

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 078**

51 Int. Cl.:

**B01D 69/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2011 PCT/EP2011/059882**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2011 WO11157727**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2011 E 11730600 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2582451**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende una matriz polimérica y una carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones**

30 Prioridad:

**15.06.2010 FR 1054735**

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

**18.07.2017**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)  
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"  
75015 Paris, FR y  
INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES  
APPLIQUEES (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BUVAT, PIERRICK;  
MAZABRAUD, PHILIPPE;  
GALIANO, HERVÉ;  
BIGARRE, JANNICK;  
BOUNOR-LEGARE, VÉRONIQUE;  
NIEPCERON, FRÉDÉRIK y  
GERARD, JEAN-FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 625 078 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 que comprende una matriz polimérica y una carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material compuesto intercambiador de iones que comprende una matriz polimérica y una carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones.

10

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

15

En particular, estos materiales compuestos pueden encontrar su aplicación en el diseño de las membranas de pilas de combustible, tales como membranas conductoras de protones para pilas de combustible que funcionan con  $H_2$ /aire o  $H_2/O_2$  (conociéndose estas pilas con la abreviatura PEMFC por "Proton Exchange Membrane Fuel Cell") o que funcionan con metanol/aire (conociéndose estas pilas con la abreviatura DMFC por "Direct Methanol Fuel Cell").

20

Uno de los campos técnicos generales de la invención puede definirse, por tanto, como que es el de las pilas de combustible y de las membranas conductoras de protones.

**Estado de la técnica anterior**

25

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.

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.

30

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

35

Las membranas estructuran el núcleo de la pila y, por consiguiente, deben presentar buenas prestaciones en cuanto a conducción de protones, 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 a la oxidación así como una determinada flexibilidad mecánica.

40

Membranas habitualmente usadas y que cumplen con estas exigencias son membranas obtenidas a partir de polímeros que pertenecen, por ejemplo, a la familia de las polisulfonas, de las polietercetonas, de los polifenileno. No obstante, se ha constatado que estos polímeros no fluorados se degradan de manera relativamente rápida en un entorno de pila de combustible y su vida útil sigue siendo, por el momento, insuficiente para la aplicación de PEMFC.

45

Membranas que presentan propiedades más importantes en cuanto a la vida útil son membranas obtenidas a partir de polímeros constituidos por una cadena principal lineal perfluorada y por cadenas laterales portadoras de un grupo ácido, tal como grupos ácido sulfónico. Entre las más conocidas pueden mencionarse las membranas comercializadas con la denominación NAFION<sup>®</sup> por la sociedad Dupont de Nemours o con la denominación Dow<sup>®</sup>, FLEMION<sup>®</sup> o Aciplex por las sociedades Dow Chemicals y Asahi Glass. Estas membranas presentan buenas prestaciones electroquímicas y una vida útil interesante, pero no obstante insuficiente para las aplicaciones de PEMFC. Además, su coste (más de 500 euros/m<sup>2</sup>) sigue siendo prohibitivo para la comercialización. Para las aplicaciones de DMFC, presentan una permeabilidad al metanol elevada, lo cual también limita su uso con este tipo de combustible. Adicionalmente, los monómeros que las constituyen presentan una estructura de tipo hidrófilo/hidrófobo, que hace que sean particularmente sensibles a los fenómenos de hidratación y de deshidratación. Por tanto, su temperatura de funcionamiento se encuentra normalmente hacia 80°C, puesto que más allá de la misma las inestabilidades de hidratación provocan el envejecimiento prematuro de las membranas.

50

55

Para obtener una eficacia a largo plazo en cuanto a la conducción de protones a temperaturas superiores a 80°C, determinados autores han centrado su investigación en el diseño de materiales más complejos que comprenden, además de una matriz polimérica, partículas conductoras de protones, no desarrollándose ya por tanto conductividad únicamente en el/los polímero(s) constituyente(s) de las membranas. Debido a ello, es posible, por tanto, usar un panel más grande de polímeros para formar parte de la constitución de la membrana.

60

Es el caso de la solicitud internacional WO 2009/000797, que describe materiales compuestos que comprenden una matriz polimérica y una carga que consiste en partículas inorgánicas, tales como partículas de arcilla, con injertos de

grupos intercambiadores de iones.

De manera clásica, estos materiales se preparan mediante dos grandes rutas de síntesis: la ruta que usa un disolvente y la ruta que pone en práctica elementos (en este caso, aquí, polímero y partículas) en estado fundido (denominada a continuación ruta en estado fundido).

La ruta que usa un disolvente consiste en poner en contacto el polímero y las partículas inorgánicas en un disolvente. A continuación se cuele la mezcla resultante mediante recubrimiento sobre un sustrato, después se deja que se evapore el disolvente.

Esta ruta de síntesis presenta la ventaja de ser muy sencilla de usar y de no necesitar equipos sofisticados. No obstante, cuando está destinada a ponerse en práctica a gran escala, esta ruta plantea dificultades de gestión en cuanto a los volúmenes de disolvente usado y problemas de seguridad inherentes a los vapores de disolvente que pueden ser nocivos, incluso cancerígenos. En cuanto al material compuesto obtenido, es difícil obtener una buena densidad de este último, relacionado concretamente con el fenómeno de evaporación de disolvente que genera una estructura de material difícil de controlar.

La ruta en estado fundido 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 ello, las partículas se introducen de manera clásica mediante dispersión mecánica en el polímero fundido. No obstante, esta técnica presenta, entre otras cosas, la dificultad de obtener una dispersión fina y homogénea de las partículas inorgánicas en el o los polímeros anteriormente mencionados. Esto conlleva un material que presenta propiedades de intercambio de iones no uniformes, concretamente debido a la concentración de partículas mediante percolación en determinados lugares del material final obtenido.

Adicionalmente, ya sea mediante la ruta de disolvente o la ruta en estado fundido, es difícil obtener materiales que presenten una fuerte proporción de partículas inorgánicas intercambiadoras de iones en la matriz polimérica.

