carbono, en particular, un grupo etilo.

65

Preferentemente, X es un grupo -OR' como se definió con anterioridad o un átomo de halógeno.

Cuando el grupo R es grupo químico intercambiador de iones, se puede tratar de un grupo químico intercambiador

de cationes (por ejemplo, intercambiador de protones) o un grupo químico intercambiador de aniones.

El grupo R puede ser un grupo de fórmula $-R^2-Z$, en la que R^2 es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono y eventualmente en el que uno o varios átomos de hidrógeno están sustituidos con un átomo de halógeno, como flúor o R^2 es un grupo hidrocarbonado cíclico y Z es un grupo químico intercambiador de iones.

En particular, cuando es un grupo intercambiador de cationes, el grupo R puede ser un grupo de fórmula $-R^2-Z^1$, en la cual:

- R^2 es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado que comprende, por ejemplo, de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono y en el que eventualmente uno o varios átomos de hidrógeno están sustituidos con un átomo de halógeno como flúor, o R^2 es un grupo hidrocarbonado cíclico como un grupo aromático o heterocíclico;

- Z^1 es un grupo $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, $-CO_2H$, eventualmente en forma de sales.

Debe precisarse que por sal se entiende normalmente un grupo $-SO_3X$, $-PO_3X_2$ o $-CO_2X$ en los que X representa un catión.

Como ejemplo, R^2 puede ser un grupo perfluoroalquileo, como un grupo $-CF_2-$.

Cuando es un grupo intercambiador de aniones, el grupo R puede ser un grupo de fórmula $-R^2-Z^2$ en la cual:

- R^2 es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado que comprende, por ejemplo, de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono y en el que eventualmente uno o varios átomos de hidrógeno están sustituidos con un átomo de halógeno como flúor, o R^2 es un grupo hidrocarbonado cíclico como un grupo aromático o heterocíclico;

- Z^2 es un grupo amino, eventualmente en forma de una sal (en cuyo caso se hablará de grupo amonio), un grupo fosfonio o un grupo sulfonio.

Debe precisarse que mediante grupo fosfonio se entiende normalmente un grupo que comprende un átomo de fósforo con carga positiva, pudiendo proceder este grupo de la reacción de un compuesto fosfina (como trifenilfosfina) con un halogenuro de alquilo o un alcohol bencílico.

Debe precisarse que por grupo sulfonio se entiende normalmente un grupo que comprende un átomo de azufre con carga positiva, pudiendo proceder este grupo de la reacción de un compuesto tioéster con halogenuro de alquilo.

Como ejemplo, R^2 puede ser un grupo perfluoroalquileo como un grupo $-CF_2-$.

Debe precisarse en lo que antecede que el grupo R pueda ser igualmente un grupo químico precursor de un grupo intercambiador de iones.

Mediante grupo químico precursor de un grupo intercambiador de iones se entiende normalmente un grupo adecuado para ser transformado mediante una reacción química apropiada en dicho grupo intercambiador de iones.

Este grupo R puede ser un grupo de fórmula $-R^2-Z^3$, en la cual:

- R^2 es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado que comprende, por ejemplo, de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono y en el que eventualmente uno o varios átomos de hidrógeno están sustituidos con un átomo de halógeno como flúor, o R^2 es un grupo hidrocarbonado cíclico, por ejemplo un grupo aromático o heterocíclico;

- Z^3 es un grupo precursor de un grupo Z^1 o de un grupo Z^2 como se menciona con anterioridad.

Cuando se utiliza un precursor de este tipo (a saber, un precursor que comprende un grupo precursor de un grupo intercambiador de iones), es necesario implicar una operación de transformación del grupo precursor en un grupo químico intercambiador de iones.

Por tanto, cuando el grupo Z^1 es un grupo $-SO_3H$, eventualmente en forma de sal, el grupo $-Z^3$ puede ser un grupo tiol $-SH$, que va a ser sometido a una operación de transformación que consiste en someterlo a una oxidación mediante agua oxigenada seguida de una acidificación mediante ácido sulfúrico concentrado.

Cuando el grupo Z^1 es un grupo $-CO_2H$, eventualmente en forma de sal, el grupo $-Z^3$ puede ser un grupo éster o un grupo cloruro de ácido susceptible de ser transformado en un grupo $-CO_2H$ eventualmente en forma de sal mediante

hidrólisis.

Los precursores anteriormente mencionados pueden ser ventajosamente alcoxisilanos o halogenosilanos (en cuyo caso M es Si y X es un grupo -OR' o un átomo de halógeno) que comprende al menos un grupo R como se definió con anterioridad.

Los precursores que responden a esta característica pueden ser por tanto precursores que responden a la fórmula (II) siguiente:



en la cual:

- R' es como se define con anterioridad;

- R corresponde a la fórmula $-R^2-Z^3$, siendo R^2 un grupo alquileo, lineal o ramificado que comprende, por ejemplo, de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono y en el que eventualmente uno o varios átomos de hidrógeno están sustituidos con un átomo de halógeno como flúor, y Z^3 es un grupo precursor de un grupo Z^1 o de un grupo Z^2 como se mencionó con anterioridad;

- n es un número entero de 1 a 3.

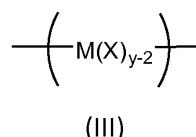
Por ejemplo, Z^3 puede ser un grupo tiol

Se puede citar, como ejemplo, el mercaptopropiltriatoxisilano de fórmula $HS-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$.

Cuando para los precursores anteriormente mencionados n es igual a 0, es necesario, al final del procedimiento, realizar una operación de funcionalización de dichas partículas mediante la introducción en dichas partículas de grupos químicos intercambiadores de iones.

Las reacciones apropiadas de funcionalización se escogerán por el experto en la técnica en función del material obtenido y deseado. Se puede tratar, por ejemplo, de reacciones de sustitución en los núcleos aromáticos, de adición sobre los enlaces insaturados, de oxidación de los grupos oxidables, y el resultado de estas reacciones tiene como consecuencia el injertado mediante covalencia a las partículas de los grupos intercambiadores de iones.

Los precursores anteriormente mencionados, cualquiera que sea la variante utilizada y, en particular, para la segunda variante, pueden ser utilizados en combinación con un precondensado que comprende unidades repetitivas de fórmula (III) siguiente:



en la cual:

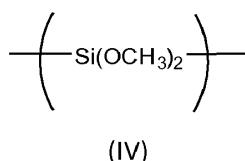
- M es un elemento metálico o no metálico como se define con anterioridad;

- X es un grupo como se define con anterioridad;

- y corresponde a la valencia del elemento metálico o no metálico.

En particular, X puede corresponder a un grupo -OR' en que R' es como se definió con anterioridad.

Como ejemplo, se puede tratar por tanto de un precondensado de dimetoxisilano que comprende restos repetitivos de fórmula (IV) siguiente:



Los precondensados pueden permitir asegurar la estructuración de las partículas inorgánicas, por ejemplo,

aumentando su cohesión.

