

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 783 831**

51 Int. Cl.:

H01M 8/1023 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2017 PCT/EP2017/056981**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.09.2017 WO17162819**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2017 E 17712512 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3433895**

54 Título: **Método de preparación de partículas inorgánicas funcionalizadas con polímeros bifuncionales conductores de protones**

30 Prioridad:

24.03.2016 FR 1652570

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

18.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BUVAT, PIERRICK;
BIGARRÉ, JANICK y
LABALME, ETIENNE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 783 831 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

Método de preparación de partículas inorgánicas funcionalizadas con polímeros bifuncionales conductores de protones

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de preparación de partículas inorgánicas conductoras de protones mediante funcionalización de dichas partículas con compuestos orgánicos portadores de al menos dos tipos diferentes de grupos de intercambio de protones.

10

La presente invención también se refiere a las partículas obtenidas con este método.

Estas partículas tienen la característica de tener una capacidad de intercambio iónico particularmente elevada.

15

De este modo, estas partículas encuentran su aplicación en el desarrollo de materiales conductores de protones, en particular materiales destinados a la constitución de membranas conductoras de protones para pilas de combustible, como baterías que funcionan con H₂/aire o con H₂/O₂ (conocidas con la abreviatura PEMFC que significa "Proton Exchange Membrane Fuel Cell") o que funciona con metanol/aire (conocidas con la abreviatura DMFC que significa "Direct Methanol Fuel Cell"), y en particular para celdas de combustible que funcionan en un intervalo de temperaturas de 0 a 130 °C y en un amplio intervalo de humedad relativa.

20

Por tanto, el campo técnico de la invención se puede definir, de manera general, como el de los materiales de intercambio de protones utilizados, en concreto, en el campo de las pilas de combustible.

25

Estado de la técnica anterior

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

30

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

35

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

Las membranas estructuran el núcleo de la batería y deben, por consiguiente, presentar buenos rendimientos en términos de conducción de protones, así como una baja permeabilidad a gases reactivos (H₂/aire o H₂/O₂ para baterías PEMFC y metanol/aire para baterías DMFC). Las propiedades de los materiales que componen las membranas son esencialmente estabilidad térmica, resistencia a la hidrólisis y a la oxidación, así como una cierta flexibilidad mecánica.

40

Las membranas de uso común y que cumplen estos requisitos son membranas obtenidas de polímeros que pertenecen, por ejemplo, a la familia de polisulfonas, polietercetonas o polifenilenos, en donde se injertan grupos conductores de protones. En caso de que estos grupos conductores sean grupos del tipo ácido sulfónico, el uso de estos polímeros se limita, generalmente, a temperaturas inferiores a 80 °C y alta humedad relativa.

45

Para aumentar la temperatura de uso de la batería, a saber, una temperatura que varía entre 80 y 130 °C, se ha propuesto el uso de grupos del tipo ácido fosfónico. Sin embargo, el uso exclusivo de polímeros que comprenden solo, como grupos conductores de protones, grupos del tipo ácido fosfónico, puede causar un peor rendimiento a bajas temperaturas y alta humedad relativa.

50

Para superar estos inconvenientes, los autores han imaginado la preparación de una mezcla de polímeros, que comprende, en concreto, un primer polímero portador de un grupo conductor de protones del tipo ácido sulfónico y un segundo polímero portador de un grupo conductor de protones del tipo ácido fosfónico, como se describe en Thabit *et al* (J. Mater. Res (2012), 1-11), con resultados no concluyentes en cuanto a la resistencia de los materiales obtenidos, que se degradan rápidamente en un entorno de pila de combustible.

55

Por el contrario, las membranas que tienen propiedades más ventajosas en términos de vida útil son membranas obtenidas de polímeros que consisten en una cadena principal lineal perfluorada y de cadenas laterales portadores de grupos ácido sulfónico. Entre las más conocidas, se pueden mencionar las membranas comercializadas bajo el nombre NAFION® por la compañía Dupont de Nemours o bajo el nombre DOW®, FLEMION® o Aciplex de Dow Chemicals y Asahi Glass. Estas membranas tienen un buen rendimiento electroquímico y una vida útil interesante pero no obstante insuficiente para aplicaciones PEMFC. Además, su coste sigue siendo prohibitivo para la comercialización. Finalmente, estas membranas tienen una sensibilidad a temperaturas superiores a 80 °C, lo que

65

hace que su uso sea problemático para las baterías que funcionan a alrededor de 100 °C.