Por tanto, existe una auténtica necesidad de un procedimiento de preparación de un material compuesto que comprenda, en una matriz, una dispersión de partículas inorgánicas intercambiadoras de iones, que pueda ponerse en práctica, por ejemplo, para el diseño de membranas intercambiadoras de protones de pila de combustible, que permita, entre otras cosas:

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

- obtener, en el material resultante, cuando se desea, importantes proporciones de partículas inorgánicas intercambiadoras de iones en la matriz polimérica.

#### **Descripción de la invención**

Para aliviar los inconvenientes anteriormente mencionados, los inventores han puesto a punto un procedimiento innovador e inventivo de síntesis de un material compuesto cuyas propiedades de intercambio de iones se confieren en su totalidad o en parte por partículas inorgánicas.

La invención se refiere, por tanto, a un procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende una matriz polimérica y una carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones que comprende una etapa de síntesis *in situ* de dichas partículas en el interior de la matriz polimérica.

Procediendo de este modo, se evitan los siguientes inconvenientes:

- los problemas de mezclado entre las partículas inorgánicas y el o los polímeros constituyentes de la matriz polimérica;

- los problemas de distribución no homogénea de estas partículas en el interior del o de los polímeros;

- los problemas de anisotropía en cuanto a las propiedades de intercambio de iones encontrados en los modos de realización de la técnica anterior, debido a problemas de mezclado y de distribución,

resolviéndose estos problemas por el hecho de que las partículas se generan *in situ* en el interior de la matriz.

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

Por "etapa de síntesis *in situ*" se entiende una etapa de síntesis realizada en el interior de la propia matriz polimérica, lo que significa en otras palabras, que las partículas inorgánicas no existen previamente fuera de la matriz polimérica.

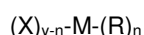
Por partículas inorgánicas intercambiadoras de iones se entienden partículas inorgánicas en cuya superficie están unidos uno o varios grupos orgánicos intercambiadores de iones.

- 5 Puede tratarse de partículas de óxido funcionalizadas mediante grupos intercambiadores de iones, tales como partículas de sílice funcionalizadas mediante grupos intercambiadores de iones.

10 La etapa de síntesis *in situ* de las partículas inorgánicas puede realizarse mediante el método de sol-gel, es decir, que precursores de dichas partículas experimentan una operación de hidrólisis-condensación en el interior del propio material.

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

- 15 - una operación de puesta en contacto del o de los polímeros constituyentes de la matriz con uno o varios precursores de las partículas inorgánicas, respondiendo dicho o dichos precursores a la siguiente fórmula:



en la que:

- 20 \*M es un elemento metálico o un elemento metaloide;  
 \*X es un grupo químico hidrolizable;  
 25 \*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  
 30 \*n es un número entero que va de 0 a (y-1);

- una operación de hidrólisis-condensación de dicho o dichos precursores, por medio de lo cual se obtienen partículas inorgánicas que resultan de la hidrólisis-condensación de dichos precursores;

- 35 - en el caso en el que R es 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 en el que n=0, una operación de funcionalización de dichas partículas mediante 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 que va 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 siguientes ventajas:

- 45 - una buena miscibilidad entre los precursores y el o los polímeros constituyentes de la matriz, lo que permite, al final, si se desea, acceder a grandes proporciones de partículas inorgánicas en la matriz;  
 - la ausencia de uso de disolventes orgánicos, usados de manera clásica en los procedimientos de preparación de los materiales compuestos del tipo de la invención, lo que permite evitar los problemas recurrentes de toxicidad y de porosidad inherentes al uso de disolvente orgánico.

50 Para evitar el uso de un catalizador y los problemas que pueden generarse 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 inorgánicas según una segunda variante, etapa que se realiza mediante un método de sol-gel que comprende las siguientes operaciones:

- 55 - una operación de hidrólisis de uno o varios precursores de partículas inorgánicas de la siguiente fórmula:



en la que:

- 60 \*M es un elemento metálico o un elemento metaloide;  
 \*X es un grupo químico hidrolizable;  
 65 \*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 que va de 0 a (y-1);

5 - una operación de puesta en contacto del hidrolizado obtenido en la etapa anterior con el o los polímeros constituyentes de la matriz;

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

15 - en el caso en el que R es 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 en el que n=0, una operación de funcionalización de dichas partículas mediante grupos químicos intercambiadores de iones.

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

20 Por tanto, a modo de ejemplo, pueden ponerse en contacto dichos precursores con una cantidad de agua, de manera que se alcanza una razón molar entre las funciones hidrolizables de los precursores y el número de moles de agua comprendida generalmente entre 0,001 y 1000, preferiblemente entre 0,1 y 10.

25 La adición de agua puede conducir, en función de los precursores usados, a una separación de fases debido a un problema de miscibilidad entre el agua y los precursores. Por tanto, puede resultar útil añadir un disolvente alcohólico en proporciones determinadas (por ejemplo, metanol, etanol, propanol), con el fin de mejorar la miscibilidad de los precursores en el agua. Generalmente, el disolvente alcohólico puede añadirse respetando una razón en masa con el agua que va hasta 100, en particular que está comprendida entre 0 y 1. Adicionalmente, para activar la hidrólisis, puede resultar ventajoso acidificar la disolución, de manera que se obtiene una disolución resultante que presenta, ventajosamente, un pH inferior a 2. Esta acidificación puede realizarse mediante la adición a la disolución de un ácido, tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o un ácido orgánico.

35 Una vez realizada la operación de hidrólisis, se añade el hidrolizado al/a los polímero(s) destinado(s) a constituir la matriz polimérica seguido por una operación de calentamiento a una temperatura eficaz para transformar el hidrolizado en partículas inorgánicas.

Esta temperatura puede determinarse fácilmente por el experto en la técnica poniendo en práctica ensayos a diferentes temperaturas hasta encontrar una temperatura a la que el hidrolizado da lugar a partículas inorgánicas.

