

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 438**

51 Int. Cl.:

C08J 5/22 (2006.01)

C08F 214/18 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

C08L 27/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2014 PCT/EP2014/058122**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14173888**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2014 E 14718616 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2989148**

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

30 Prioridad:

23.04.2013 FR 1353711

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

19.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AMEDURI, BRUNO;
GERARD, JEAN-FRANÇOIS;
BOUNOR LEGARE, VÉRONIQUE;
SECK, SÉRIGNE;
BUVAT, PIERRICK y
BIGARRE, JANICK**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 625 438 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 intercambiador de iones que comprende una matriz polimérica y una carga que consiste en partículas 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 aplicación en los campos que requieren un intercambio de iones, como es el caso de la purificación de efluentes y de la electroquímica o en los campos de la energía.

15

En particular, estos materiales compuestos pueden encontrar aplicación en el diseño de membranas de pilas de combustible, tales como membranas conductoras de protones para pilas de combustible que funcionan con H₂/aire o H₂/O₂ (conociéndose estas pilas con la abreviatura PEMFC para "Proton Exchange Membrane Fuel Cell" (pila de combustible de membrana de intercambio de protones)) o que funcionan con metanol/aire (conociéndose estas pilas con la abreviatura DMFC para "Direct Methanol Fuel Cell" (pila de combustible de metanol directo)).

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

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, en calor y en agua.

30

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

35

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

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 (H₂/aire o H₂/O₂ para las pilas PEMFC y metanol/aire para las pilas DMFC). Las propiedades de los materiales que constituyen las membranas son esencialmente 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, de los polibencimidazoles. 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[®] por la sociedad Dupont de Nemours o con la denominación Dow[®], FLEMION[®] o Aciplex[®] por las sociedades Dow Chemicals y Asahi Glass o incluso Aquivion[®] producido por Solvay. 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 300 euros/m²) 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

60

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

65

panel más grande de polímeros para formar parte de la constitución de la membrana.

Materiales de este tipo pueden ser 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 tóxicos, 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.

El documento WO 2011157727 A2 describe un procedimiento para obtener una membrana conductora de protones para pilas de combustible, que comprende una matriz polimérica y una carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones realizadas en el interior de la matriz polimérica mediante el método sol-gel. En los ejemplos, la matriz polimérica comprende poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropeno).

El artículo "Organic-Inorganic Hybrid Membrane: Thermally Stable Cation-Exchange membrane prepared by Sol-Gel Method", Nagarale R.K., *et. al.* *Macromolecules* 2004, páginas 10023-10030, describe una membrana electrolítica híbrida a base de un poli(alcohol vinílico) y partículas de sílice que comprenden grupos sulfónico. Las partículas se han creado después de la reacción de hidrólisis y policondensación del mercaptopropilmetilsilano y del ortosilicato de tetraetilo. Las funciones $-SO_3H$ se han obtenido mediante oxidación de grupos tiol.

El documento WO 2011121078 A1 describe un compuesto, que también puede usarse como conductora de protones para pilas de combustible, obtenido mediante la hidrólisis y la policondensación de un compuesto (M) que tiene grupos funcionales en el interior de una matriz que comprende un copolímero fluorado que tiene motivos recurrentes procedentes de al menos un monómero (met)acrílico.

El documento US 2004126638 A1 describe una membrana compuesta orgánica/inorgánica, que comprende un conductor protónico inorgánico y una matriz polimérica que comprende un copolímero de base orgánica que tiene grupos intercambiadores de iones tales como poli(fluoruro de vinilideno) injertado en el polímero de estireno polisulfonado (PVDF-g-SPS) y otro polímero fluorado diferente de dicho copolímero.

El documento US 2007232170 A1 describe un compuesto, para producir monofilamentos, que comprende un polímero fluorado modificado con un grupo lateral de compatibilización, un polímero fluorado y cargas. 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.

Exposición 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 fluorada 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 en presencia de un agente de compatibilización que consiste en un copolímero que comprende un primer motivo de repetición procedente de la polimerización de un monómero fluorado etilénico y en un segundo motivo de repetición procedente de la polimerización de un monómero (met)acrílico eventualmente fluorado, siendo dicho primer motivo de repetición diferente de dicho segundo motivo de repetición y siendo dicho copolímero diferente del o de los (co)polímeros que forman parte de la constitución de la matriz polimérica fluorada.

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, especialmente cuando las partículas se organizan en macrodominios en el interior de la matriz polimérica, lo que no permite garantizar una vía continua para el transporte protónico,

resolviéndose estos problemas por el hecho de que las partículas se generan *in situ* en el interior de la matriz, en presencia de un agente de compatibilización tal como se definió anteriormente, lo que permite que estas partículas se organicen en microdominios.

De manera más específica, el agente de compatibilización tal como se definió anteriormente contribuye a reducir la diferencia de energía de superficie entre las partículas inorgánicas constituyentes de la fase inorgánica muy hidrófilas gracias a la presencia de un motivo de repetición (met)acrílico eventualmente fluorado y la matriz polimérica generalmente hidrófoba gracias a la presencia de dicho motivo de repetición fluorado etilénico.