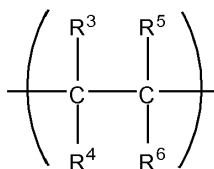
Las proporciones en peso entre los precursores anteriormente mencionados y los precondensados estarán adaptadas de forma que se obtenga el mejor compromiso entre estructuración y funcionalización.

Como ejemplo, la relación en peso (precursor/precondensado) puede estar comprendida entre 0,01 y 50 y, más generalmente, entre 0,1 y 20.

Cualquiera que sea el modo de realización previsto, la relación en peso de los precursores anteriormente mencionados (eventualmente en combinación con al menos un precondensado como se define con anterioridad) con respecto al (o a los) (co)polímero(s) constitutivo(s) de la matriz puede ser hasta 80%, preferentemente de 5 a 50%.

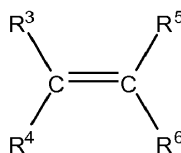
El primer copolímero, utilizado como un agente compatibilizante, consiste en copolímero que comprende al menos dos tipos de restos repetitivos fluorados, de los que un tipo es portador de al menos un grupo colgante de anhídrido maleico.

De forma más específica, el primer copolímero puede consistir en un copolímero que comprende, además del resto repetitivo fluorado portador de un grupo colgante de anhídrido maleico, un resto repetitivo que responde a la fórmula (V) siguiente:



(V)

en la que R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxi, con la condición de que uno al menos de los grupos R^3 a R^6 representa un átomo de flúor, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxi, en cuyo caso el monómero fluorado etilénico que permite la obtención de este resto repetitivo es un monómero de fórmula (VI) siguiente:



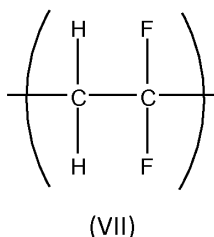
(VI)

siendo R^3 a R^6 como se definieron con anterioridad.

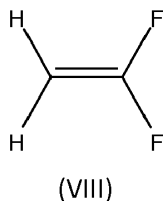
Mediante grupo perfluoroalquilo se entiende, normalmente, en lo que antecede y en lo que sigue, un grupo alquilo en el que todos los átomos de hidrógeno están sustituidos con átomos de flúor, respondiendo este grupo a la fórmula $-C_nF_{2n+1}$, correspondiendo n al número de átomos de carbono, pudiendo ser este número de 1 a 5, pudiendo ser este grupo un grupo de fórmula $-CF_3$.

Mediante grupo perfluoroalcoxi se entiende, normalmente, en lo que antecede y en lo que sigue, un grupo -O-alquilo en el que todos los átomos de hidrógeno están sustituidos con átomos de flúor, respondiendo este grupo la fórmula $-O-C_nF_{2n+1}$, correspondiendo n al número de átomos de carbono, pudiendo ser este número de 1 a 5, pudiendo ser este grupo un grupo de fórmula $-OCF_3$.

Por tanto, un resto repetitivo particular que se ajusta a la definición general de los restos repetitivos de fórmula (V) puede corresponder a un resto repetitivo de fórmula (VII) siguiente:



mientras que el monómero, del que procede este resto repetitivo, responde a la fórmula (VIII) siguiente:

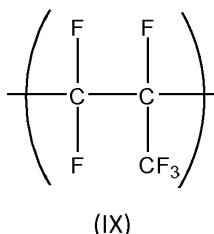


siendo conocido este monómero con el nombre de fluoruro de vinileno.

Otros restos repetitivos particulares que se ajustan a la definición general de los restos repetitivos de fórmula (V) pueden corresponder a los restos particulares siguiente:

- un resto repetitivo para el que R^3 , R^4 y R^6 son átomos de flúor y R^5 es un átomo de cloro o de bromo, en cuyo caso el monómero, del que procede este resto repetitivo, es clorotrifluoroetileno (conocido con la abreviatura CTF) o bromotrifluoroetileno;

- un resto repetitivo para el que R^3 , R^4 y R^5 son átomos de flúor y R^6 es un grupo $-\text{CF}_3$, en que el resto repetitivo responde por tanto a la fórmula (IX) siguiente:



- un resto repetitivo para el que R^3 , R^4 y R^5 son átomos de flúor y R^6 es un átomo de hidrógeno, en cuyo caso el monómero, del que procede este resto repetitivo, es trifluoroetileno (conocido con la abreviatura TrFE);

- un resto repetitivo para el que R^3 a R^6 son átomos de flúor, en cuyo caso el monómero, del que procede este resto repetitivo, es tetrafluoroetileno (conocido con la abreviatura TFE);

- un resto repetitivo para el que R^3 a R^5 son átomos de flúor y R^6 es un grupo $-\text{OCF}_3$;

- un resto repetitivo para el que R^3 a R^5 son átomos de hidrógeno y R^6 es un átomo de flúor;

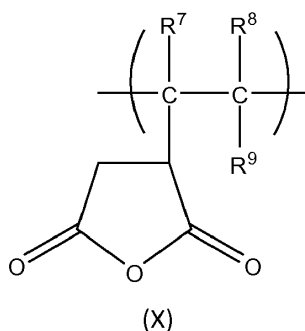
- un resto repetitivo para el que R^3 a R^5 son átomos de hidrógeno y R^6 es un grupo $-\text{CF}_3$;

- un resto repetitivo para el que R^3 y R^5 son átomos de flúor y R^4 y R^6 son átomos de cloro;

- un resto repetitivo para el que R^3 y R^4 son átomos de flúor, R^5 es un átomo de hidrógeno y R^6 es un átomo de bromo.

De forma particular, el primer copolímero puede consistir en un copolímero que comprende, además de un resto repetitivo fluorado que comprende un grupo colgante de anhídrido maleico, un primer tipo de resto repetitivo de fórmula (VII) anteriormente mencionada y un segundo tipo de resto repetitivo de fórmula (IX) anteriormente mencionada.

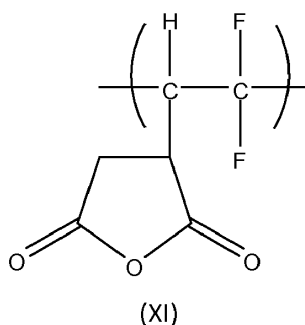
En lo que se refiere al resto repetitivo fluorado que comprende un grupo colgante de anhídrido maleico, este puede responder a la fórmula (X) siguiente:



en la cual:

- 5 - R⁷ a R⁹ representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo perfluoroalquilo.

Por tanto, un resto repetitivo particular que se ajusta a la definición general de los restos repetitivos de fórmula (X) puede corresponder a un resto repetitivo de fórmula (XI) siguiente:



- 15 Un primer copolímero específico de acuerdo con la definición de la invención es un copolímero que comprende un primer tipo de resto repetitivo de fórmula (VII) anteriormente mencionada, un segundo tipo de resto repetitivo de fórmula (IX) anteriormente y un tercer tipo de resto repetitivo de fórmula (VI) anteriormente mencionada. Más específicamente, este copolímero puede comprender, ventajosamente, un contenido en peso de resto de fórmula (IX) anteriormente mencionada de 3 a 35% en peso, preferentemente de 3 a 18% en peso con respecto al peso total del copolímero.

