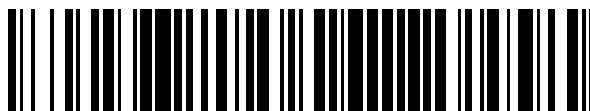


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 477**

51 Int. Cl.:

C08F 214/24 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

C08F 216/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2014 PCT/EP2014/077354**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15086736**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2014 E 14809871 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 3080173**

54 Título: **Copolímeros que comprenden grupos protógenos reticulables utilizables para constituir membranas de pilas de combustible**

30 Prioridad:

13.12.2013 FR 1362634

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

27.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BUVAT, PIERRICK;
BIGARRE, JANICK;
SOUQUET-GRUMEY, JULIEN;
DAVID, GHISLAIN;
LABALME, ETIENNE;
LOUBAT, CÉDRIC y
BOUDEVIN, GILLES**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 656 477 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

Copolímeros que comprenden grupos protógenos reticulables utilizables para constituir membranas de pilas de combustible

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a copolímeros reticulables que comprenden grupos protógenos específicos, de los que una parte constituyen grupos reticulables.

10

Estos copolímeros reticulables presentan excelentes propiedades físico-químicas, en particular, en términos de propiedades de intercambio iónico, estabilidad térmica, estabilidad química (como inercia química e insolubilidad) y propiedades mecánicas, pudiendo ser aplicados en la preparación de membranas de intercambio de iones destinadas a pilas de combustible, en particular pilas de combustible PEMFC (que significa "Proton Exchange Membrane Fuel Cell" para "pila de combustible de membrana de intercambio de protones") y DMFC (que significa "Direct Methanol Fuel Cell" para "pila combustible directa de metanol").

15

Estado de la técnica anterior

20

Una pila de combustible comprende, normalmente, un apilamiento de celdas elementales, en cuyo interior tiene lugar una reacción electroquímica entre dos reactivos que se introducen de manera continua. El combustible, como hidrógeno, para las pilas que funcionan con mezclas de hidrógeno/oxígeno (PEMFC) o el metanol para pilas que funcionan con mezclas de metanol/oxígeno (DMFC), está dispuesto en contacto con el ánodo, mientras que el comburente, generalmente oxígeno, está dispuesto en contacto con el cátodo. El ánodo y el cátodo están separados por un electrolito, de tipo membrana de intercambio de iones. La reacción electroquímica, en la que la energía es convertida en energía eléctrica, se divide en dos semi-reacciones:

25

- una oxidación del combustible, que se desarrolla en la superficie interfacial ánodo/electrolito produciendo, en el caso de pilas de hidrógeno, protones H^+ , que atraviesan el electrolito en dirección del cátodo, y electrones, que llegan al circuito exterior, con el fin de contribuir a la producción de energía eléctrica;

30

- una reducción del comburente, que se desarrolla en la superficie interfacial electrolito/cátodo, con producción de agua, en el caso de pilas de hidrógeno.

35

La reacción electroquímica tiene lugar a nivel de un conjunto electrodo-membrana-electrodo.

El conjunto electrodo-membrana-electrodo es un conjunto de grosor muy fino de aproximadamente un milímetro, y cada electrodo es alimentado por el gas combustible y el comburente, por ejemplo, mediante una placa acanalada, denominada placa bipolar.

40

La membrana conductora iónica es generalmente una membrana orgánica que comprende grupos iónicos que, en presencia de agua, permiten la conducción de los protones producidos en el ánodo por la oxidación del hidrógeno.

45

Más precisamente, en medio acuoso, los grupos ácidos portados por las membranas se disocian totalmente y liberan protones libres, que se rodean por una o varias moléculas de agua, asegurando así un transporte de protones según un mecanismo portador asegurado por el agua de hidratación. La movilidad de los protones en la membrana está por tanto estrechamente asociada a su contenido de agua (es decir, dicho de otro modo, a la capacidad de hinchamiento de la membrana) y a la conductividad de la membrana (asociada al número de sitios ácidos de la misma).

50

Además de la capacidad para asegurar la conducción protónica, las membranas deben responder también a las características siguientes:

55

- una baja permeabilidad a los gases (particularmente al gas H_2 para las pilas PEMFC y al vapor de metanol para las pilas DMFC), con el fin de asegurar una buena estanqueidad entre los compartimentos anódico y catódico de la pila, así como un máximo rendimiento eléctrico y catalítico;

60

- una toma de agua suficiente para favorecer un buen grado de hinchamiento, con el fin de asegurar un buen transporte protónico a partir de una disociación de los protones ácidos, formando así una fase iónica hidratada en la totalidad del volumen de la membrana;

65

- una buena estabilidad electroquímica y mecánica, particularmente una inocuidad reactiva frente a gases reactivos (como hidrógeno o los vapores de metanol) y una resistencia a las presiones gaseosas a las que está sometida la pila.