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.

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

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:

- una operación de puesta en contacto del o de los polímeros constituyentes de la matriz, de dicho agente de compatibilización 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.

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:

- una buena miscibilidad entre los precursores, el o los polímeros constituyentes de la matriz y el o los agentes de compatibilización, 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.

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:

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



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 así como del agente de compatibilización tal como se definió anteriormente;

- 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.

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.

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.

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, tal como ácido metanosulfónico.

Una vez realizada la operación de hidrólisis, se añade el hidrolizado al/a los polímero(s) destinado(s) a constituir la matriz polimérica así como el agente de compatibilización 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.

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.

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.

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.

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.

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, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono y eventualmente del que uno o varios átomos de hidrógeno se sustituyen por un átomo de halógeno, tal 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 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 y eventualmente del que uno o varios átomos de hidrógeno se sustituyen por un átomo de halógeno, tal como flúor o R^2 es 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.

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.

A modo de ejemplo, R^2 puede ser un grupo perfluoroalquileo, tal 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 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 y eventualmente del que uno o varios átomos de hidrógeno se sustituyen por un átomo de halógeno, tal como flúor o R^2 es un grupo hidrocarbonado cíclico, tal como un grupo aromático o heterocíclico;

- 5 - Z^2 es un grupo amina, eventualmente en forma de una sal (en cuyo caso puede denominarse grupo amonio), 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.

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.

- 15 A modo de ejemplo, R^2 puede ser un grupo perfluoroalquileo, tal como un grupo $-CF_2-$.

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

- 20 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.

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

- 25 - 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 y eventualmente del que uno o varios átomos de hidrógeno se sustituyen por un átomo de halógeno, tal como flúor o R^2 es un grupo hidrocarbonado cíclico, por ejemplo, un grupo aromático o heterocíclico;

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

A modo de ejemplo, R^2 puede ser un grupo perfluoroalquileo, tal como un grupo $-CF_2-$.

- 35 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.

- 40 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.

- 45 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.

- 50 Por tanto, precursores que responden a esta especificidad pueden ser precursores que responden a la siguiente fórmula (II):



en la que:

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

- 60 - 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 eventualmente del que uno o varios átomos de hidrógeno se sustituyen por un átomo de halógeno, tal como flúor y siendo Z^3 un grupo precursor de un grupo Z^1 o de un grupo Z^2 tal como se mencionó anteriormente;

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

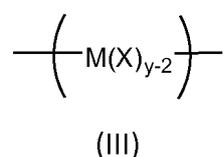
Por ejemplo, Z^3 puede ser un grupo tiol.

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

- 5 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.

- 10 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.

- 15 Los precursores anteriormente mencionados, independientemente de la variante usada, y en particular para la segunda variante, pueden usarse en combinación con un precondensado que comprende unidades de repetición de la siguiente fórmula (III):



- 20 en la que:

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

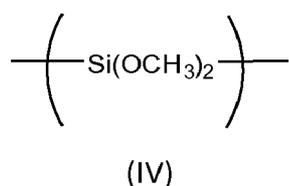
- X es un grupo tal como se definió anteriormente;

- 25

- 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.

- 30 A modo de ejemplo, puede tratarse, por tanto, de un precondensado de dimetoxisilano que comprende unidades de repetición de la siguiente fórmula (IV):



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

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

- 40

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.

- 45 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.

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

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

- 55

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.

- 5 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[®] por la sociedad Dupont de Nemours, o ACIPLEX-S[®] de la sociedad Asahi Chemical, o incluso Aquivion[®] de la sociedad Solvay.

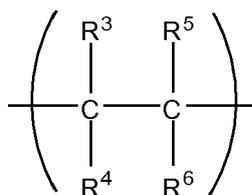
10 Los polímeros fluorados, debido a la presencia de enlaces -C-F estables (con una energía de enlace de 485 kJ/mol), constituyen polímeros que presentan excelentes propiedades y características, tales como la antiadherencia, la resistencia a la abrasión, la resistencia a la corrosión, la resistencia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

- 15 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.

20 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%.

25 Los agentes de compatibilización tal como se mencionaron anteriormente consisten en un copolímero que comprende un primer motivo de repetición procedente de la polimerización de un monómero fluorado etilénico y de un segundo motivo de repetición procedente de la polimerización de un monómero (met)acrílico eventualmente fluorado.

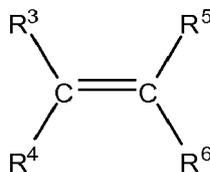
De manera más específica, el primer motivo de repetición puede responder a la siguiente fórmula (V):



(V)

30 en la que R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo, con la condición de que uno al menos de los grupos R³ a R⁶ represente un átomo de flúor, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo, en cuyo caso el monómero fluorado etilénico que permite la obtención de este motivo de repetición es un monómero de la siguiente fórmula (VI):

35



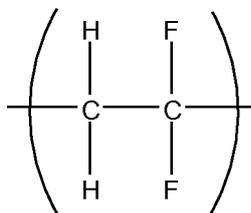
(VI)

siendo los R³ a R⁶ tal como se definieron anteriormente.