- 20 Ventajosamente, según la invención, el primer copolímero puede comprender uno o varios restos repetitivos (por ejemplo, los de fórmulas (VII) y (IX) anteriormente mencionadas), de fórmula(s) idéntica(s) a la(s) de los restos repetitivos, en su caso, del o de los (co)polímeros distintos que entran en la constitución de la matriz polímera fluorada.

- 25 Más específicamente, cuando la matriz polímera fluorada comprende, además del primer copolímero, un copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropeno, el primer copolímero comprende, ventajosamente, además del resto repetitivo fluorado que comprende un grupo colgante de anhídrido maleico, un resto repetitivo de fórmula (VII) anteriormente mencionada y un resto repetitivo de fórmula (IX) anteriormente mencionada.

- 30 Dicho de otro modo, el primer copolímero puede ser de la misma naturaleza el o los (co)polímeros distintos que entran en la constitución de la matriz, excepto en el caso de que una fracción controlada de los restos repetitivos sea modificada mediante la introducción de un grupo colgante de anhídrido maleico, lo que permite asegurar una buena compatibilidad entre las fases hidrófobas constitutivas de la matriz polímera fluorada y la fase hidrófila constitutiva de la parte inorgánica del material compuesto. La utilización de este primer copolímero permite evitar los problemas de
35 homogeneización que se podrían presentar con los agentes compatibilizantes, que serían de naturaleza muy diferente a la de la matriz.

En la matriz, el primer copolímero puede estar comprendido en un contenido de 0,5 a 100% en peso, preferentemente de 2 a 8% en peso con respecto al peso de la matriz polímera.

- 40 El primer copolímero puede ser preparado previamente mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- una etapa de irradiación de un copolímero de base (por ejemplo, PVDF o PVDF-HFP), por ejemplo, por medio de

una radiación y en presencia de anhídrido maleico insaturado;

- una etapa de calentamiento, por ejemplo, en estufa, durante un periodo y a una temperatura apropiados (por ejemplo, 120 °C durante 12 horas) para obtener el injertado del anhídrido maleico mediante reacción de radicales entre los centros radicalarios creados a nivel del copolímero de base; y

- eventualmente, una etapa de eliminación de los compuestos no unidos al copolímero así formado.

La etapa de irradiación puede consistir en aplicar dosis que permitan controlar el grado de injertado del anhídrido maleico, por ejemplo, aplicando una dosis de 10 a 50 kGy.

La etapa de eliminación puede consistir en aplicar un vacío dinámico durante un periodo apropiado (por ejemplo, un periodo que puede ser hasta 72 horas) para eliminar dichos compuestos no unidos al copolímero, particularmente, cuando volátiles.

Ventajosamente, el copolímero de base (por ejemplo, PVDF o PVDF-HFP) puede ser modificado de manera que comprenda una proporción en peso de resto repetitivo de fórmula (XI) de 0,01 a 2% con respecto al peso total de restos repetitivos de fórmula (VII) y (XI).

La etapa de síntesis *in situ* de las partículas se puede realizar, ventajosamente, mediante extrusión del o de los (co)polímeros destinados a constituir la matriz (a saber, el primer copolímero y, eventualmente, el o los (co)polímeros distintos) y los precursores anteriormente mencionados (para la primera variante) o el hidrolizado (para la segunda variante) y, eventualmente, para estas dos variantes, en presencia de un precondensado como se define con anterioridad, lo que significa que la operación de puesta en contacto y la operación de calentamiento (según la primera variante y la segunda variante) tienen lugar en una extrusora, pudiendo ser realizadas las otras operaciones fuera de la extrusora.

Por tanto, en esta situación, el o los (co)polímeros constitutivos de la matriz y los precursores anteriormente mencionados (para la primera variante) o el hidrolizado (para la segunda variante) eventualmente, para estas dos variantes, en presencia de un precondensado, son introducidos preferentemente de forma simultánea mediante al menos una entrada de una extrusora, en la que son íntimamente mezclados (lo que constituye la etapa de puesta en contacto anteriormente mencionada). El o los (co)polímeros pueden ser introducidos en forma de polvos, de virutas o de gránulos, siendo esta última la forma preferida por razones de facilidad de manipulación y aprovisionamiento. La mezcla así constituida se desplaza seguidamente en la extrusora hasta alcanzar la extremidad de la misma.

La formación de las partículas inorgánicas a través de los precursores o el hidrolizado se realiza durante la estancia de la mezcla en la extrusora mediante calentamiento según un perfil de temperatura particular, de forma que se provoquen las reacciones de hidrólisis-condensación características, particularmente del procedimiento sol-gel. Por tanto, se puede hablar de extrusión reactiva.

Las condiciones operatorias de la extrusión, como el perfil del husillo, el tiempo de residencia de la mezcla, la velocidad de rotación del husillo, serán fijadas por el experto en la técnica en función de la morfología deseada del material y de la dispersión buscada de las partículas inorgánicas en la matriz polímera.

Como ejemplo, la extrusión se puede realizar ventajosamente con las condiciones operatorias siguientes:

- un perfil de husillo de tipo doble husillo interpenetrado de forma corrotatoria;

- un tiempo de residencia de la mezcla anteriormente mencionada comprendido entre 0,1 minuto y 120 minutos, preferentemente de 2 a 30 minutos;

- una velocidad de rotación del husillo comprendida entre 5 y 1.000 revoluciones/minuto, preferentemente entre 50 y 200 revoluciones/minuto;

- una temperatura de la mezcla de 150 a 350 °C, preferentemente de 180 a 250 °C.

La extrusora puede estar equipada con una boquilla lisa, que permita la obtención de películas que puedan presentar un grosor de 5 a 500 µm o incluso una boquilla denominada "boquilla anular" que permita la obtención de anillos o eventualmente gránulos, si los anillos están destinados a ser cortados.