40 Ya sea para la primera variante o la segunda variante, el elemento metálico M puede elegirse de un grupo constituido por los metales de transición, los metales lantánidos y los metales denominados postransicionales de las columnas IIIA y IVA de la clasificación periódica de los elementos. En particular, el elemento metálico de transición puede elegirse de 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 elegirse de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb. En particular, el elemento metálico postransicional puede elegirse de los elementos de la columna IIIA de la clasificación periódica, tales como Al, Ga, In y Tl y los elementos de la columna IVA de la clasificación periódica, tales como Ge, Sn y Pb.

El elemento metaloide M puede elegirse de Si, Se, Te.

50 Ventajosamente, M puede ser un elemento elegido de Si, Ti y Al, en particular, Si.

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

55 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 amina secundaria o terciaria, en el que R' representa un grupo alquilo que comprende, por ejemplo, de 1 a 10 átomos de carbono, en particular, un grupo etilo.

Preferiblemente, X es un grupo -OR' tal como se definió anteriormente, o un átomo de halógeno.

60 Cuando el grupo R es un grupo químico intercambiador de iones, puede tratarse de un grupo químico intercambiador de cationes (por ejemplo, intercambiador de protones) o de un grupo químico intercambiador de aniones.

65 El grupo R puede ser un grupo de fórmula -R<sup>2</sup>-Z, en la que R<sup>2</sup> es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono o 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 que:

5 -  $R^2$  es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado, que comprende, por ejemplo, de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado cíclico, tal como un grupo aromático o heterocíclico;

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

10 Se precisa que, por sal, se entiende de manera clásica un grupo  $-SO_3X$ ,  $-PO_3X_2$  o  $-CO_2X$  en el que X representa un catión.

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

15 -  $R^2$  es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado, que comprende, por ejemplo, de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado cíclico, tal como un grupo aromático o heterocíclico;

20 -  $Z^2$  es un grupo amina, un grupo fosfonio o un grupo sulfonio.

Se precisa que, por grupo fosfonio, se entiende de manera clásica un grupo que comprende un átomo de fósforo con carga positiva, pudiendo proceder este grupo de la reacción de un compuesto fosfina (tal como la trifenilfosfina) con un halogenuro de alquilo o un alcohol bencílico.

25 Se precisa que, por grupo sulfonio, se entiende de manera clásica un grupo que comprende un átomo de azufre con carga positiva, pudiendo proceder este grupo de la reacción de un compuesto tioéster con un halogenuro de alquilo.

30 Anteriormente se precisó que el grupo R también puede ser un grupo químico precursor de un grupo intercambiador de iones.

Por grupo químico precursor de un grupo intercambiador de iones se entiende de manera clásica un grupo adecuado para transformarse mediante una reacción química apropiada en dicho grupo intercambiador de iones.

35 Un grupo R de este tipo puede ser un grupo de fórmula  $-R^2-Z^3$ , en la que:

-  $R^2$  es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado, que comprende, por ejemplo, de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado cíclico, por ejemplo, un grupo aromático o heterocíclico;

40 -  $Z^3$  es un grupo precursor de un grupo  $Z^1$  o  $Z^2$  tal como se mencionó anteriormente.

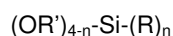
45 Cuando se usa un precursor de este tipo (a saber, un precursor que comprende un grupo precursor de un grupo intercambiador de iones), es necesario emprender una operación de transformación del grupo precursor en un grupo químico intercambiador de iones.

50 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 experimentar una operación de transformación que consiste en someterlo a una oxidación mediante agua oxigenada seguida por una acidificación mediante ácido sulfúrico concentrado.

55 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 transformarse en 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 comprenden al menos un grupo R tal como se definió anteriormente.

60 Por tanto, precursores que responden a esta especificidad pueden ser precursores que responden a la siguiente fórmula:



65 en la que:

- R' es tal como se definió anteriormente;

- 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, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y siendo  $Z^3$  un grupo precursor de un grupo  $Z^1$  o  $Z^2$  tal como se mencionó anteriormente;

5

- n es un número entero que va de 1 a 3.

Por ejemplo,  $Z^3$  puede ser un grupo tiol.

10 A modo de ejemplo puede mencionarse el mercaptopropiltriethoxisilano de fórmula  $HS-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ .

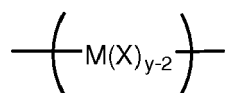
Cuando, para los precursores anteriormente mencionados, n es igual a 0, es necesario, al final del procedimiento, realizar una operación de funcionalización de dichas partículas mediante introducción en dichas partículas de grupos químicos intercambiadores de iones.

15

Las reacciones apropiadas de funcionalización las elegirá el experto en la técnica en función del material obtenido y deseado. Puede tratarse, por ejemplo, de reacciones de sustitución en núcleos aromáticos, de adiciones en enlaces insaturados, de oxidación de grupos oxidables, siendo la consecuencia resultante de estas reacciones el injerto mediante covalencia en las partículas de grupos intercambiadores de iones.

20

Los precursores anteriormente mencionados pueden usarse en combinación con un precondensado que comprende unidades de repetición de la siguiente fórmula:



25

en la que:

- M es un elemento metálico o metaloide tal como se definió anteriormente;

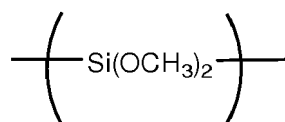
30 - X es un grupo tal como se definió anteriormente;

- y corresponde a la valencia del elemento metálico o metaloide.

En particular, X puede corresponder a un grupo  $-OR'$  siendo  $R'$  tal como se definió anteriormente.

35

A modo de ejemplo, puede tratarse, por tanto, de un precondensado de tetrametoxisilano que comprende unidades de repetición de la siguiente fórmula:



40

o incluso de un precondensado de tetrapropoxisilano.