Para intentar superar estas exigencias, los primeros polímeros que fueron elaborados eran polímeros que presentan

5 grupos protógenos de tipo ácido sulfónico, más particularmente polímeros perfluorados sulfónicos como Nafion®. Estos polímeros presentan una buena transferencia protónica gracias a una fuerte acidez asociada a los grupos ácidos sulfónico y a un número de hidratación λ considerable ($\lambda > 15$, que se define como el número de moléculas de agua por grupo protógeno). No obstante, las membranas elaboradas a partir de estos polímeros sólo presentan una eficacia real para elevados grados de hidratación y por tanto se encuentran limitadas a utilizaciones a bajas temperaturas (a saber, temperaturas inferiores a 85 °C) y a una humedad relativa elevada (por ejemplo, superior a 80%). Además, presentan una permeabilidad a los alcoholes, en particular al metanol, lo que los hace incompatibles con una utilización en pilas DMFC. Finalmente, pueden presentar un coste considerable. Los documentos WO 10 2011/048076 y FR 2843398 describen copolímeros utilizables en membranas para pilas de combustible que tienen una estabilidad y conductividad elevadas para temperaturas hasta 150 °C. Para contrarrestar esos inconvenientes, se han propuesto otras alternativas para la constitución de membranas para pilas de combustible.

15 Así, ciertos autores han propuesto realizar membranas a partir de copolímeros que comprenden grupos ácidos fosfónicos que permiten una utilización de la pila a temperaturas superiores a 85 °C, en particular a temperaturas superiores a 100 °C y en condiciones anhidras, no obstante, con los inconvenientes inherentes a estos grupos ácidos fosfónicos, a saber:

20 - una acidez de los grupos ácido fosfónico más baja que la de los grupos ácido sulfónico, lo que requiere un grado de presencia de estos grupos en los polímeros más elevado que el de los grupos ácido sulfónico, para obtener una conducción equivalente; y

- dificultades de síntesis de este tipo de polímero.

25 Los inventores se han propuesto conseguir nuevos copolímeros que puedan ser utilizados, en una forma reticulada o no, para constituir membranas de pilas de combustible, que cumplan a los siguientes objetivos:

- un grado considerable de grupos fosfonados y/o ácido fosfónico;

30 - una conductividad protónica elevada para temperaturas desde la temperatura ambiente hasta 150 °C y para humedades relativas inferiores a 50%;

- una estabilidad térmica a temperaturas elevadas, por ejemplo, hasta 150 °C;

35 - una facilidad para su conformación como membrana, asociada particularmente a la capacidad de estos copolímeros para ser solubilizados en disolventes orgánicos, como dimetilsulfóxido;

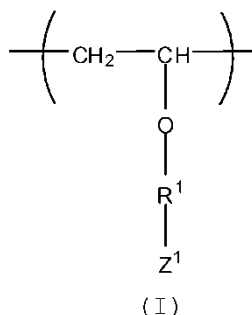
- una facilidad para la síntesis de estos copolímeros;

40 - una capacidad para ser reticulados gracias a la presencia de grupos específicos.

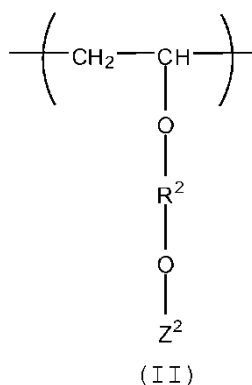
Exposición de la invención

Los copolímeros que responden a las características anteriormente mencionadas son copolímeros que comprenden:

45 *al menos un resto repetido de fórmula (I) siguiente:

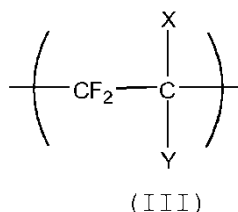


50 *al menos un resto repetido de fórmula (II) siguiente:



y

5 *al menos un resto repetido de fórmula (III) siguiente:



en los cuales:

- 10 - R¹ y R² representan, independientemente uno de otro, un grupo alquileo;
- Z¹ es un grupo de fórmula -PO₃R₃R₄, en que R₃ y R₄ representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un catión;
- 15 - Z² es un grupo de fórmula -SO₂R₅, en que R₅ representa un grupo alquilo o un grupo arilo;
- X e Y representan, independientemente uno de otro, un átomo de halógeno o un grupo perfluorocarbonado.