- 40 Por grupo perfluoroalquilo, se entiende de manera clásica, en lo anterior y en lo que sigue, un grupo alquilo del que todos los átomos de hidrógeno se reemplazan por átomos de flúor, respondiendo este grupo a la fórmula -C_nF_{2n+1}, correspondiendo n al número de átomos de carbono, pudiendo ir este número de 1 a 5, pudiendo ser un grupo de este tipo un grupo de fórmula -CF₃.

- 45 Por grupo perfluoroalcoxilo, se entiende, de manera clásica, en lo anterior y en lo que sigue, un grupo -O-alquilo del que todos los átomos de hidrógeno se reemplazan por átomos de flúor, respondiendo este grupo a la fórmula -O-C_nF_{2n+1}, correspondiendo n al número de átomos de carbono, pudiendo ir este número de 1 a 5, pudiendo ser un grupo de este tipo un grupo de fórmula -O-CF₃.

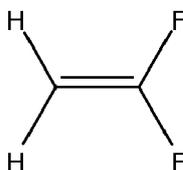
Por tanto, un motivo de repetición particular que se encuentra dentro del ámbito de la definición general de los motivos de repetición de fórmula (V) puede corresponder a un motivo de repetición de la siguiente fórmula (VII):



(VII)

5

por medio de lo cual el monómero, del que procede este motivo de repetición, responde a la siguiente fórmula (VIII):



(VIII)

10

conociéndose este monómero con el nombre de fluoruro de vinilideno (conocido con la abreviatura VDF).

Otros motivos de repetición particulares que se encuentran en el ámbito de la definición general de los motivos de repetición de fórmula (V) pueden corresponder a los siguientes motivos particulares:

15

- un motivo de repetición 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 motivo de repetición, es clorotrifluoroetileno (conocido con la abreviatura CTFE) o bromotrifluoroetileno;

20

- un motivo de repetición para el que R^3 , R^5 y R^6 son átomos de flúor y R^4 es un grupo $-CF_3$, en cuyo caso el monómero, del que procede este motivo de repetición, es hexafluoropropileno (conocido con la abreviatura HFP);

- un motivo de repetición 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 motivo de repetición, es trifluoroetileno (conocido con la abreviatura TrFE);

25

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

- un motivo de repetición para el que R^3 a R^5 son átomos de flúor y R^6 es un grupo $-OCF_3$;

30

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

- un motivo de repetición para el que R^3 a R^5 son átomos de hidrógeno y R^6 es un grupo $-CF_3$;

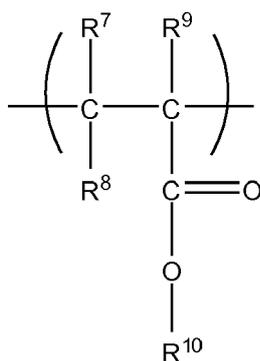
35

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

- un motivo de repetición 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.

40

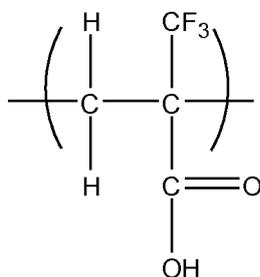
De manera más específica, el segundo motivo de repetición puede responder a la siguiente fórmula (IX):



(IX)

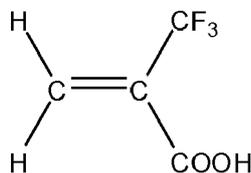
en la que:

- 5 - R⁷ y R⁸ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno;
- R⁹ representa un grupo perfluoroalquilo; y
- 10 - R¹⁰ representa un átomo de hidrógeno o un contraión catiónico.
- Por contraión catiónico, se entiende, de manera clásica, un catión adecuado para neutralizar la carga negativa que porta el grupo -COO-, pudiendo elegirse este contraión catiónico de los cationes procedentes de elementos alcalinos, los cationes amonio.
- 15 Por tanto, un motivo de repetición particular que se encuentra en el ámbito de la definición general de los motivos de repetición de fórmula (IX) puede corresponder a un motivo de repetición de la siguiente fórmula (X):



(X)

- 20 por medio de lo cual el monómero, del que procede este motivo de repetición, responde a la siguiente fórmula (XI):



(XI)

- 25 conociéndose este monómero con el nombre de ácido 2-trifluorometacrílico.
- Un agente de compatibilización específica según la definición de la invención es un copolímero que comprende, como primer motivo de repetición, un motivo de repetición de fórmula (VII) y que comprende, como segundo motivo de repetición, un motivo de repetición de fórmula (X).
- 30 En el interior de un copolímero de este tipo, la razón molar entre el primer motivo de repetición y el segundo motivo de repetición puede estar comprendida entre 50/50 y 99,9/0,1 y más particularmente entre 55/45 y 90/10.
- El copolímero constituyente del agente de compatibilización puede presentar una masa molar comprendida entre

1000 y 1.000.000 g/mol, y más ventajosamente entre 4000 y 100.000 g/mol.