Los precondensados pueden permitir garantizar la estructuración de las partículas inorgánicas, por ejemplo, aumentando su cohesión.

45

Las tasas másicas entre los precursores anteriormente mencionados y los precondensados se adaptarán para obtener el mejor compromiso entre estructuración y funcionalización.

A modo de ejemplo, la razón en masa (precursor/precondensado) puede estar comprendida entre 0,01 y 50 y más generalmente entre 0,1 y 20.

50

Independientemente del modo de realización puesto en práctica, el o los polímeros constituyentes de la matriz son, ventajosamente, polímeros termofundibles, en particular cuando la etapa de síntesis se realiza mediante extrusión. Por ejemplo, los polímeros pueden presentar ventajosamente una temperatura de transición vítrea o una temperatura de fusión que va de manera clásica de 100 a 350°C.

55

En particular, el o los polímeros destinados a constituir la matriz pueden elegirse de los polímeros termoplásticos, tales como los polímeros termoplásticos fluorados.

60 Puede tratarse concretamente de polímeros termoplásticos fluorados no intercambiadores de iones, tales como un

(co)polímero que comprende al menos un tipo de unidades de repetición procedentes de un monómero fluorado, por ejemplo, los politetrafluoroetileno (conocidos con la abreviatura PTFE), los poli(fluoruros de vinilideno) (conocidos con la abreviatura PVDF), los copolímeros de etileno-propileno fluorados (conocidos con la abreviatura FEP), los copolímeros de etileno y de tetrafluoroetileno (conocidos con la abreviatura ETFE) o tales como un copolímero que comprende al menos dos tipos de unidades de repetición procedentes de monómeros fluorados, por ejemplo, un copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropeno (conocidos con la abreviatura PVDF-HFP), y las mezclas de los mismos.

También puede tratarse de polímeros termoplásticos fluorados intercambiadores de iones, tales como polímeros perfluorados sulfonados. Se precisa que, por polímeros perfluorados sulfonados, se entienden polímeros que comprenden una cadena principal lineal perfluorada y cadenas laterales portadoras de grupos ácido sulfónico. Tales polímeros están concretamente disponibles en el comercio con la marca registrada NAFION<sup>®</sup> por la sociedad Dupont de Nemours, o ACIPLEX-S<sup>®</sup> de la sociedad Asahi Chemical.

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

Ventajosamente, el procedimiento de la invención puede ponerse en práctica con un polímero del tipo PVDF-HFP interesante por la estabilidad de su estructura principal fluorada, su bajo coste de producción.

La razón en masa de los precursores anteriormente mencionados (eventualmente en combinación con al menos un precondensado tal como se definió anteriormente) con respecto al/a los polímero(s) constituyente(s) de la matriz puede ir hasta el 80%, ventajosamente del 5 al 50%.

Ya sea para la primera variante y la segunda variante, la etapa de síntesis *in situ* de las partículas puede realizarse mediante extrusión del o de los polímeros destinados a constituir la matriz y de los precursores anteriormente mencionados, eventualmente en presencia de un precondensado tal como se definió anteriormente (para la primera variante) o del hidrolizado (para la segunda variante), 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 el interior de una prensa extrusora, pudiendo realizarse las demás operaciones fuera de la prensa extrusora.

Por tanto, en este caso, el o los polímeros constituyentes y los precursores, eventualmente en presencia de un precondensado tal como se definió anteriormente (según la primera variante) o el hidrolizado (según la segunda variante), se introducen, preferiblemente, de manera simultánea, por al menos una entrada de una prensa extrusora, en la que se mezclan de manera íntima (lo que constituye la etapa de puesta en contacto anteriormente mencionada). El o los polímeros pueden introducirse en forma de polvos, de copos o de gránulos, siendo esta última forma la forma preferida por motivos de facilidad de manipulación y de abastecimiento. La mezcla así constituida migra a continuación a la prensa extrusora hasta alcanzar el final de la misma.

La formación de las partículas inorgánicas mediante los precursores o el hidrolizado se realiza durante la permanencia de la mezcla en la prensa extrusora mediante calentamiento a una temperatura apropiada.

Las condiciones operativas de la extrusión, tales como el perfil de husillo, el tiempo de permanencia de la mezcla, la velocidad de rotación del husillo, las fijará el experto en la técnica en función de la morfología deseada del material final y de dispersión buscada de partículas inorgánicas en la matriz polimérica.

A modo de ejemplo, la extrusión puede realizarse ventajosamente con las siguientes condiciones operativas:

- un perfil de husillo de tipo doble husillo con interpenetración co-rotatorio;
- un tiempo de permanencia de la mezcla anteriormente mencionada comprendido entre 0,1 minuto y 120 minutos, preferiblemente, de 2 a 30 minutos;
- una velocidad de rotación del husillo comprendida entre 5 y 1000 rotaciones/minuto, preferiblemente entre 50 y 200 rotaciones/min;
- una temperatura de la mezcla que va de 150 a 350°C, preferiblemente de 180 a 250°C.

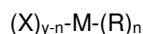
La prensa extrusora puede estar equipada con una hilera plana, que permite la obtención de películas que pueden presentar un grosor que va de 5 a 500  $\mu\text{m}$  o incluso con una hilera denominada "hilera de varillas" que permite la obtención de varillas o eventualmente de gránulos, si se someten las varillas a cizalladura.