20 Antes de entrar más en detalle en la descripción, se proponen las definiciones siguientes.

Por un grupo perfluorocarbonado se entiende, normalmente, en lo que antecede y en lo que sigue, un grupo que comprende exclusivamente átomos de carbono y átomos de flúor. Por ejemplo, se puede tratar de un grupo perfluoroalquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, como un grupo perfluorometilo -CF₃.

25 Por grupo alquileo se entiende, normalmente, un grupo alquilo que forma un puente entre otros dos grupos que comprenden, por ejemplo, de 1 a 10 átomos de carbono, como un grupo etileno de fórmula -CH₂-CH₂- o un grupo n-butileno de fórmula -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-.

30 Por grupo alquilo se entiende, normalmente, en lo que antecede y en lo que sigue, un grupo alquilo lineal o ramificado, de fórmula -C_nH_{2n+1}, en que n corresponde al número de átomos de carbono, pudiendo ser este número de 1 a 10. En particular, se puede tratar de un grupo n-propilo de fórmula -CH₂-CH₂-CH₃-.

35 Por grupo arilo se entiende, normalmente, en lo que antecede y en lo que sigue, un grupo arilo que comprende de 6 a 18 átomos de carbono, como un grupo fenilo, pudiendo estar sustituido dicho grupo arilo con uno o varios grupos alquilos.

Según la invención, R¹ puede ser un grupo -CH₂-CH₂- y R² puede ser un grupo de fórmula -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-.

40 Según la invención, X e Y pueden representar cada uno un átomo de halógeno, como flúor y cloro, siendo al menos uno de los grupos X o Y, preferentemente, un átomo de flúor o X puede representar un grupo perfluoroalquilo, como -CF₃, mientras que Y representa un átomo de halógeno, como F.

Los copolímeros de la invención pueden comprender:

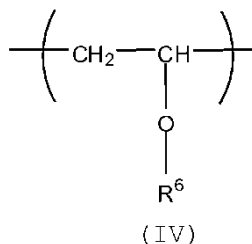
- 45 - de 5 a 94,9% en moles, idealmente de 40 a 80% en moles de un resto repetido de fórmula (I);

- de 0,1 a 30% en moles, idealmente de 1 a 20% en moles de un resto repetido de fórmula (II); y
- de 5 a 94,94% en moles, idealmente de 20 a 59% en moles de un resto repetido de fórmula (III).

5 El peso molecular numérico de los copolímeros de la invención puede ser de 1000 a 10.000 g.mol⁻¹ y, más particularmente, de 5000 a 30000 g.mol⁻¹.

Además de los restos repetidos de fórmula (I), (II) y (III) anteriormente mencionados, los copolímeros pueden comprender, además, al menos un resto repetido de fórmula (IV) siguiente:

10



en la que cada R⁶ es un grupo alquilo que puede comprender de 1 a 10 átomos de carbono, como un grupo n-propilo -CH₂-CH₂-CH₃.

15

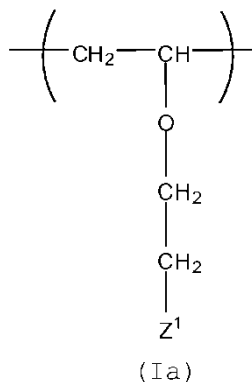
Desde un punto de vista estructural, los copolímeros de la invención pueden ser copolímeros aleatorios (lo que significa que los restos repetidos anteriormente mencionados están repartidos de forma aleatoria en la estructura o la cadena principal del copolímero), copolímeros alternados (lo que significa que hay una alternancia entre un resto repetido de fórmula (I), un resto repetido de fórmula (II), un resto repetido de fórmula (III) y, finalmente, un resto repetido de fórmula (IV) en la estructura o la cadena principal del copolímero.