El agente de compatibilización puede estar comprendido, en la mezcla en la que se desarrolla la etapa *in situ*, en un contenido que va del 0,1 al 20% en masa, preferiblemente del 3 al 10% en masa con respecto a la masa total del o de los polímeros destinados a formar parte de la constitución de la matriz polimérica fluorada.

Estos agentes de compatibilización pueden prepararse previamente mediante una etapa de copolimerización por radicales que implica al menos dos tipos de monómeros distintos (al menos un monómero etilénico fluorado y al menos un monómero fluorado (met)acrílico) y al menos un iniciador de la polimerización.

Dicho iniciador puede ser peroxidicarbonato de terc-butil-ciclohexilo, que puede estar comprendido entre el 0,01% y el 2% en masa con respecto a la masa total de los monómeros y, preferiblemente, entre el 0,05% y el 1%.

La etapa de síntesis *in situ* de las partículas puede realizarse, ventajosamente, mediante extrusión del o de los polímeros destinados a constituir la matriz, del agente de compatibilización y de los precursores anteriormente mencionados o del hidrolizado, eventualmente en presencia de un precondensado, 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, el o los agentes de compatibilización y los precursores o el hidrolizado, eventualmente en presencia de un precondensado tal como se definió anteriormente, 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 un perfil de temperatura particular, de tal modo que se desencadenen las reacciones de hidrólisis-condensación características concretamente del procedimiento sol-gel. Así puede hablarse de extrusión reactiva.

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 la 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 μm 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:

- una operación de puesta en contacto, en una prensa extrusora, de uno o varios polímeros fluorados constituyentes de la matriz polimérica, de un agente de compatibilización según la invención (por ejemplo, un agente de compatibilización que consiste en un copolímero que comprende un primer motivo de repetición de fórmula (VII) y un segundo motivo de repetición de fórmula (X)) con uno o varios precursores de las partículas inorgánicas anteriormente mencionadas, respondiendo dicho o dichos precursores a la siguiente fórmula (I):



en la que:

*M es un elemento metálico o un elemento metaloide;

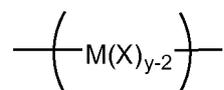
5 *X es un grupo químico hidrolizable;

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

*y corresponde a la valencia del grupo M; y

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

usándose dicho o dichos precursores en asociación con un precondensado de la siguiente fórmula (III):



(III)

15

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

20 - 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;

25 - 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 la siguiente fórmula (II):



en la que:

30

- R' es tal como se definió anteriormente;

35 - 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 eventualmente del que uno o varios átomos de hidrógeno se sustituyen por un átomo de halógeno, tal como flúor y Z^3 es un grupo precursor de un grupo Z^1 o Z^2 tal como se mencionó anteriormente;

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

40 Un precursor que responde a esta definición facilitada anteriormente puede ser el mercaptopropiltriétoxissilano 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 politetrametoxissilano.

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

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:

50

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



*M es un elemento metálico o un elemento metaloide;

55

*X es un grupo químico hidrolizable;

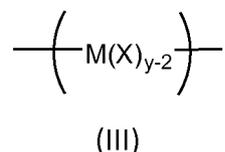
*R es un grupo de fórmula $-R^2-Z^3$ tal como se definió anteriormente;

*y corresponde a la valencia del grupo M; y

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

5

usándose dicho o dichos precursores en asociación con un precondensado de la siguiente fórmula (III):



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

- 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 y al menos un agente de compatibilización según la invención (por ejemplo, un agente de compatibilización que consiste en un copolímero que comprende un primer motivo de repetición de fórmula (VII) y un segundo motivo de repetición de fórmula (X));

15

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

20 - una operación de transformación del grupo Z³ anteriormente mencionado en un grupo químico intercambiador de iones Z¹.

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



25

en la que:

- R' es tal como se definió anteriormente;

30 - R corresponde a la fórmula -R²-Z³, siendo R² un grupo alquileo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y eventualmente del que uno o varios átomos de hidrógeno se sustituyen por un átomo de halógeno, tal como flúor y Z³ es un grupo precursor de un grupo Z¹ 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 mercaptopropiltrióxosilano de fórmula HS-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)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.

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

45

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

- 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;

50

- 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;

55 - 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 Estos materiales pueden definirse, según la invención, como materiales compuestos que comprende una matriz polimérica fluorada, al menos un agente de compatibilización tal como se definió anteriormente y una carga que

consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones.

Las características referentes a la matriz polimérica, el agente de compatibilización y las partículas inorgánicas intercambiadoras de iones enunciadas con objeto del procedimiento pueden retomarse al considerar los materiales como tales.

De manera más específica, un material según la invención puede ser un material para el que:

- la matriz polimérica es una matriz de un copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropeno;
- un agente de compatibilización que consiste en un copolímero que comprende un primer motivo de repetición de fórmula (VII) y un segundo motivo de repetición de fórmula (X);
- partículas de sílice funcionalizadas con grupos conductores de protones de fórmula $-(CH_2)_3-SO_3H$.