A modo de ejemplo, un procedimiento particular de la invención consiste en un procedimiento de síntesis de un material compuesto que comprende una matriz polimérica y una carga que consiste en partículas de óxido, tal como sílice, que comprende grupos intercambiadores de iones de fórmula  $-R^2-Z^1$  tal como se definió anteriormente que



comprende las siguientes operaciones:

- 5 - una operación de puesta en contacto, en una prensa extrusora, de uno o varios polímeros fluorados constituyentes de la matriz polimérica con uno o varios precursores de las partículas inorgánicas anteriormente mencionadas, respondiendo dicho o dichos precursores a la siguiente fórmula:



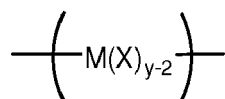
en la que:

- 10 \*M es un elemento metálico o un elemento metaloide;
- \*X es un grupo químico hidrolizable;
- 15 \*R es un grupo de fórmula  $-R^2-Z^3$  tal como se definió anteriormente;

\*y corresponde a la valencia del grupo M; y

- 20 \*n es un número entero que va de 0 a (y-1);

usándose dicho o dichos precursores en asociación con un precondensado de fórmula:

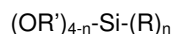


- 25 siendo M, X e y tal como se definieron anteriormente;

- una operación de hidrólisis-condensación, en la prensa extrusora, de dicho o dichos precursores en asociación con dicho precondensado, por medio de lo cual se obtienen partículas inorgánicas que resultan de la hidrólisis-condensación de dichos precursores y de dicho precondensado;

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

- 35 Por ejemplo, el precursor puede ser un precursor de la siguiente fórmula:



en la que:

- 40 - R' es tal como se definió anteriormente;

- R corresponde a la fórmula  $-R^2-Z^3$ , siendo  $R^2$  un grupo alquileo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y siendo  $Z^3$  un grupo precursor de un grupo  $Z^1$  o  $Z^2$  tal como se mencionó anteriormente;

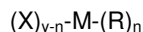
- 45 - n es un número entero que va de 1 a 3.

- Un precursor que responde a esta definición facilitada anteriormente puede ser el mercaptopropiltrióxido de silicio 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  $-OR'$ , siendo R' tal como se definió anteriormente, tal como un precondensado del tipo politetrametoxisilano.

El polímero fluorado puede ser un copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropeno.

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

- 60 - una operación de hidrólisis de uno o varios precursores de las partículas inorgánicas de la siguiente fórmula:



\*M es un elemento metálico o un elemento metaloide;

\*X es un grupo químico hidrolizable;

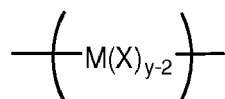
\*R es un grupo de fórmula  $-R^2-Z^3$  tal como se definió anteriormente;

5

\*y corresponde a la valencia del grupo M; y

\*n es un número entero que va de 0 a (y-1);

10 usándose dicho o dichos precursores en asociación con un precondensado de fórmula:



siendo M, X e y tal como se definieron anteriormente;

15

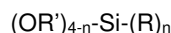
- una operación de puesta en contacto, en una prensa extrusora, del hidrolizado obtenido en la etapa anterior con uno o varios polímeros fluorados destinados a entrar en la constitución de la matriz;

20

- 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  $Z^1$ .

25 Por ejemplo, el precursor puede ser un precursor de la siguiente fórmula:



en la que:

30

- R' es tal como se definió anteriormente;

- R corresponde a la fórmula  $-R^2-Z^3$ , siendo  $R^2$  un grupo alquileo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y siendo  $Z^3$  un grupo precursor de un grupo  $Z^1$  o  $Z^2$  tal como se mencionó anteriormente;

35

- n es un número entero que va de 1 a 3.

Un precursor que responde a esta definición facilitada anteriormente puede ser el mercaptopropiltrióxido de silano 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' tal como se definió anteriormente, tal como un precondensado del tipo politetrametoxisilano.

40

El polímero fluorado puede ser un copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropeno.

45 Los materiales obtenidos según la invención pueden presentarse en diferentes formas, tales como películas, varillas, gránulos.

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

50 - si se desea, una fuerte proporción de partículas inorgánicas intercambiadoras de iones en la matriz polimérica (por ejemplo, una proporción que puede ser superior al 40% en masa), permitiendo así obtener excelentes propiedades de intercambio de iones que ya no dependen de la elección del o de los polímeros;

55 - un material homogéneo en cuanto a la distribución de dichas partículas en el interior del material y, por tanto, propiedades de intercambio de iones homogéneas en el interior de este material;

- un material cuyas propiedades mecánicas de la matriz se ven poco o nada reducidas por la presencia de las partículas inorgánicas, lo cual puede explicarse, sin limitarse a la teoría, porque las partículas no se organizan en dominios percolados debido a que se realizan *in situ* en el interior de la propia matriz.

60

El procedimiento de la invención puede aplicarse a grandes campos de aplicaciones, desde el momento en que estos campos impliquen el uso de materiales intercambiadores de iones.

Por tanto, el procedimiento de la invención puede aplicarse, por ejemplo, a los siguientes campos:

\*el campo de la electroquímica, tal como:

- 5 - las pilas de combustible, por ejemplo, las pilas de combustible que funcionan con H<sub>2</sub>/aire o H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (conocidas con la abreviatura PEMFC por "Proton Exchange Membrane Fuel Cell") o que funcionan con metanol/aire (conocidas con la abreviatura DMFC por "Direct Methanol Fuel Cell"), pudiendo dichos materiales diseñados mediante este procedimiento entrar en la constitución de membranas intercambiadoras de protones;
- 10 - las baterías de litio, pudiendo dichos materiales diseñados mediante este procedimiento entrar en la constitución de los electrolitos;

\*el campo de la purificación, tal como el tratamiento de efluentes; y

- 15 \*el campo del electrocromismo.

Por tanto, el procedimiento de la invención puede estar destinado a la preparación de membranas de pila de combustible, destinadas a insertarse en un dispositivo de pila de combustible en el interior de un conjunto de electrodo-membrana-electrodo.

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

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

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

- 35 Ahora va a describirse la invención con referencia a los siguientes ejemplos facilitados a título ilustrativo y no limitativo.

**Breve descripción de los dibujos**

La figura única representa un diagrama de Nyquist para diferentes materiales preparados según el ejemplo 2.