Como ejemplo, un procedimiento particular de la invención consiste en un procedimiento de síntesis de un material compuesto que comprende una matriz polímera y un material de carga que consiste en partículas de óxido, como sílice, que comprende grupos intercambiadores de iones de fórmula $-R^2-Z^1$ como se define con anterioridad, que comprende las operaciones siguientes:

- una operación de puesta en contacto, en una extrusora, del primer copolímero (por ejemplo, un copolímero que

comprende un primer resto repetitivo de fórmula (VII), un segundo resto repetitivo de fórmula (IX) y un tercer resto repetitivo de fórmula (XI) y, en su caso, el o los (co)polímeros distintos que entran en la constitución de la matriz polímera, con uno o varios precursores de partículas inorgánicas anteriormente mencionados, respondiendo dicho(s) precursor(es) a la fórmula (I) siguiente:



en la cual:

M es un elemento metálico o un elemento no metálico;

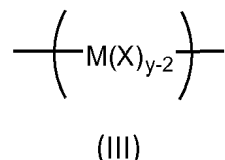
X es un grupo químico hidrolizable;

R es un grupo químico de fórmula $-R^2-Z^3$ como se define con anterioridad;

y corresponde a la valencia del grupo M; y

n es un número entero de 0 a (y-1);

siendo utilizado dicho(s) precursor(es) en asociación con un precondensado de fórmula (III) siguiente:



siendo M, X e y como se definen con anterioridad;

- una operación de hidrólisis-condensación en la extrusora, de dicho(s) precursor(es) en asociación con dicho precondensado, mediante lo cual se obtienen partículas inorgánicas que resultan de la hidrólisis-condensación de dichos precursores y de dicho precondensado;

- una operación de transformación del grupo Z^3 anteriormente mencionado en un grupo químico intercambiador de iones Z^1 .

Por ejemplo, el precursor puede ser un precursor de fórmula (II) siguiente:



en la cual:

- R' es como se definió con anterioridad;

- R corresponde a la fórmula $-R^2-Z^3$, siendo R^2 un grupo alquileo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono y en el que eventualmente uno o varios átomos de hidrógeno están sustituidos con un átomo de halógeno, como flúor, y siendo Z^3 un grupo precursor de un grupo Z^1 o de un grupo Z^2 como se mencionó con anterioridad;

- n es un número entero de 1 a 3.

Un precursor que responde a esta definición proporcionada con anterioridad puede ser el mercaptopropiltrietoxisilano de fórmula $HS-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ y el precondensado puede ser un precondensado para el que M es Si y X es un grupo $-OR'$, siendo R' como se definió con anterioridad, como un precondensado de tipo politetrametoxisilano.

El (co)polímero distinto puede ser un copolímero de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropeno.

Como ejemplo, un procedimiento particular de la invención consiste en un procedimiento de síntesis de un material compuesto que comprende una matriz polímera y un material de carga que consiste en partículas de óxido, como sílice, que comprende grupos intercambiadores de iones de fórmula $-R^2-Z^1$ como se definió con anterioridad, que comprende las operaciones siguientes:

- una operación de hidrólisis de uno o varios precursores de partículas inorgánicas de fórmula (I) siguiente:



M es un elemento metálico o un elemento no metálico;

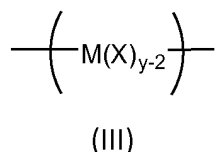
5 X es un grupo químico hidrolizable;

R es un grupo de fórmula $-R^2-Z^3$ como se definió con anterioridad;

y corresponde a la valencia del grupo M; y

10 n es un número entero de 0 a (y-1);

siendo utilizado dicho(s) precursor(es) en asociación con un precondensado de fórmula (III) siguiente:



15 siendo M, X e y como se definieron con anterioridad;

20 - una operación de puesta en contacto, en una extrusora, del hidrolizado obtenido en la etapa anterior con el primer copolímero (por ejemplo, un copolímero que comprende un primer resto repetitivo de fórmula (VII), un segundo resto repetitivo de fórmula (IX) y un tercer resto repetitivo de fórmula (XI)) y, en su caso, el o los (co)polímeros distintos que entran en la constitución de la matriz polímera;

25 - una operación de calentamiento de la mezcla resultante a una temperatura eficaz para generar una transformación del hidrolizado en partículas inorgánicas;

- una operación de transformación del grupo Z^3 anteriormente mencionado en un grupo químico intercambiador de iones Z^1 .

30 Por ejemplo, el precursor puede ser un precursor de fórmula (II) siguiente:



en la cual:

35 - R' es como se definió con anterioridad;

40 - R corresponde a la fórmula $-R^2-Z^3$, siendo R^2 un grupo alquileo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono y, eventualmente, en el que uno o varios átomos de hidrógeno están sustituidos con un átomo de halógeno, como flúor, y siendo Z^3 un grupo precursor de un grupo Z^1 o de un grupo Z^2 como se mencionó con anterioridad;

- n es un número entero de 1 a 3.

45 Un precursor que responde a esta definición proporcionada con anterioridad puede ser mercaptopropiltrietoxisilano de fórmula $HS-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ y el precondensado es un precondensado para el que M es Si y X es un grupo de fórmula $-OR'$, siendo R' como se definió con anterioridad, como un precondensado de tipo politetrametoxisilano.

El (co)polímero distinto puede ser un copolímero de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropeno.

50 Los materiales obtenidos según la invención se pueden presentar en diferentes formas, como películas, anillos o granulados.

Estos materiales, por las características del procedimiento, pueden presentar las ventajas siguientes:

55 - si se desea, una elevada proporción de partículas inorgánicas intercambiadoras de iones en la matriz polímera (por ejemplo, una proporción que puede ser superior a 40% en peso) que permite alcanzar así excelentes propiedades intercambiadoras de iones que ya no dependen de la elección del o de los polímeros;

- un material homogéneo en cuanto a la distribución de dichas partículas en el material y por tanto unas propiedades intercambiadoras de iones homogéneas en este material;

- 5 - un material cuyas propiedades mecánicas de la matriz se ven poco o nada aminoradas por la presencia de las partículas inorgánicas, lo que se puede explicar, sin vinculaciones teóricas, porque las partículas no se organizan en dominios percolados debido a que se realizan *in situ* en la misma matriz.

Estos materiales pueden ser definidos, según la invención, como materiales compuestos que comprenden una matriz polímera fluorada, como se define con anterioridad, y un material de carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones.

Las características relativas a la matriz polímera y las partículas inorgánicas intercambiadoras de iones mencionadas en el objeto del procedimiento pueden ser repetidas en consideración de los materiales como tales.

- 15 De forma más específica, un material según la invención puede ser un material el cual:

- la matriz polímera es una matriz que comprende un primer copolímero que comprende, a parte del resto repetitivo que comprende un colgante de anhídrido maleico, un resto repetitivo de fórmula (V) anteriormente mencionada y un resto repetitivo de fórmula (IX) anteriormente mencionada y que comprende un copolímero de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropeno; y

- partículas de sílice funcionalizadas mediante grupos conductores de protones de fórmula $-(CH_2)_3-SO_3H$.

- 25 El procedimiento de la invención así como los materiales de la invención pueden ser aplicados a amplios campos de aplicaciones, siempre que estos campos impliquen la utilización de materiales intercambiadores de iones.

Por tanto, el procedimiento de la invención y los materiales de la invención pueden ser aplicados, por ejemplo, a los campos siguientes:

- 30 el campo de la electrónica como:

- pilas de combustible, por ejemplo, pilas de combustible que funcionan con H_2 /aire o H_2/O_2 (conocidas con la abreviatura PEMFC para "Proton Exchange Membrane Fuel Cell") o que funcionan con metanol/aire (conocidas con la abreviatura DMFC para "Direct Methanol Fuel Cell"), pudiendo entrar dichos materiales concebidos mediante este procedimiento en la constitución de membranas intercambiadoras de protones;

- baterías de litio, pudiendo entrar dichos materiales concebidos por el procedimiento en la constitución de los electrolitos;

- 40 el campo de la purificación, como el tratamiento de residuos;

el campo del electrocromismo.