El procedimiento de la invención así como los materiales de la invención pueden 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:

- las pilas de combustible, por ejemplo, las pilas de combustible que funcionan con H_2 /aire o H_2/O_2 (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 formar parte de la constitución de membranas intercambiadoras de protones;

- las baterías de litio, pudiendo dichos materiales diseñados mediante este procedimiento formar parte de la constitución de los electrolitos;

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

*el campo del electrocromismo.

Por tanto, el procedimiento de la invención y los materiales de la invención pueden estar destinados 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.

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

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.

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.

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

Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1 a 3 representan fotografías tomadas mediante microscopía electrónica de tres ejemplos de materiales preparados según un modo de realización de la invención expuesto en el ejemplo 4.

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

Exposición detallada de modos de realización particulares

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un agente de compatibilización usado en el marco del procedimiento de la

invención, a saber un copolímero procedente de la copolimerización por radicales de fluoruro de vinilideno (simbolizado con la abreviatura VDF) y de ácido 2-trifluorometacrílico (simbolizado con la abreviatura MAF).

Debido al estado gaseoso de VDF, se realiza la copolimerización en un autoclave de 100 ml de Parr Hastelloy equipado con un manómetro, con un disco de ruptura y con válvulas de introducción de gas y de separación. Además, un dispositivo electrónico regulado controla a la vez la agitación y el calentamiento del autoclave. Antes de la introducción de los reactivos, se presuriza el autoclave a 30 bares de nitrógeno durante 1 hora para verificar la estanqueidad en el mismo. Una vez evacuado el nitrógeno, se pone el reactor a vacío durante 40 minutos, después se introducen en el mismo ácido 2-trifluorometacrílico (13,71 g; 0,0978 mol), peroxidicarbonato de bis(terc-butil-ciclohexilo) (2,951 g, 7,41 mmol), 30 ml de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 30 ml de acetonitrilo. A continuación, se enfría el autoclave a -20°C por medio de una mezcla de acetona/nitrógeno líquido, después se introduce en el mismo VDF (27 g; 0,422 mol). A continuación, se calienta el autoclave progresivamente hasta 60°C y se registran la evolución de la presión y la temperatura. En el transcurso de la copolimerización, se observa un aumento de la presión en el interior del reactor (26 bares) debido a la exotermia de la reacción (70°C) y después una disminución de la misma provocada por la conversión de VDF en el copolímero en disolución. En el transcurso de la hora siguiente a este fenómeno de exotermia, la presión pasa de 26 bares a 5 bares con una temperatura mantenida a 60°C. Tras la reacción y el enfriamiento, se deja el autoclave en hielo durante 30 minutos y después se desgasifica. Se calcula la conversión de VDF mediante el coeficiente $(m-\delta m)/m$, donde m y δm designan, respectivamente, las masas de VDF de partida y la diferencia de masa del autoclave antes y tras la desgasificación (cuando $\delta m=0$, esto significa que la tasa de conversión de VDF es del 100 %). Se desgasifica el autoclave (de modo que se separe el VDF que no haya reaccionado) y se determinó la tasa de conversión de VDF por doble pesada (65%). Tras la apertura del autoclave, se destilan los disolventes y después se precipita el producto en bruto en 2 litros de pentano frío. Se filtra el producto obtenido y después se seca durante 24 horas a 60°C, por medio de lo cual se obtienen 33,1 g del copolímero anteriormente mencionado y que se denomina copolímero poli(VDF-co-MAF) (o de manera más sucinta, copolímero YP1), caracterizándose este copolímero mediante espectroscopía RMN. Se presenta en forma de un polvo blanco que comprende el 55% molar de VDF y el 45% molar de MAF.

Ejemplo 2

Se realiza el mismo procedimiento con un autoclave de 600 ml a partir de 65,24 g (0,46 mol) de MAF, 18,1 g (45 mmol) de peroxidicarbonato de bis(terc-butil-ciclohexilo), 200 ml de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 200 ml de acetonitrilo. Tras la inserción de VDF (162 g, 2,52 mol), se calienta el autoclave progresivamente hasta 60°C y se mantiene la temperatura 12 horas. Como en el ejemplo 1, se observa una exoterma hasta aproximadamente 95°C que induce un aumento de presión hasta 54 bares, después de aproximadamente 3 horas, una caída de presión a 10 bares. Tras la reacción y el enfriamiento, se enfría el autoclave y después se desgasifica (pérdida de 32 g correspondiente a una conversión de VDF del 80%). Se presenta en forma de un polvo blanco (176,4 g; 78%) que comprende el 69% molar de VDF y el 31% molar de MAF. Este copolímero se denomina copolímero poli(VDF-co-MAF) (o de manera más sucinta, copolímero YP2).

Ejemplo 3

Se realiza el mismo procedimiento con un autoclave de 100 ml a partir de 3,63 g (0,026 mol) de MAF, 2,95 g (7,41 mmol) de peroxidicarbonato de bis(terc-butil-ciclohexilo), 50 ml de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 30 ml de acetonitrilo y 40 ml de agua desionizada desgasificada. Tras la inserción de VDF (32 g, 0,50 mol), se calienta el autoclave progresivamente hasta 60°C y se mantiene la temperatura 12 horas. Como en el ejemplo 1, se observa una exoterma hasta aproximadamente 85°C que induce un aumento de presión hasta 50 bares seguido por una caída de presión a 24 bares. Tras la reacción y el enfriamiento, se enfría el autoclave y después se desgasifica (pérdida de 6 g correspondiente a una conversión de VDF del 81%). Se presenta en forma de un polvo blanco (28,1 g; 79%) que comprende el 87% molar de VDF y el 13% molar de MAF. Este copolímero se denomina copolímero poli(VDF-co-MAF) (o de manera más sucinta, copolímero YP3).