**40 Descripción detallada de modos de realización particulares**

Ejemplo 1

- 45 En una micro-prensa extrusora proporcionada por DSM dotada de dos husillos cónicos y de una hilera plana, se incorporan progresivamente C g de un copolímero poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropeno) (simbolizado a continuación como PVDFHFP) así como (A+B) g de un mezcla de precursores inorgánicos de compuesto de mercaptopropiltrióxido de silano [HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>], significando Et un grupo etilo, con una masa molar de 238,42 g.mol<sup>-1</sup> y de un precondensado de politetrametoxisilano que comprende las siguientes unidades de repetición -[(Si(OMe)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]- con una masa molar de 106,2 g.mol<sup>-1</sup>, significando Me un grupo metilo.

- 50 Se realiza el mezclado a 190°C durante 15 minutos con una velocidad de husillo de 100 revoluciones/min. A continuación, se extrae el material a la salida con la ayuda de una microcalandria también proporcionada por DSM. Al final, se recupera un película de material híbrido con un grosor comprendido entre 20 y 100 µm.

- 55 Se realizaron varios ensayos con diferentes proporciones de mercaptopropiltrióxido de silano (denominado a continuación "mercato-SH") y de precondensado de politetrametoxisilano (denominado a continuación únicamente "precondensado") en la mezcla anteriormente mencionada.

- 60 La siguiente tabla reúne las diferentes proporciones de mercaptopropiltrióxido de silano, de precondensado de tetrametoxisilano y de copolímero puestas en práctica para los diferentes ensayos.

PVDF-HFP		Mercato-SH		Precondensado	
Masa C (en g)	% en masa	Masa A (en g)	% en masa	Masa B (en g)	% en masa
15	100	0	0	0	0
9	64,3	4,2	30	0,8	5,7

10	66,6	3,5	23,4	1,5	10
----	------	-----	------	-----	----

5 Se observa que, a lo largo de la reacción de hidrólisis-condensación que resulta del calentamiento en la prensa extrusora, los grupos  $-O-CH_2-CH_3$  y  $-OCH_3$  se transforman en alcohol y los grupos  $-Si-OH$  formados se condensan para formar partículas inorgánicas. Permanecen entonces partículas inorgánicas funcionales de sílice con injertos de grupos  $HS-CH_2-CH_2-CH_2-$  (procedentes de las reacciones de hidrólisis-condensación del compuesto mercaptopropiltriétoxissilano) y partículas de sílice no funcionales  $SiO_2$  (procedentes de las reacciones de hidrólisis-condensación del precondensado).

10 La siguiente tabla describe las características del material en cuanto a porcentajes en masa de función  $-SH$ , de partículas inorgánicas funcionales tal como se mencionaron anteriormente y de partículas de sílice no funcionales tal como se mencionaron anteriormente.

PVDF-HFP	Función $-SH$		Partículas inorgánicas no funcionales		Partículas inorgánicas funcionales	
	Masa (en g)	% en masa	Masa (en g)	% en masa	Masa (en g)	% en masa
15	0	0	0	0	0	0
9	2,2	19,1	1,4	13,2	2,7	23
10	1,9	14,7	1,6	13,9	2,7	21,3

15 La masa de la función SH corresponde a la masa de  $HS-CH_2-CH_2-CH_2-SiO_{3/2}$  creada tras la reacción de hidrólisis-condensación del mercaptopropiltriétoxissilano, es decir, corresponde a  $(A*127/238,42)$ , correspondiendo A a la masa de mercaptopropiltriétoxissilano anteriormente mencionado, correspondiendo 127 a la masa molar de  $HS-CH_2-CH_2-CH_2-SiO_{3/2}$  y correspondiendo 238,42 a la masa molar de mercaptopropiltriétoxissilano.

20 El porcentaje en masa de la función  $-SH$  es un porcentaje en masa de SH con respecto a la masa total del material final. Este porcentaje en masa, tras considerarse las reacciones de hidrólisis-condensación, se evalúa mediante la siguiente fórmula:

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

25 donde:

\* A, B y C corresponden respectivamente a las masas de mercaptopropiltriétoxissilano (masa molar de 238,42), de precondensado (masa molar de 106,2) y de PVDF-HFP; y

30 \* 60 corresponde a la masa molar de  $SiO_2$  procedente de la hidrólisis-condensación del precondensado.

La masa y el porcentaje en masa de partículas inorgánicas funcionales se determinan de la siguiente manera.

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

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

La masa y el porcentaje en masa de partículas inorgánicas no funcionales se determinan de la siguiente manera.

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

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

45 Correspondiendo 52 a la masa molar de  $SiO_{3/2}$  procedente de las reacciones de hidrólisis-condensación del compuesto mercaptopropiltriétoxissilano.

Las películas obtenidas presentan fuertes proporciones de partículas inorgánicas.

### Ejemplo 2

50 Esta etapa ilustra la preparación de diferentes materiales según la invención que comprende, antes de la introducción en la prensa extrusora, una etapa de hidrólisis previa de los precursores.

El protocolo operativo general de esta etapa de hidrólisis previa es el siguiente.

55 Se añaden consecutivamente x g de etanol y después y g de una disolución  $10^{-2}$  N de ácido clorhídrico a una mezcla anterior de A g de mercaptopropiltriétoxissilano  $[HS-(CH_2)_3-Si(OEt)_3]$  y B g de un precondensado de tetrametoxissilano (comercializado por ABCR). Tras un tiempo de reacción de 10 horas a temperatura ambiente, se usa la mezcla de

precursores (denominada a continuación hidrolizado) para la etapa de extrusión con el polímero PVDF-HFP.

Las condiciones operativas de la etapa de hidrólisis previa para los diferentes ensayos puestos en práctica se mencionan en la siguiente tabla.

5

Ensayo	A (en g)	B (en g)	x e y (en g)
1	10	5	2,1
2	15	5	2,65
3	15	10	4
4	7,5	2	1,5

A continuación se ponen en práctica los diferentes hidrolizados obtenidos de estos ensayos para formar, según el procedimiento de la invención, materiales compuestos que comprenden las partículas inorgánicas funcionalizadas.