Por tanto, los materiales de la invención que resultan de este procedimiento pueden ser destinados a formar parte de la constitución de membranas electrolíticas de pilas de combustible, destinadas a ser insertadas en un dispositivo de pila de combustible en un montaje de electrodo-membrana-electrodo.

Estas membranas se presentan ventajosamente en forma de películas delgadas que tienen, por ejemplo, un grosor de 20 a 200 micrómetros.

Para preparar este montaje, la membrana puede ser colocada dos electrodos, por ejemplo, en tela o en papel de carbono impregnado con un catalizador. El montaje formado por la membrana dispuesta entre los dos electrodos es seguidamente comprimido a una temperatura adecuada con el fin de obtener una buena adhesión electrodo-membrana.

El montaje electrodo-membrana-electrodo se coloca seguidamente entre dos placas que aseguren la conducción eléctrica y la eliminación de reactivos en los electrodos. Estas placas se denominan habitualmente mediante la expresión de placas bipolares.

- 60 La invención se describe seguidamente haciendo referencia a los ejemplos siguientes, proporcionados con carácter ilustrativo y no limitativo.

Breve descripción de los dibujos

- 65 Las figuras 1 a 3 representan fotografías tomadas mediante microscopio electrónico de tres ejemplos de materiales preparados según un modo de realización de la invención expuesto en el ejemplo 1.

La figura 4 representa una fotografía tomada mediante microscopio electrónico de un material que no es según la invención, cuya preparación se expone en el ejemplo 1.

- 5 Las figuras 5 a 7 representan fotografías tomadas mediante microscopio electrónico de tres ejemplos de materiales preparados según un modo operatorio expuesto en el ejemplo 2.

Exposición detallada de modos realización particulares

10 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de diferentes materiales según la invención que comprende, antes de la introducción en la extrusora, una etapa de prehidrólisis de los precursores, cuyos modos de preparación se mencionan en los ejemplos anteriores.

- 15 El protocolo operatorio general de esta etapa de prehidrólisis es el siguiente:

Se añaden x g de etanol seguido de y g de una solución de ácido clorhídrico 10^2 N consecutivamente a una mezcla anterior de A g de mercaptopropiltrietoxisilano $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3]$ y B g de un precondensado de dimetoxisilano, cuyo resto repetitivo es $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-\text{O}-$.

Después de un tiempo de reacción de 2 horas a temperatura ambiente, la mezcla de precursores se utiliza (denominada en lo que sigue hidrolizado) para la etapa de extrusión.

- 25 Las condiciones operatorias de la etapa de prehidrólisis para los diferentes ensayos practicados se recogen en la tabla siguiente (en la que $x = y$).

Ensayo	A (en g)	B (en g)	x e y (en g)
1	4,73	5,27	1,43
2a, 2b	9,52	1,61	1,35
3	10,31	3,67	1,34

- 30 Los diferentes hidrolizados obtenidos en estos ensayos se utilizan seguidamente para formar, según el procedimiento de la invención, materiales compuestos que comprenden partículas inorgánicas funcionalizadas y compatibilizadas con la matriz.

El protocolo operatorio es el siguiente:

- 35 En una microextrusora provista de DSM dotada dos husillos cónicos y una boquilla lisa, se incorporan progresivamente 11,4 g de un copolímero PVDF-HFP, 0,6 g del primer copolímero que consiste en un copolímero de restos repetitivos de fórmulas (VII), (IX) y (XI) anteriormente mencionadas (siendo denominado este copolímero en lo que sigue PVDF-HFP-ADX, que resulta de la transformación de un copolímero PVDF-HFP con anhídrido maleico al 0,1% en peso) así como los hidrolizados anteriormente preparados, cuyas características en términos de ingredientes figuran en la tabla anterior.

La mezcla se realiza a 200 °C con una velocidad del husillo de 100 revoluciones/minuto hasta la estabilización del par. El material se extrae seguidamente a la salida por medio de un microcalandrador provisto igualmente de DSM. Finalmente, se recupera una película de material híbrido con un grosor comprendido entre 200 y 300 µm.

- 45 El copolímero PVDF-HFP-ADX utilizado en lo que antecede puede ser preparado según el protocolo siguiente.

Se prepara una mezcla de Kynar Flex PVDF 2750 y anhídrido maleico al 2% en peso. Esta mezcla se prepara utilizando una extrusora de dos husillos a 230 °C y 150 revoluciones/minuto a un caudal de 10 kg/h. Después de la etapa de extrusión, queda un 1,8% de anhídrido maleico en el producto, perdiéndose el resto durante la etapa de extrusión. El producto así preparado se introduce en bolsas herméticas de aluminio. Estas bolsas se irradian seguidamente con 3 Mrad. Se determina un grado de injertado de 20% a 30%, siendo comprobado este grado después de una etapa de solubilización-precipitación. El producto se coloca seguidamente bajo vacío durante una noche a 130 °C para evacuar el anhídrido maleico residual y el ácido fluorhídrico liberado durante la irradiación.

55 La tabla siguiente recoge las diferentes proporciones (en % en peso con respecto al peso total de la mezcla) de mezcla de mercaptopropiltrietilsilano (denominado en lo sucesivo este compuesto -SH), dimetoxisilano (denominado en lo sucesivo precondensado) y copolímero PVDF-HFP-ADX utilizados para los diferentes ensayos.

Ensayo	PVDF-HFP		Compuesto -SH		Precondensado		PVDF-HDF-ADX	
	m (g)	% m	m (g)	% m	m (g)	% m	m (g)	% m
1	11,4	51,82	4,73	21,50	5,27	23,95	0,6	2,73
2a	11,4	49,29	9,52	41,16	1,61	6,96	0,6	2,59
2b	11,4	50,60	9,52	42,25	1,61	7,15	0	0
3	11,4	43,88	10,31	39,68	3,67	14,13	0,6	2,31

La tabla anterior recoge las características del material en términos de porcentajes en peso de función -SH, partículas inorgánicas funcionales como las mencionadas con anterioridad y partículas de sílice no funcionalizadas.

Ensayo	PVDF-HFP + PVDF-HFP-ADX salvo para el ensayo 2b que no comprende PVDF-HFP-ADX	Función -SH		Partículas inorgánicas no funcionalizadas		Partículas inorgánicas funcionalizadas	
		Peso (en g)	% en peso	Peso (en g)	% en peso	Peso (en g)	% en peso
1	12	2,52	14,40	4,01	22,91	5,50	31,42
2a	12	5,07	28,20	2,99	16,61	5,98	33,26
3	12	5,49	28,07	4,32	22,09	7,57	38,67
2b	11,4	5,07	29,17	2,99	17,20	5,98	34,41

El peso de función SH corresponde al peso de $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiO}_{3/2}$ creado después de la reacción de hidrólisis-condensación del mercaptopropiltriethoxisilano, es decir, correspondiente a $(A \times 127/238,42)$, correspondiendo A al peso de mercaptopropiltriethoxisilano anteriormente mencionado, 127 corresponde al peso molecular de $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiO}_{3/2}$ y 238,42 corresponde al peso molecular de mercaptopropiltriethoxisilano.