20

Entre los copolímeros según la presente invención, se pueden citar los copolímeros particulares siguientes:

- copolímeros que comprenden como resto repetido según la fórmula (I) un resto repetido de fórmula (Ia) siguiente:

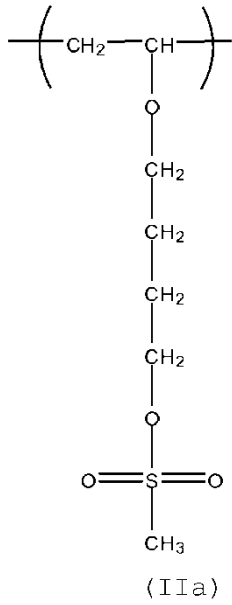
25



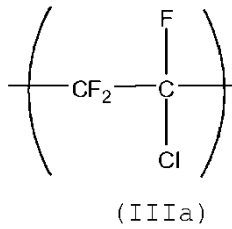
siendo Z¹ un grupo de fórmula -PO₃R₃R₄, en la que R₃ y R₄ son como se definieron anteriormente, pudiendo ser R₃ y R₄, por ejemplo, un grupo etilo;

30

como resto según la fórmula (II), un resto repetido de fórmula (IIa) siguiente:

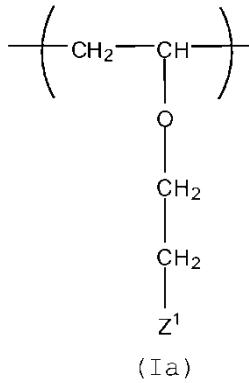


y como resto según la fórmula (III), un resto repetido de fórmula (IIIa) siguiente:



5

- copolímeros que comprenden como resto repetido según la fórmula (I) un resto repetido de fórmula (Ia) siguiente:

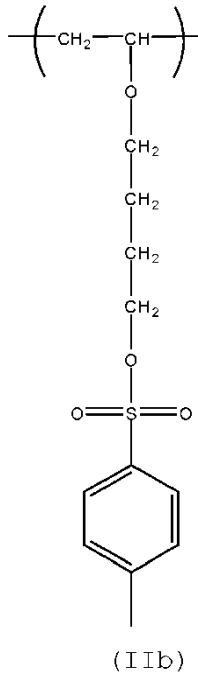


10

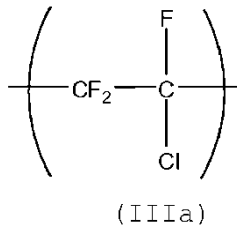
siendo Z^1 un grupo de fórmula $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$, en la que R_3 y R_4 son como se definieron anteriormente, pudiendo ser R_3 y R_4 , por ejemplo, un grupo etilo;

15

como resto según la fórmula (II), un resto repetido de fórmula (IIb) siguiente:



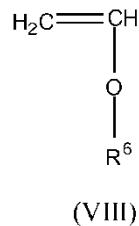
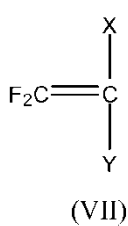
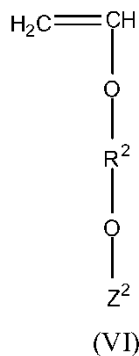
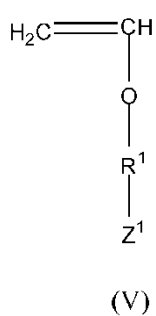
y como resto según la fórmula (III), un resto repetido de fórmula (IIIa) siguiente:



5

Los copolímeros de la invención pueden ser preparados mediante un procedimiento de realización sencilla que comprende:

- 10 - una etapa de copoolimerización, en presencia de al menos un iniciador de radicales libres, de al menos un monómero de fórmula (V), de al menos un monómero de fórmula (VI), de al menos un monómero de fórmula (VII) y, finalmente, de al menos un monómero de fórmula (VIII):



15

en las que R¹, Z¹, R², Z², X, Y y R⁶ son como se definieron con anterioridad;

20

- finalmente, una etapa de hidrólisis del grupo -PO₃R₃R₄ (cuando R₃ y R₄ representan un grupo alquilo), mediante la cual dicho grupo es transformado en el grupo -PO₃R₃R₄, en el que R₃ y R₄ representan un átomo de hidrógeno o un catión.

Un iniciador de radicales libres eficaz en el contexto de este procedimiento puede ser elegido entre los derivados de perpivalatos, como perpivalato de terc-butilo.

La etapa de polimerización se efectúa, ventajosamente, en un disolvente polar aprótico, que puede ser escogido entre los disolventes siguientes:

- 5 - dimetilformamida (DMF);
- acetonitrilo;
- un disolvente halogenado, como 1,1,2-trifluoro-1,2,2-tricloroetano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano;
- 10 - tetrahidrofurano;
- agua; y
- 15 - mezclas de los mismos.