Ejemplo 4

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, cuyos modos de preparación se mencionan en los ejemplos anteriores.

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

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 mercaptopropiltriethoxisilano $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3]$ y B g de un precondensado de dimetoxisilano, cuyo motivo de repetición es $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-\text{O}-$.

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 copolímero poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropeno) (simbolizado por PVDF-HFP) y un agente de compatibilización a base de VDF y de MAF.

ES 2 625 438 T3

Las condiciones operativas de la etapa de hidrólisis previa para los diferentes ensayos puestos en práctica se enuncian en la siguiente tabla (siendo $x=y$).

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

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

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 11,4 g de un copolímero de PVDF-HFP, 0,6 g de un agente de compatibilización así como los hidrolizados previamente preparados, cuyas características en cuanto a componentes se encuentran en la

15 tabla anterior.

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 agente de compatibilización puestas en práctica para los diferentes ensayos (siendo el agente de compatibilización, respectivamente YP1 para el ensayo 1, YP1 para el ensayo 2a, YP2 para el ensayo 2b, YP3 para el ensayo 2c, YP1 para el ensayo 3).

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

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 funcionalizadas.

Ensayo	PVDF-HFP + YP (salvo para el ensayo 2d sin YP)	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	12	2,52	14,40	4,01	22,91	5,50	31,42
2a, 2b, 2c	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
2d	11,4	5,07	29,17	2,99	17,20	5,98	34,41

La masa de función SH corresponde a la masa de $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiO}_3/2$ creada tras la reacción de hidrólisis-condensación del mercaptopropiltriethylsilano, es decir, corresponde a $(A \cdot 127/238,42)$, correspondiendo A a la masa de mercaptopropiltriethylsilano anteriormente mencionada, correspondiendo 127 a la masa molar de $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiO}_3/2$ y correspondiendo 238,42 a la masa molar de mercaptopropiltriethylsilano.

35 El porcentaje en masa de función -SH es un porcentaje en masa de SH con respecto a la masa total del material final. Se evalúa este porcentaje en masa, tras la consideración de las reacciones de hidrólisis-condensación, mediante la siguiente fórmula:

40

ES 2 625 438 T3

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

donde:

5 - A, B, C y D corresponden respectivamente a las masas de mercaptopropiltrióxido de silano (masa molar de 238,42), de precondensado (masa molar de 106,2), de PVDF-HFP y de agente de compatibilización; y

- 60 corresponde a la masa molar de SiO₂ procedente de la hidrólisis-condensación del precondensado.

10 Se determinan la masa y el porcentaje en masa de partículas inorgánicas funcionales de la siguiente manera.

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

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

15 Se determinan la masa y el porcentaje en masa de partículas inorgánicas no funcionales de la siguiente manera.

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

20
$$\% = (A \cdot 52 / 238,42 + B \cdot 60 / 106,2) / [(A \cdot 127 / 238,42) + (B \cdot 60 / 106,2) + C + D] \cdot 100$$

correspondiendo 52 a la masa molar de SiO_{3/2} proveniente de las reacciones de hidrólisis-condensación del compuesto mercaptopropiltrióxido de silano.

25 El comportamiento y las propiedades finales de los materiales híbridos obtenidos dependen estrechamente de la morfología y, por tanto, del tamaño de las cargas así como de sus dispersiones en el interior de la matriz polimérica. Los agentes de compatibilización se usan al 5% en masa con respecto a PVDF-HFP. Las figuras 1 a 4 adjuntas en el anexo ilustran fotografías de los materiales obtenidos respectivamente a partir de los agentes de compatibilización YP1, YP2 e YP3 (siendo los materiales los obtenidos respectivamente según los ensayos 2a, 2b y 2c). La última

30 figura es una fotografía del material obtenido sin agente de compatibilización (siendo el material el obtenido según el ensayo 2d).

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

35 macrocampos.

Ejemplo 5

40 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 -SO₃H en los materiales anteriormente mencionados, para los materiales referenciados a continuación como "material YP1", "material YP2" y "material YP3" (procedentes respectivamente de los ensayos 2a, 2b y 2c anteriormente mencionados).

45 Para ello, se tratan estos materiales mediante inmersión en una disolución oxidante de agua oxigenada H₂O₂ al 50% en masa durante 7 días a temperatura ambiente.

Tras 7 días de agitación, se enjuagan los materiales tres veces con agua permutada y después se procede a un cuarto enjuagado durante 24 horas, con el fin de eliminar el resto de agua oxigenada y cualquier forma de impureza.