El porcentaje en peso en función de -SH es un porcentaje en peso de SH con respecto al peso total del material final.

Este porcentaje en peso, tras la consideración de las reacciones de hidrólisis-condensación, se evalúa mediante la fórmula siguiente:

$$\% = (A \times 127/238,42) / [(A \times 127/238,42) + (B \times 60/106,2) + C + D] \times 100$$

en la cual:

- A, B, C y D corresponden respectivamente a los pesos de mercaptopropiltriethoxisilano (peso molecular de 238,42), precondensado de dimetoxisilano (peso molecular de 106,2), PVDF-HFP y PVDF-HFP-ADX, y

- 60 corresponde al peso molecular de SiO_2 procedente de la hidrólisis-condensación del precondensado.

El peso y el porcentaje en peso de partículas inorgánicas funcionales se determinan de la manera siguiente.

$$\text{Peso} = (A \times 127/238,42) + (B \times 60/106,2)$$

$$\% = [(A \times 127/238,42) + (B \times 60/106,2)] / [(A \times 127/238,42) + (B \times 60/106,2) + C + D] \times 100$$

El peso y el porcentaje en peso de partículas inorgánicas no funcionales se determinan de la forma siguiente.

$$\text{Peso} = (A \times 52/238,42) + (B \times 60/106,2)$$

$$\% = [(A \times 52/238,42) + (B \times 60/106,2)] / [(A \times 127/238,42) + (B \times 60/106,2) + C + D] \times 100$$

correspondiendo 52 al peso molecular de $\text{SiO}_{3/2}$ procedente de las reacciones de hidrólisis-condensación del compuesto de mercaptopropiltriethoxisilano.

El comportamiento y las propiedades finales de los materiales híbridos obtenidos dependen grandemente de la morfología y, por tanto, del tamaño de los materiales de carga así como de sus dispersiones en la matriz polimérica. El copolímero PVDF-HFP-ADX se utiliza a un 5% en peso con respecto al PVDF-HFP. Las figuras 1 a 4 adjuntas en

anejo ilustran fotografías de materiales obtenidos respectivamente en los ensayos 1, 2a, 2b y 3, siendo la última figura (la figura 4) una fotografía del material obtenido sin copolímero PVDF-HFP-ADX (ensayo 2b).

En referencia a las figuras 1 a 3, resulta claramente que las partículas inorgánicas que forman la fase inorgánica funcional se organizan en microdominios. En cuanto a la figura 4, parece que estas partículas se organizan en macrodominios.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de materiales según la invención de acuerdo con bases operatorias similares a las del ejemplo 1, con la excepción de que la matriz polímera está constituida exclusivamente por un copolímero PVDF-HFP-ADX preparado mediante transformación de un copolímero PVDF-HFP con una proporción en peso determinada de anhídrido maleico. Se concibieron tres ensayos respectivos con un copolímero PVDF-HFP-ADX preparado con 0,15% en peso de anhídrido maleico (ensayo 4), un copolímero PVDF-HFP-ADX preparado con 0,24% en peso de anhídrido maleico (ensayo 5) y un copolímero PVDF-HFP-ADX preparado con 0,75% en peso de anhídrido maleico (ensayo 6).

Las condiciones operatorias de la etapa de prehidrólisis para los diferentes ensayos practicados se recogen en la tabla siguiente (en la que $x = y$).

Ensayo	A (en g)	B (en g)	x e y (en g)
4	9,52	1,61	1,35
5	9,52	1,61	1,35
6	9,52	1,61	1,35

Los diferentes hidrolizados obtenidos en estos ensayos se utilizan seguidamente para formar, según el procedimiento de la invención, materiales compuestos que comprenden partículas inorgánicas funcionalizadas y compatibilizadas con la matriz.

La tabla siguiente recoge las diferentes proporciones (en % en peso con respecto al peso total de la mezcla) de mercaptopropiltietilsilano (denominado en lo sucesivo Compuesto -SH), dimetoxisilano (denominado en lo sucesivo Precondensado) y copolímero PVDF-HFP-ADX utilizados para los diferentes ensayos.

Ensayo	PVDF-HFP-ADX		Compuesto -SH		Precondensado	
	m (g)	% m	m (g)	% m	m (g)	% m
4	12	51,88	9,52	41,16	1,61	6,96
5	12	51,88	9,52	41,16	1,61	6,96
6	12	51,82	9,52	41,6	1,61	6,96

La tabla siguiente recoge las características del material en términos de porcentajes en peso de función -SH, de partículas inorgánicas funcionales como las mencionadas con anterioridad y partículas de sílice no funcionales.

Ensayo	Función -SH		Partículas inorgánicas no funcionalizadas		Partículas inorgánicas funcionalizadas	
	m (en g)	% m	m (en g)	% m	m (en g)	% m
4	5,07	28,20	2,99	16,61	5,98	33,26
5	5,07	28,20	2,99	16,61	5,98	33,26
6	5,07	28,20	2,99	16,61	5,98	33,26

Las figuras 5 a 7 adjuntas en anejo ilustran fotografías de materiales obtenidos, respectivamente, en los ensayos 4 a 6, en las que se aprecia claramente que las partículas inorgánicas que forman la fase inorgánica funcional se organizan en forma de microdominio, siendo la morfología más fina cuanto más elevadas sean las proporciones de anhídrido maleico.

Ejemplo 3

Para ensayar la posibilidad de aplicar los materiales obtenidos según el procedimiento de la invención como membrana de pila combustible, se procedió a la transformación química de las funciones -SH en $-\text{SO}_3\text{H}$ con

materiales de los ensayos 4 a 6 anteriormente mencionados.

Para hacer esto, se tratan estos materiales por inmersión de una solución oxidante de agua oxigenada H_2O_2 al 50% en peso durante 7 días a temperatura ambiente.

5 Después de 7 días de agitación, se aclaran los materiales tres veces con agua de nueva aportación y seguidamente se procede a un cuarto aclarado durante 24 horas, con el fin de suprimir el resto de agua oxigenada y todas las formas de impurezas.

10 Se determina seguidamente el número de sitios conductores protónicos, llamado también capacidad de intercambio iónico (conocida con la abreviatura CEI) por dosificación directa ácido-básico. Para hacer esto, se sumergen los materiales en una solución NaCl 2 M durante 24 horas para un intercambio total de los protones procedentes de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$. Los materiales así obtenidos se secan seguidamente bajo vacío durante 24 horas a 60°C antes de determinar el peso en seco (denominado M_{sec}).