En el caso de que los monómeros utilizados existan en forma gaseosa (lo que es el caso, particularmente, del monómero clorotrifluoroetileno) y de que la reacción se desarrolle bajo presión, ésta se puede realizar en un autoclave.

- 20 La etapa eventual de hidrólisis se puede realizar, por ejemplo, a una temperatura de 50 °C a 120 °C, mediante contacto con un agente ácido, como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

Entre los monómeros utilizados en el contexto del procedimiento, los monómeros de fórmula (VI) son nuevos y son igualmente objeto de la invención.

- 25 El copolímero resultante puede ser sometido seguidamente a una etapa de aislamiento mediante precipitación, por ejemplo, con agua destilada, y seguidamente ser sometido a una etapa de secado.

- 30 Como se mencionó anteriormente, los copolímeros de la invención son copolímeros reticulables debido, particularmente, a la presencia de grupos Z^2 de las unidades repetidas de fórmula (II).

La reticulación de estos copolímeros, a través de la reacción de los grupos Z^2 , contribuye a formar materiales reticulados que presentan propiedades mecánicas reforzadas, particularmente, en estado húmedo, con respecto a los copolímeros de los materiales de que proceden.

- 35 Por tanto, la invención trata igualmente de un material reticulado que puede ser obtenido mediante un procedimiento que comprende una etapa de reticulación térmica de al menos un copolímero según la invención.

- 40 Más específicamente, la etapa de reticulación térmica puede consistir en calentar el o los copolímeros según la invención a una temperatura, por ejemplo, de 100 a 200 °C, preferentemente de 140 a 170 °C, pudiendo estar el copolímero, previamente al calentamiento, en forma de una membrana.

- 45 En el caso de que el material reticulado comprenda grupos de fórmula $-PO_3R_3R_4$ no hidrolizados (es decir, dicho de otro modo, cuando R_3 y R_4 representan un grupo alquilo), es posible concebir, en el contexto del procedimiento de preparación del material reticulado, después de la etapa de reticulación térmica, una etapa de hidrólisis de dichos grupos, de manera que se transformen dichos grupos fosfonatos de fórmula $-PO_3R_3R_4$ en un grupo ácido fosfónico o una sal de éste (lo que significa, dicho de otro modo, que R_3 y R_4 corresponden, después de la hidrólisis a un átomo de hidrógeno o un catión).

- 50 Esta etapa de hidrólisis se puede realizar a una temperatura de 50 a 120 °C, mediante contacto del material reticulado con un agente ácido, como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

- 55 Los copolímeros según la invención, como los anteriormente mencionados, así como los materiales reticulados, tienen como particularidad presentar una buena estabilidad química y mecánica, particularmente a temperatura superiores a 100 °C, incluso hasta 250 °C y esto independientemente del grado de reticulación en su caso.

Debido a esto, la presente invención tiene igualmente por objeto una membrana que comprende al menos un copolímero como se describe con anterioridad y/o al menos un material reticulado como se define con anterioridad.

- 60 Cuando están constituidas por al menos un copolímero como se definen con anterioridad, pueden ser preparadas de forma normal, por ejemplo, mediante colada, es decir, el copolímero se pone en solución en un disolvente adecuado, como dimetilformamida, y seguidamente es aplicado sobre una superficie plana, por ejemplo, una placa de vidrio, por medio de un dispositivo como un aplicado a mano.

- 65 El copolímero que forma una película húmeda es seguidamente secado para formar una película de grosor adecuado, por ejemplo, de 15 a 150 μm , seguidamente se despega del sustrato.

Cuando están constituidos por un material reticulado, pueden ser preparados de una manera similar a la expuesta con anterioridad, cuando se hizo referencia a la preparación del material reticulado como tal.

5 Estas membranas, cuando los grupos $-PO_3R_3R_4$ son grupos ácido fosfónico, presentan una capacidad de intercambio iónico muy elevada, que puede llegar a $5,5 \text{ meq.g}^{-1}$. Debido a esto, estas membranas pueden ser utilizadas particularmente para aislar los compartimentos anódicos y catódicos de una pila de combustible que puede funcionar con los sistemas siguientes:

- 10 - hidrógeno, alcoholes, como metanol, en el ánodo;
 - oxígeno o aire en el cátodo.

15 Por tanto, la presente invención tiene también por objeto un dispositivo de pila de combustible que comprende al menos una celda que comprende dos electrodos dispuestos a una y otra parte de una membrana como se define con anterioridad.