50

A continuación, se determina el número de sitios conductores protónicos, también denominado capacidad de intercambio iónico (conocida con la abreviatura CEI) mediante valoración directa ácido-básica. Para ello, se sumergen los materiales en una disolución de NaCl 2 M durante 24 horas para un intercambio total de los protones de los grupos -SO₃H. A continuación, se secan a vacío los materiales así obtenidos durante 24 horas a 60°C antes

55 de determinar la masa seca de los mismos (denominada M_{sec}).

Se valoran los protones liberados en la disolución mediante colorimetría (mediante el uso de fenoltaleína) con una disolución valorante de NaOH 0,05 M.

60 Entonces se determina la CEI mediante la siguiente fórmula:

$$\text{CEI (en meq.g}^{-1}\text{)} = (1000 \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) / M_{\text{sec}}$$

en la que:

65

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

- V_{NaOH} corresponde al volumen de NaOH a la equivalencia; y

- M_{sec} corresponde a la masa seca del material.

5

Las capacidades de intercambio iónico obtenidas con los diferentes materiales sometidos a prueba aparecen en la tabla a continuación.

Material	CEI
Material YP1	1,26
Material YP2	0,92
Material YP3	0,95

10 Los materiales anteriormente mencionados presentan todos una gran capacidad de intercambio iónico, cuyos valores son del mismo orden de magnitud que los de Nafion[®].

Además, la morfología lograda con el uso de agentes de compatibilización según la definición de la invención permite obtener una red percolada de partículas inorgánicas conductoras de protones en el interior de la matriz polimérica.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un material compuesto que comprende una matriz polimérica fluorada 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 en presencia de un agente de compatibilización que consiste en un copolímero que comprende un primer motivo de repetición procedente de la polimerización de un monómero fluorado etilénico y en un segundo motivo de repetición procedente de la polimerización de un monómero (met)acrílico eventualmente fluorado, siendo dicho primer motivo de repetición diferente de dicho segundo motivo de repetición y siendo dicho copolímero diferente del o de los (co)polímeros que forman parte de la constitución de la matriz polimérica fluorada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de síntesis *in situ* se realiza en una prensa extrusora.

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

4. 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 siguientes operaciones:

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



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 del o de 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 con grupos químicos intercambiadores de iones.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de síntesis *in situ* se realiza mediante el método sol-gel que comprende las siguientes etapas:

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



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 así como el agente de compatibilización según la reivindicación 1;

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

5 - 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 con grupos químicos intercambiadores de iones.

6. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, en el que X es un grupo

10 - OR' o un átomo de halógeno, R' que representa un grupo alquilo.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que R es un grupo de intercambio catiónico de fórmula -R²-Z¹, en la que:

15 - R² es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado, y eventualmente del que uno o varios átomos de hidrógeno se sustituyen por un átomo de halógeno, tal como flúor, o R² es un grupo hidrocarbonado cíclico;

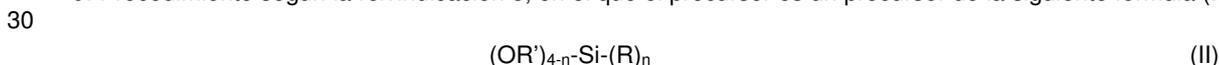
20 - Z¹ es un grupo -SO₃H, -PO₃H₂, -CO₂H, eventualmente en forma de sales.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que R es un grupo de fórmula -R²-Z³, en la que:

25 - R² es un enlace sencillo, un grupo alquileo, lineal o ramificado, y eventualmente del que uno o varios átomos de hidrógeno se sustituyen por un átomo de halógeno, tal como flúor o R² es un grupo hidrocarbonado cíclico;

- Z³ es un grupo precursor de un grupo Z¹ según la reivindicación 7.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el precursor es un precursor de la siguiente fórmula (II):



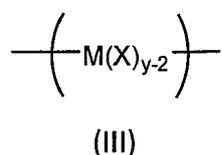
en la que:

35 - R' es según la reivindicación 6;

- R corresponde a la fórmula -R²-Z³, siendo R² un grupo alquileo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, y eventualmente del que uno o varios átomos de hidrógeno se sustituyen por un átomo de halógeno, tal como flúor y Z³ es un grupo precursor de un grupo Z¹ según la reivindicación 7;

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

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que el o los precursores se usan en combinación con un precondensado que comprende unidades de repetición de la siguiente fórmula (III):



en la que:

50 - M es un elemento metálico o metaloide según la reivindicación 4 ó 5;

- X es un grupo según la reivindicación 4 ó 5;

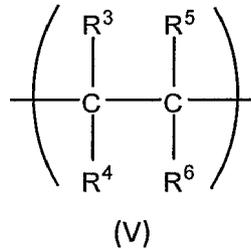
- y corresponde a la valencia del elemento M.