15 Los protones liberados de la solución se dosifican por colorimetría (mediante la utilización de fenolftaleína) con una solución tituladora de NaOH 0,05 M.

La CEI se determina seguidamente mediante la fórmula siguiente:

$$20 \quad \text{CEI (en méq.g}^{-1}\text{)} = (1.000 \times C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) / M_{\text{sec}}$$

en la cual:

25 - C_{NaOH} corresponde a la concentración de la solución de sosa;

- V_{NaOH} corresponde al volumen de NaOH equivalente; y

- M_{sec} corresponde al peso en seco del material.

30 Las capacidades de intercambio iónico obtenidas con los diferentes materiales ensayados se recogen en la tabla siguiente.

Material	CEI
Material procedente del ensayo 4	1,07
Material procedente del ensayo 5	0,82
Material procedente del ensayo 6	0,98

35 Los materiales anteriormente mencionados presentan todos una elevada capacidad de intercambio iónico, cuyos valores son de la misma magnitud elevada que el Nafion®.

Además, la morfología conseguida con la utilización de agentes compatibilizantes según la definición de la invención permite obtener un retículo percolado de partículas inorgánicas conductoras de protones en la matriz polímera.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende una matriz polímera fluorada y un material de carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones, que comprende una etapa de síntesis *in situ* de dichas partículas en la matriz polímera, comprendiendo dicha matriz polímera al menos un primer copolímero que consiste en un copolímero que comprende al menos dos tipos de restos repetitivos fluorados, de los que un tipo es portador de al menos un grupo colgante de anhídrido maleico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de síntesis *in situ* se realiza mediante el método sol-gel.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de síntesis *in situ* se realiza mediante el método sol-gel que comprende las operaciones siguientes:

- una operación de puesta en contacto del primer copolímero y, en su caso, el o los (co)polímeros distintos constitutivos de la matriz polímera con uno o varios precursores de las partículas inorgánicas, respondiendo dicho(s) precursor(es) a la fórmula (I) siguiente:



en la cual:

M es un elemento metálico o un elemento no metálico;

X es un grupo químico hidrolizable;

R es un grupo químico intercambiador de iones o un grupo precursor de un grupo químico intercambiador de iones;

y corresponde a la valencia del elemento M; y

n es un número entero de 0 a (y-1);

- una operación de hidrólisis-condensación de dicho(s) precursor(es) mediante la cual se obtienen partículas inorgánicas que resultan de la hidrólisis-condensación de dichos precursores;

- en el caso de que R sea un grupo precursor de un grupo químico intercambiador de iones, una operación de transformación del grupo precursor en un grupo químico intercambiador de iones o, en el caso de que n = 0, una operación de funcionalización de dichas partículas por grupos químicos intercambiadores de iones.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la etapa de síntesis *in situ* se realiza mediante el método sol-gel que comprende las etapas siguientes:

- una operación de hidrólisis de uno o varios precursores de partículas inorgánicas de fórmula (I) siguiente:



en la cual:

M es un elemento metálico o un elemento no metálico;

X es un grupo químico hidrolizable;

R es un grupo químico intercambiador de iones o un grupo precursor de un grupo químico intercambiador de iones;

y corresponde a la valencia del elemento M; y

n es un número entero de 0 a (y-1);

- una operación de puesta en contacto del hidrolizado obtenido en la etapa anterior con el primer copolímero y, en su caso, el o los (co)polímeros distintos que entran en la constitución de la matriz como se define con anterioridad;

- una operación de calentamiento de la mezcla resultante a una temperatura eficaz para generar una transformación del hidrolizado en partículas inorgánicas;

- en el caso de que R sea un grupo precursor de un grupo químico intercambiador de iones, una operación de

transformación del grupo precursor en un grupo químico intercambiador de iones o, en el caso de que $n = 0$, una operación de funcionalización de dichas partículas por grupos químicos intercambiadores de iones.

5. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, en el que R es un grupo intercambiador de cationes de fórmula $-R^2-Z^1$, en la cual:

- R^2 es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado en el que eventualmente uno o varios átomos de hidrógeno están sustituidos con un átomo de halógeno como flúor, o R^2 es un grupo hidrocarbonado cíclico;

- Z^1 es un grupo $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, $-CO_2H$, eventualmente en forma de sales.

6. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, en el que R es un grupo de fórmula $-R^2-Z^3$, en la cual:

- R^2 es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado, y en el que eventualmente uno o varios átomos de hidrógeno están sustituidos con un átomo de halógeno como flúor, o R^2 es un grupo hidrocarbonado cíclico,

- Z^3 es un grupo precursor de un grupo Z^1 como se define en la reivindicación 5.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el precursor es un precursor de fórmula (II) siguiente:



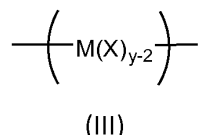
en la cual:

- R' es un grupo alquilo;

- R corresponde a la fórmula $-R^2-Z^3$, siendo R^2 un grupo alquileo, lineal o ramificado que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, y en el que eventualmente uno o varios átomos de hidrógeno están sustituidos con un átomo de halógeno como flúor, y siendo Z^3 un grupo precursor de un grupo Z^1 como se define en la reivindicación 5;

- n es un número entero de 1 a 3.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en el que el o los precursores se utilizan en combinación con un precondensado que comprende unidades repetitivas de fórmula (III) siguiente:



en la cual:

- M es un elemento metálico o no metálico como se define en la reivindicación 3 ó 4;

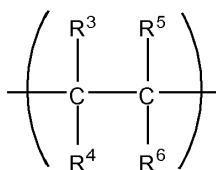
- X es un grupo como se define en la reivindicación 3 ó 4;

- y corresponde a la valencia del elemento M.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la matriz está constituida únicamente por dicho primer copolímero.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la matriz comprende, además de dicho primer copolímero, al menos otro (co)polímero distinto de dicho primer copolímero.

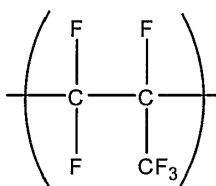
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer copolímero consiste en un copolímero que comprende, además del resto repetitivo fluorado portador de un grupo colgante de anhídrido maleico, un resto repetitivo que responde a la fórmula (V) siguiente:



(V)

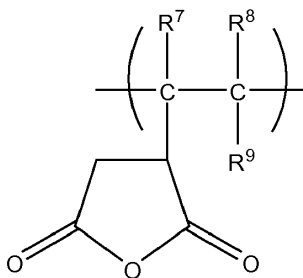
5 en la que R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxi, con la condición de que uno al menos de los grupos R³ a R⁶ representa un átomo de flúor, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxi.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer copolímero comprende, además, un resto repetitivo de fórmula (IX) siguiente:



(IX)

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el resto repetitivo fluorado que comprende un grupo colgante de anhídrido maleico es un resto repetitivo de fórmula (X) siguiente:



(X)

en la que R⁷ a R⁹ representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo perfluoroalquilo.