20 Para preparar este dispositivo, la membrana se coloca entre dos electrodos, por ejemplo, de tejido de papel o de carbono, eventualmente platinado, y se impregna, por ejemplo, por medio de copolímero, según la invención. El conjunto se comprime mediante calentamiento.

Este conjunto se inserta seguidamente entre dos placas (por ejemplo, de grafito, denominadas placas bipolares, que aseguran la distribución de los gases y la conductividad eléctrica).

25 La invención se describirá seguidamente, en referencia a los ejemplos que siguen, proporcionados con carácter ilustrativo y no limitativo.

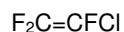
Exposición detallada de modos de realización particulares

30 Ejemplo 1

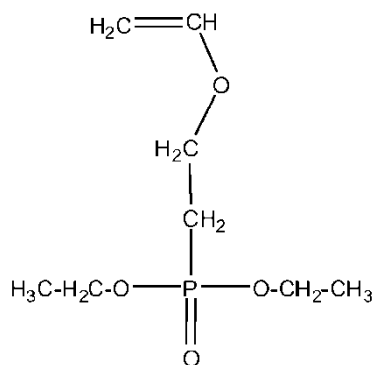
Este ejemplo se refiere a la preparación de un copolímero según la invención mediante copolimerización de clorotrifluoroetileno (simbolizado mediante la abreviatura CTFE), un etil-vinil-éter específico (simbolizado mediante la abreviatura DEVEP) y un butil-vinil-éter específico (simbolizado mediante la abreviatura BVEMs). Para obtener un grado de reticulación de 10% posterior (véase el ejemplo 3), se utilizan las proporciones molares (CTFE)/(DEVEP)/(BVEMs) siguientes: 50/40/10.

Los monómeros CTFE, DEVEP y BVEMs anteriormente mencionados responden, respectivamente, a las fórmulas siguientes:

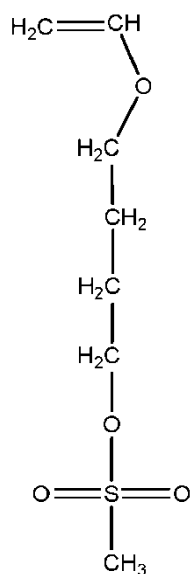
40 *Para el CTFE:



45 *Para el DEVEP:



50 *Para BVEMs:



El CTFE se presenta en forma gaseosa, lo que necesita la utilización de un autoclave para realizar la preparación del copolímero.

5 El autoclave está provisto de un agitador mecánico, dos válvulas (una válvula de entrada y una válvula de salida de gas), un disco de seguridad y un manómetro de precisión.

10 En una primera fase, se introduce en un autoclave K_2CO_3 , en forma de polvo, a razón de 3% en moles con respecto a BVEMs y DEVEP. El autoclave se coloca seguidamente a vacío durante aproximadamente 40 minutos. Se introduce seguidamente DEVEP (13,3 g), BVEMs (3,3 g), perpivalato de terc-butilo (0,8 g) (a razón de 1% en moles con respecto a BVEMs y EVE) y CTFE (10 g).

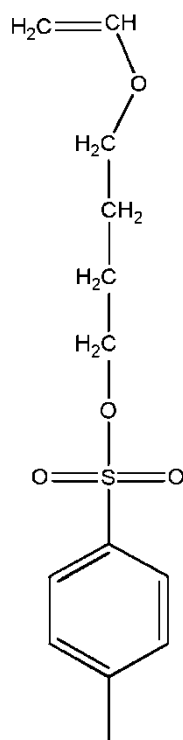
15 El autoclave se coloca seguidamente bajo agitación y se calienta progresivamente hasta 75 °C durante aproximadamente 15 horas. El producto de la reacción se disuelve en acetona y seguidamente se precipita en metanol y se coloca bajo vacío a 50 °C para conseguir un secado.

El rendimiento de la reacción es de 72%.

20 La estructura del copolímero se controla mediante RMN (1H y ^{19}F), calorimetría de exploración diferencial (titulada, en lo que sigue, DSC), análisis termogravimétrico (titulado, en lo que sigue, ATG) y mediante análisis elemental.

Ejemplo 2

25 El modo operatorio para obtener los copolímeros reticulables en este ejemplo es análogo al seguido en el ejemplo 1, con la excepción de que se sustituye el BVEMs por butil-vinil-éter tosilado de fórmula siguiente:



titulado, en lo que sigue, BVETs.

- 5 Para obtener un grado de reticulación de 10% posteriormente (véase el ejemplo 3), se utilizan proporciones en moles (CTFE) / (DEVEP) / (BVETs) : 50/40/10.