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

60 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que los polímeros termoplásticos fluorados son polímeros no intercambiadores de iones elegidos de los politetrafluoroetilenos (conocidos con la abreviatura PTFE), los poli(fluoruros de vinilideno) (conocidos con la abreviatura PVDF), los copolímeros de etileno fluorado-propileno

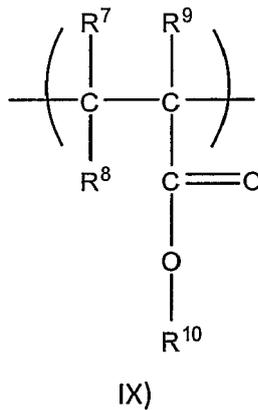
(conocidos con la abreviatura FEP), los copolímeros de etileno y de tetrafluoroetileno (conocidos con la abreviatura ETFE), los copolímero de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropeno (conocidos con la abreviatura PVDF-HFP) y las mezclas de los mismos.

- 5 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, para el agente de compatibilización, el primer motivo de repetición responde a la siguiente fórmula (V):



- 10 en la que R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo, con la condición de que uno al menos de los grupos R^3 a R^6 represente un átomo de flúor, un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxilo.

- 15 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, para el agente de compatibilización, el segundo motivo de repetición responde a la siguiente fórmula (IX):



en la que:

- 20 - R^7 y R^8 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno;
- R^9 representa un átomo perfluoroalquilo; y
- 25 - R^{10} representa un átomo de hidrógeno o un contraión catiónico.

15. Material compuesto que comprende una matriz polimérica fluorada, al menos un agente de compatibilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y una carga que consiste en partículas inorgánicas intercambiadoras de iones.

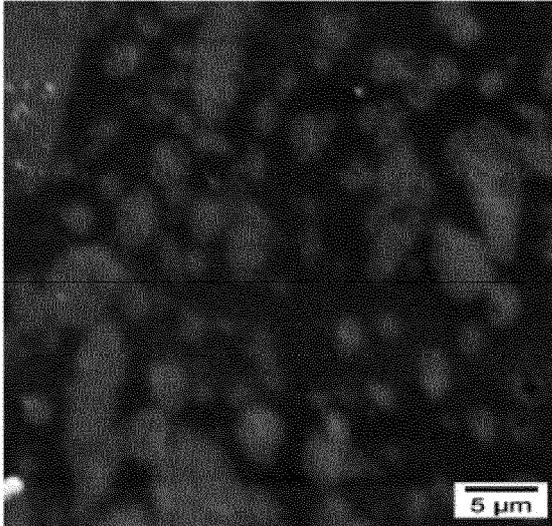


FIG.1

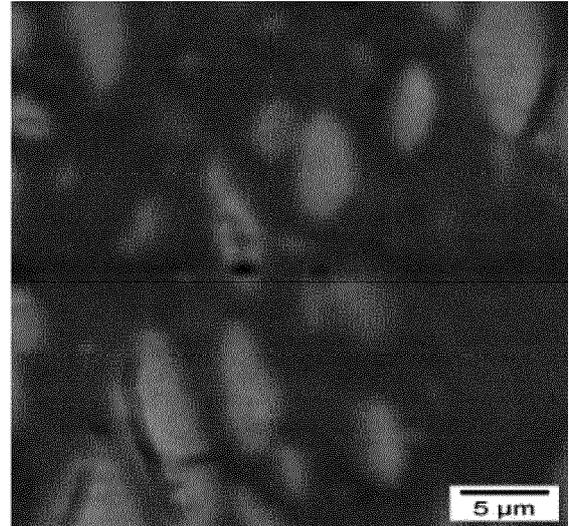


FIG.2

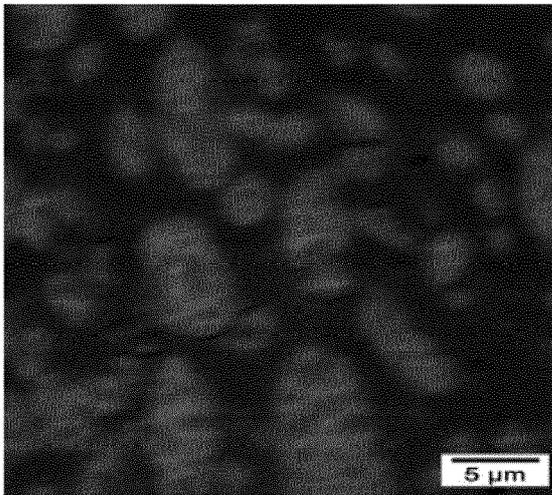


FIG.3

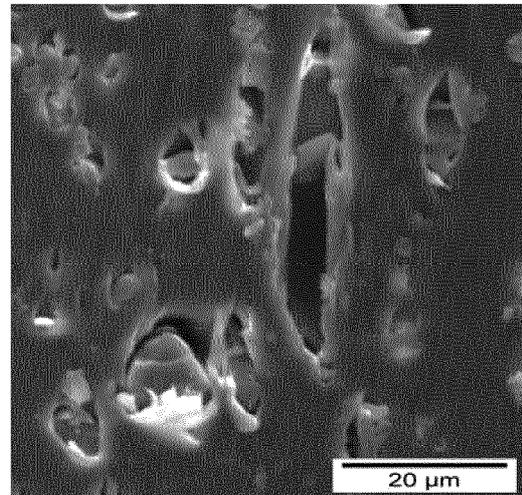


FIG.4