20 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer copolímero comprende, además del resto repetitivo fluorado que comprende un grupo colgante de anhídrido maleico, uno o varios restos repetitivos de fórmula(s) idéntica(s) a la(s), en su caso, del o de los (co)polímeros distintos que entran en la constitución de la matriz polímera fluorada.

25 15. Material compuesto que comprende una matriz polímera fluorada que comprende al menos un primer copolímero como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y un material de carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones.

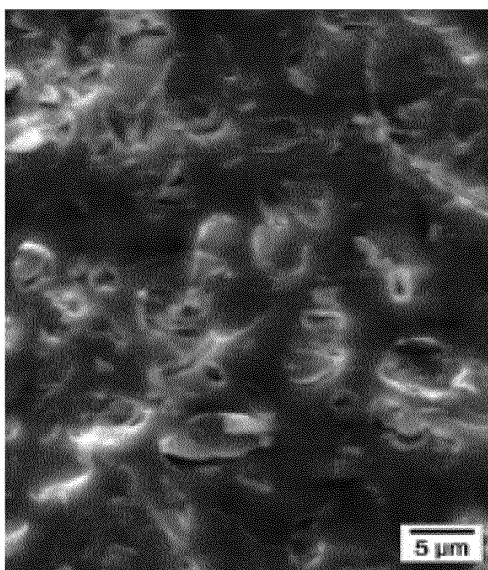


FIG.1

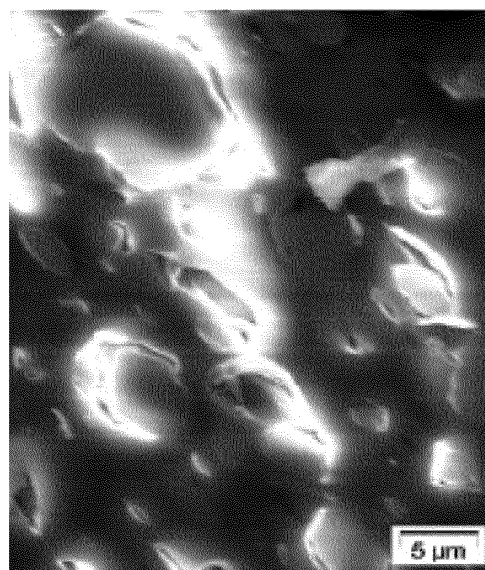


FIG.2

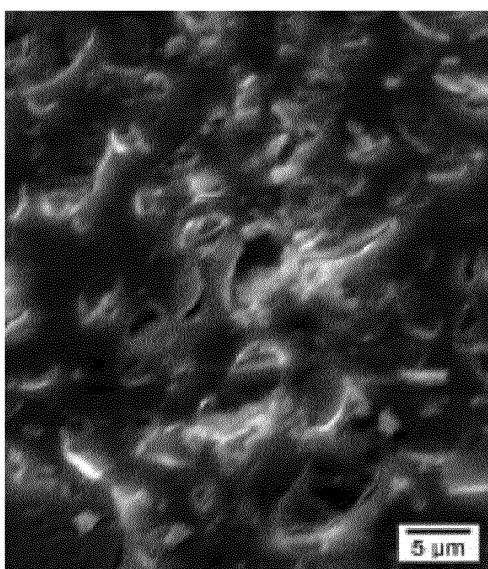


FIG.3

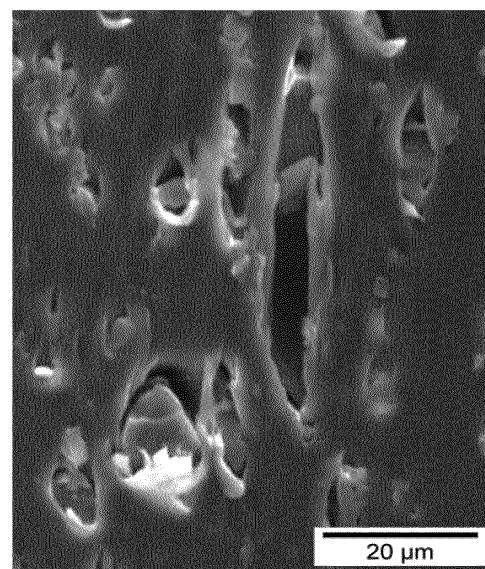


FIG.4

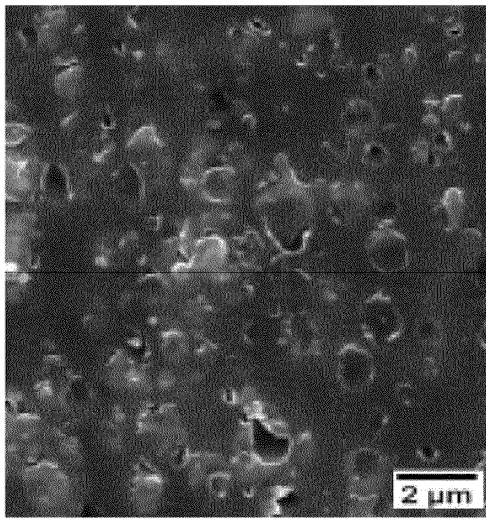


FIG.5

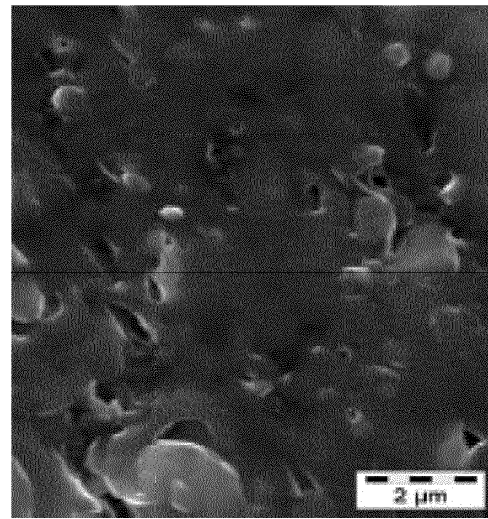


FIG.6

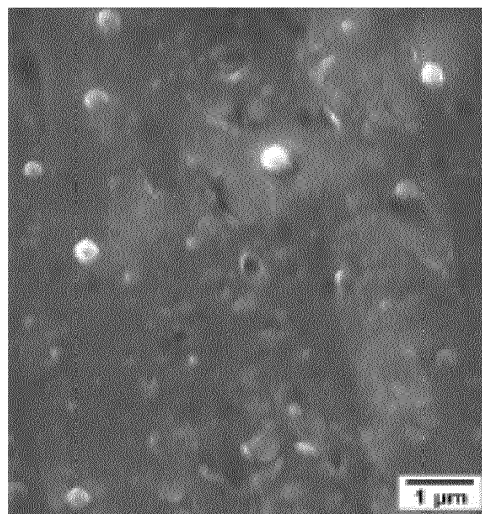


FIG.7