La estructura del copolímero se controla mediante RMN (^1H y ^{19}F), DSC, ATG.

10 Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el procedimiento de realización de la reticulación y de conformación de los copolímeros reticulables preparados según los ejemplos 1 y 2 expuestos con anterioridad.

- 15 Para hacer esto, en una segunda fase, se procede a una disolución del copolímero en un disolvente orgánico, dimetilformamida (DMF), representando el disolvente un 69% con respecto al peso de copolímero.

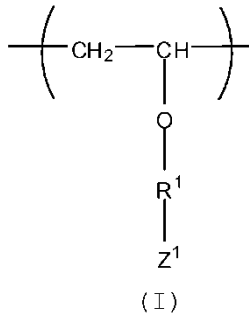
En una segunda fase, la mezcla viscosa obtenida se deposita sobre una placa de vidrio por medio de un aplicador a mano situado bajo una campana extractora de flujo laminar. Seguidamente, se asegura una evaporación lenta del disolvente colocando la placa de vidrio en una estufa, cuya temperatura se fija a 80 °C durante 12 horas. Seguidamente se realiza la reacción de reticulación colocando la placa de vidrio en una estufa, cuya temperatura se fija a 150 °C durante 12 horas.

- 25 Se obtienen finalmente membranas fluorofosfonadas insolubles en disolventes acuosos y orgánicos como agua, metanol, acetona, metil-etil-cetona, tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido y dimetilformamida.

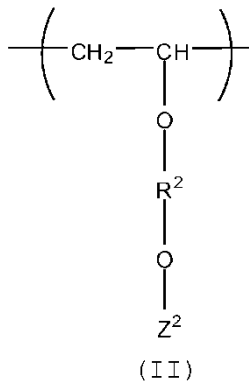
REIVINDICACIONES

1. Copolímero, que comprende:

5 *al menos un resto repetido de fórmula (I) siguiente:

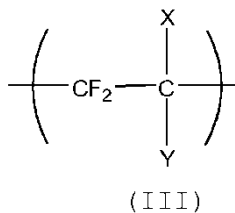


10 *al menos un resto repetido de fórmula (II) siguiente:



y

15 *al menos un resto repetido de fórmula (III) siguiente:

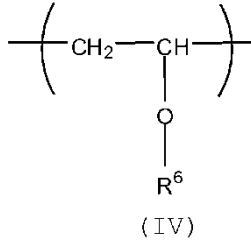


en los cuales:

- 20 - R¹ y R² representan, independientemente uno de otro, un grupo alquileo;
- Z¹ es un grupo de fórmula -PO₃R₃R₄, en que R₃ y R₄ representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un catión;
- 25 - Z² es un grupo de fórmula -SO₂R₅, en que R₅ representa un grupo alquilo o un grupo arilo;
- X e Y representan, independientemente uno de otro, un átomo de halógeno o un grupo perfluorocarbonado.
- 30 2. Copolímero según la reivindicación 1, en el que R₁ es un grupo de fórmula -CH₂-CH₂-.
3. Copolímero según la reivindicación 1 o 2, en el que R₂ es un grupo de fórmula -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-.
- 35 4. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que X e Y representan cada uno un átomo de halógeno, siendo al menos uno de los grupos X o Y un átomo de flúor.

5. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que X representa un grupo perfluoroalquilo, mientras que Y representa un átomo de halógeno.

6. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, al menos un resto repetido de fórmula (IV) siguiente:

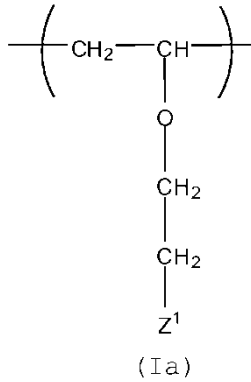


en la que R⁶ es un grupo alquilo.