10 El protocolo operativo es el siguiente:

en una micro-prensa extrusora proporcionada por DSM dotada de dos husillos cónicos y de una hilera plana, se incorporan progresivamente 15 g de un copolímero poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropeno) así como los hidrolizados previamente preparados, cuyas características en cuanto a componentes se encuentran en la tabla anterior.

15

Se realiza el mezclado a 190°C durante 15 minutos con una velocidad de husillo de 100 revoluciones/min. A continuación, se extrae el material a la salida con ayuda de una micro-calandria también proporcionada por DSM. Al final se recupera una película de material híbrido con un grosor comprendido entre 20 y 100 µm.

20

La siguiente tabla reúne las diferentes proporciones (en % en masa con respecto a la masa total de la mezcla) de mercaptopropiltriethylsilano, de precondensado de tetrametoxisilano y de copolímero puestas en práctica para los diferentes ensayos.

Ensayo	PVDF-HFP		Compuesto mercapto -SH		Precondensado	
	Masa (en g)	% en masa	Masa (en g)	% en masa	Masa (en g)	% en masa
1	15	50	10	33,3	5	16,7
2	15	42,8	15	42,9	5	14,3
3	15	37,5	15	37,5	10	25
4	15	61,2	7,5	30,6	2	8,2

25

La siguiente tabla reúne las características del material en cuanto a porcentajes en masa de función -SH, de partículas inorgánicas funcionales tal como se mencionaron anteriormente y de partículas de sílice no funcionales.

Ensayo	Función -SH		Partículas inorgánicas no funcionales		Partículas inorgánicas funcionales	
	Masa (en g)	% en masa	Masa (en g)	% en masa	Masa (en g)	% en masa
1	5,3	23	5	25	8,2	35,2
2	8	31	6,1	28,9	10,8	41,9
3	8	27,9	8,9	37,3	13,6	47,6
4	4	19,9	2,8	15,6	5,1	25,5

30 Las masas y % en masas anteriormente mencionados se determinan de la misma manera que en el ejemplo 1 anterior.

Las propiedades reológicas de películas obtenidas a partir de los materiales anteriormente mencionados se evaluaron mediante un reómetro RSA II proporcionado por Rheometrics. Los módulos elásticos E' se determinaron mediante medición en modo de flexión con probetas rectangulares de 1\*3 cm. La siguiente tabla reúne las características dimensionales de las películas sometidas a prueba así como sus características reológicas. Estas películas se identifican, en la siguiente tabla, mediante el % de función -SH mencionado en la tabla anterior.

35

Película	Grosor (en µm)	Módulo E'
0	50	5,3*10 <sup>8</sup>
31,0	150	4,4*10 <sup>8</sup>
27,9	450	5,2*10 <sup>8</sup>
19,9	160	5,0*10 <sup>8</sup>

40 Los resultados indicados en la tabla anterior muestran que la introducción de una fase orgánica en la matriz de PVDF-HFP no induce modificaciones profundas de las propiedades mecánicas de la matriz.

Para someter a prueba la posibilidad de aplicar los materiales obtenidos según el procedimiento de la invención como membrana de pila de combustible, se procedió a la transformación química de las funciones -SH en -SO<sub>3</sub>H.

- 5 Para ello, se tratan las películas anteriormente mencionadas mediante un primer tratamiento oxidante con un baño que comprende agua oxigenada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% durante 24 horas a temperatura ambiente. A continuación, la película experimenta una acidificación mediante una disolución de ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N durante 24 horas a temperatura ambiente. Finalmente, se enjuaga la película en varios baños de agua destilada hasta que vuelve a pH neutro. Se conserva la película o bien en agua destilada, o bien en estado seco mediante un secado a vacío a 60°C durante la  
10 noche.

- Se determinan las mediciones de conductividad protónica mediante espectroscopía de impedancia compleja usando un banco de adquisición formado por un analizador de frecuencia (Solartron SI 1260) acoplado a una celda de medición dotada de 2 electrodos de platino (cuya superficie del electrodo es de 0,5 cm<sup>2</sup>). Se realizan las mediciones con inmersión en agua y a temperatura ambiente.  
15

Si se consideran las membranas como resistencias puras, la impedancia compleja  $Z(\omega)$  de la membrana corresponde a la combinación de una parte real ( $Z'$ ) y una imaginaria ( $Z''$ ) según la siguiente fórmula:

$$20 \quad Z(\omega) = (U/I) = Z' + Z'' = \text{Re}(Z) + \text{Im}(Z)$$

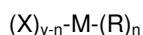
Se ilustra la evolución de  $Z''$  en función de  $Z'$  mediante el diagrama de Nyquist representado en la figura 1 asociado a una representación clásica del circuito equivalente de un electrolito.

- 25 Cuando se compara la evolución del diagrama de Nyquist  $Z''$  (en  $\Omega$ ) en función de  $Z'$  (en  $\Omega$ ) de la matriz de PVDF-HFP sola (curva a) con la de las membranas obtenidas según el procedimiento de la invención (respectivamente la curva b para la película 23, la curva c para la película 31, la curva d para la película 27,9 y la curva e para la película 19,9), se constata una reducción importante del tamaño de los semicírculos en el caso de las membranas obtenidas mediante el procedimiento de la invención con respecto a la matriz de PVDF-HFP sola es característica de las  
30 capacidades aumentadas de conducción de protones en el interior del material. Estos resultados demuestran que se introdujeron cargas inorgánicas conductoras en la matriz polimérica.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende una matriz polimérica y una carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones que comprende una etapa de síntesis *in situ* de dichas partículas en el interior de la matriz polimérica, realizándose dicha etapa de síntesis *in situ* mediante el método de sol-gel y que comprende las siguientes operaciones:

- una operación de puesta en contacto del o de los polímeros constituyentes de la matriz con uno o varios precursores de las partículas inorgánicas, respondiendo dicho o dichos precursores a la siguiente fórmula:



en la que:

\*M es un elemento metálico o un elemento metaloide;

\*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 que va de 0 a (y-1);

- una operación de hidrólisis-condensación de dicho o dichos precursores, por medio de lo cual se obtienen partículas inorgánicas que resultan de la hidrólisis-condensación de dichos precursores;

- en el caso en el que R es 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 en el que n=0, una operación de funcionalización de dichas partículas mediante grupos químicos intercambiadores de iones.

2. Procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende una matriz polimérica y una carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones que comprende una etapa de síntesis *in situ* de dichas partículas en el interior de la matriz polimérica, realizándose dicha etapa de síntesis *in situ* mediante el método de sol-gel y que comprende las siguientes operaciones:

- una operación de hidrólisis de uno o varios precursores de partículas inorgánicas de la siguiente fórmula:



en la que:

\*M es un elemento metálico o un elemento metaloide;

\*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 que va de 0 a (y-1);

- una operación de puesta en contacto del hidrolizado obtenido en la etapa anterior con el o los polímeros constituyentes de la matriz;

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

- en el caso en el que R es 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 en el que n=0, una operación de funcionalización de dichas partículas mediante grupos químicos intercambiadores de iones.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que M es silicio, titanio o aluminio.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que X es un grupo -OR' o un átomo de halógeno, representando R' un grupo alquilo.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R es un grupo intercambiador de cationes de fórmula  $-R^2-Z^1$ , en la que:

-  $R^2$  es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado, o un grupo hidrocarbonado cíclico;

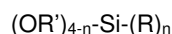
-  $Z^1$  es un grupo  $-SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-CO_2H$ , eventualmente en forma de sales.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R es un grupo de fórmula  $-R^2-Z^3$ , en la que:

-  $R^2$  es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado, o un grupo hidrocarbonado cíclico;

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

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



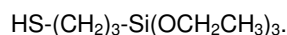
en la que:

- R' es tal como se define en la reivindicación 4;

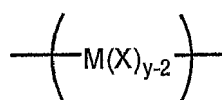
- R corresponde a la fórmula  $-R^2-Z^3$ , siendo  $R^2$  un grupo alquileo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono y siendo  $Z^3$  un grupo precursor de un grupo  $Z^1$  tal como se define en la reivindicación 5;

- n es un número entero que va de 1 a 3.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el precursor es el mercaptopropiltrióxosilano de fórmula:



9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el precursor se usa en combinación con un precondensado que comprende unidades de repetición de la siguiente fórmula:



en la que:

- M es un elemento metálico o metaloide tal como se define en la reivindicación 1 ó 2;

- X es un grupo tal como se define en la reivindicación 1 ó 2;

- y corresponde a la valencia del elemento M.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el o los polímeros constituyentes de la matriz se eligen de los polímeros termoplásticos fluorados.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que los polímeros termoplásticos fluorados son polímeros no intercambiadores de iones elegidos de los politetrafluoroetileno (conocidos con la abreviatura PTFE), los poli(fluoruros de vinilideno) (conocidos con la abreviatura PVDF), los copolímeros de etileno-propileno fluorados (conocidos con la abreviatura FEP), los copolímeros de etileno y de tetrafluoroetileno (conocidos con la abreviatura ETFE), los copolímeros de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropeno (conocidos con la abreviatura PVDF-HFP) y las mezclas de los mismos.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que los polímeros termoplásticos fluorados son polímeros intercambiadores de iones elegidos de los polímeros perfluorados sulfonados.



13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de síntesis *in situ* se realiza mediante extrusión.

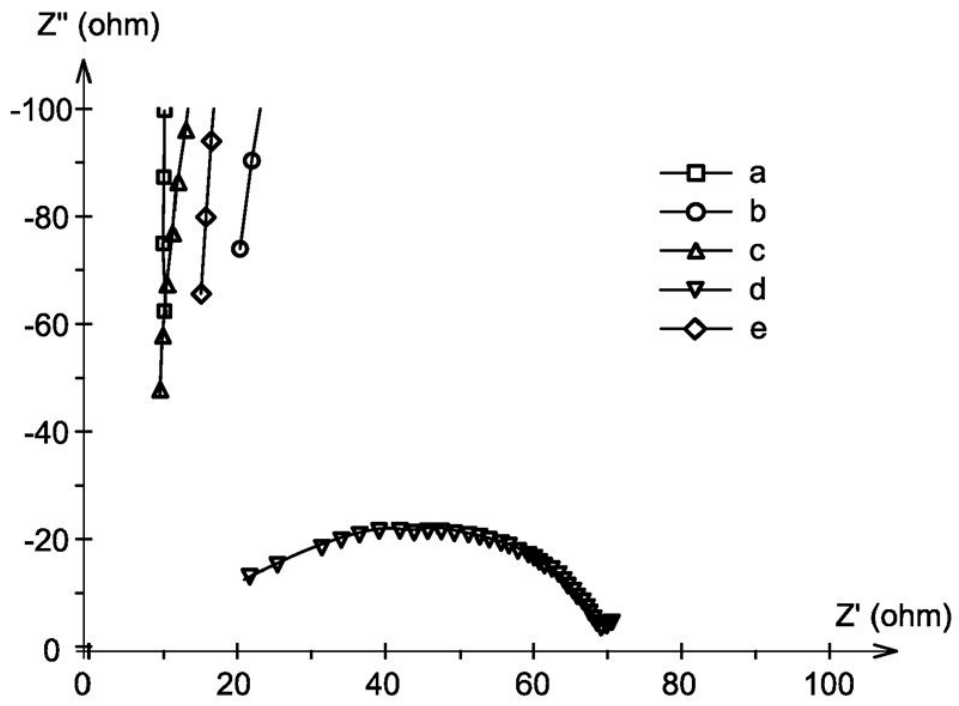


FIGURA ÚNICA