10

7. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, escogido entre los copolímeros siguientes:

- copolímeros que comprenden como resto repetido según la fórmula (I) un resto repetido de fórmula (Ia) siguiente:

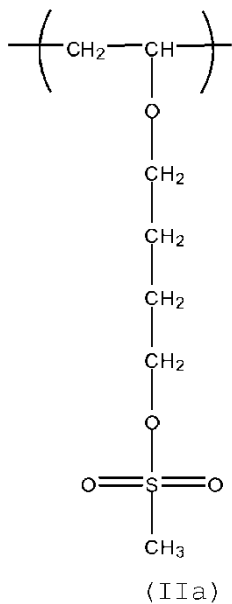


15

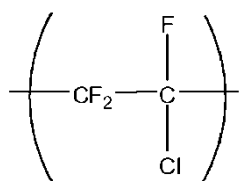
siendo Z¹ un grupo de fórmula -PO₃R₃R₄, en la que R₃ y R₄ son como se definieron en la reivindicación 1;

como resto según la fórmula (II), un resto repetido de fórmula (IIa) siguiente:

20

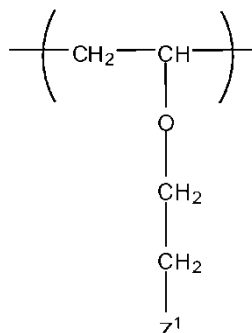


y como resto según la fórmula (III), un resto repetido de fórmula (IIIa) siguiente:



(IIIa)

- copolímeros que comprenden como resto repetido según la fórmula (I) un resto repetido de fórmula (Ia) siguiente:



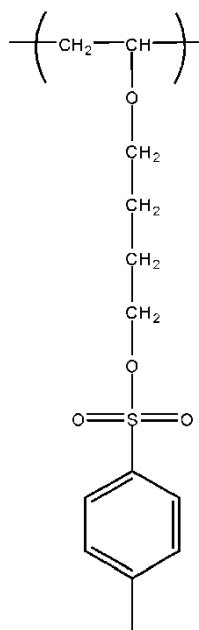
(Ia)

5

siendo Z¹ un grupo de fórmula -PO₃R₃R₄, en la que R₃ y R₄ son como se definieron en la reivindicación 1;

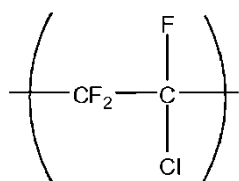
como resto según la fórmula (II), un resto repetido de fórmula (IIb) siguiente:

10



(IIb)

y como resto según la fórmula (III), un resto repetido de fórmula (IIIa) siguiente:

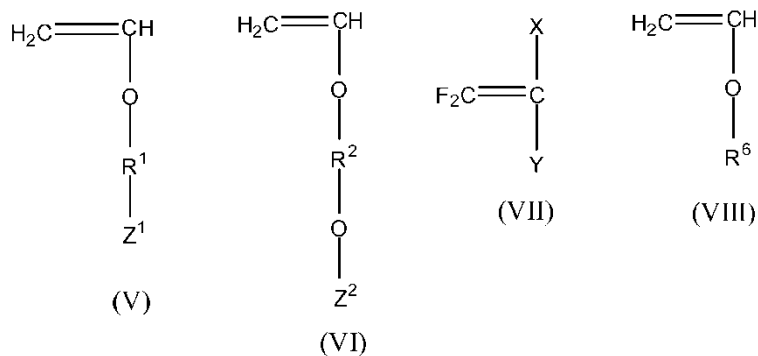


(IIIa)

15

8. Procedimiento de preparación de un copolímero como se define en la reivindicación 1, que comprende las etapas siguientes:

- 5 - una etapa de copoolimerización, en presencia de al menos un iniciador de radicales libres, de al menos un monómero de fórmula (V), de al menos un monómero de fórmula (VI), de al menos un monómero de fórmula (VII) y, finalmente, de al menos un monómero de fórmula (VIII):



- 10 en las que R^1 , Z^1 , R^2 , Z^2 , X , Y y R^6 son como se definieron en la reivindicación 1 y en la reivindicación 6;

- finalmente, una etapa de hidrólisis del grupo $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$ (cuando R_3 y R_4 representan un grupo alquilo), mediante la cual dicho grupo es transformado en el grupo $-\text{PO}_3\text{R}_3\text{R}_4$, en el que R_3 y R_4 representan un átomo de hidrógeno o un catión.

- 15 9. Material reticulado, que puede ser obtenido mediante un procedimiento que comprende una etapa de reticulación térmica de al menos un copolímero como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

- 20 10. Material reticulado según la reivindicación 9, en el que la etapa de reticulación térmica consiste en calentar el o los copolímeros como se define(n) en la reivindicación 10 a una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 140 a 170 °C, pudiendo ser conformado el copolímero, previamente al calentamiento, en forma de una membrana.

- 25 11. Membrana, que comprende al menos un copolímero como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y/o un material reticulado como se define en la reivindicación 9 o 10.

12. Dispositivo de pila de combustible, que comprende al menos una celda que comprende dos electrodos dispuestos a una parte u otra de una membrana como se define en la reivindicación 11.