Para mejorar el rendimiento de las membranas para temperaturas superiores a 80 °C, algunos autores han pensado incorporarlas, además de un polímero que comprende, como grupos conductores de protones, grupos del tipo ácido sulfónico, partículas portadoras de grupos conductores de protones del tipo ácido fosfónico, como se describe en Joseph *et al.* (J. Power Sources, 196 (2011), 7363-7371), que combina un polímero Nafion® con partículas de sílice que transportan grupos del tipo ácido fosfónico, con el inconveniente principal, que esta solución es difícil de comercializar dados los costes generados por el uso de Nafion®. El documento FR2967925 describe un método para funcionalizar partículas inorgánicas con polímeros.

También, en vista de lo precedente, existe la necesidad de diseñar un material de intercambio de protones que pueda comprender dos tipos de grupos de intercambio de protones (por ejemplo, un grupo sulfónico y un grupo fosfónico) que combinan las ventajas de estos dos tipos de grupos y hacen posible evitar el uso de polímeros de intercambio de protones excesivamente caros, como puede ser Nafion®.

En vista de lo que existe y con perspectivas de mejora, los autores de la presente invención se han fijado el objetivo de proponer un método de preparación de partículas inorgánicas funcionalizadas con compuestos orgánicos portadores de al menos dos grupos de intercambio de protones, que tienen las siguientes ventajas:

- *la posibilidad de modular la naturaleza de los grupos conductores de protones, así como su relación dentro del polímero;
- *la posibilidad también de acceder a partículas que tienen una alta capacidad de intercambio iónico; y
- *la posibilidad de usar dichas partículas en un amplio intervalo de temperaturas y humedad relativa.

25 Exposición de la invención

Por tanto, la invención se refiere, según un primer objetivo, a un método para funcionalizar partículas inorgánicas con polímeros que comprende al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes, dicho primer motivo repetitivo y segundo motivo repetitivo, portadores cada uno de un grupo de intercambio de protones diferente, dicho método comprendiendo las siguientes etapas:

- a) una etapa de injerto covalente de partículas inorgánicas con un compuesto orgánico, poniendo en contacto dichas partículas con un agente de acoplamiento que comprende al menos un grupo adecuado para unirse, covalentemente, a las partículas, dando como resultado partículas inorgánicas unidas, covalentemente, a un compuesto orgánico, que es un resto de dicho agente de acoplamiento, dicho resto comprendiendo, además, un grupo adecuado para reaccionar, covalentemente, con un grupo funcional del polímero obtenido en la etapa d);
- b) una etapa de polimerización aniónica de al menos dos tipos de monómeros, a saber, un primer monómero y un segundo monómero diferentes entre sí, portadores cada uno de al menos un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente, dando como resultado un polímero que comprende al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes portadores cada uno de un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente y que comprende un extremo aniónico;
- c) una etapa de reacción de terminación de la polimerización aniónica de la etapa b) poniendo en contacto el polímero resultante de esta etapa en contacto con un agente de terminación que comprende un grupo (denominado grupo X) adecuado para reaccionar con el extremo aniónico de dicho polímero para formar un enlace covalente, dando como resultado un polímero que comprende al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes portadores cada uno de un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente y que comprende, en uno de sus extremos, un resto de dicho agente de terminación;
- d) una etapa de funcionalización del polímero obtenido al final de la etapa c) poniendo en contacto dicho polímero de la etapa c) con un agente de funcionalización que comprende un grupo (denominado grupo Z) adecuado para reaccionar con un grupo (denominado grupo W) de dicho resto de agente de terminación para formar un grupo funcional adecuado para reaccionar, covalentemente con las partículas obtenidas en la etapa a), dando como resultado un polímero que comprende al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes portadores cada uno de un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente y que comprende, en uno de sus extremos, dicho grupo funcional unido, covalentemente, al resto de dicho agente de terminación;
- e) una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas en la etapa a) con los polímeros obtenidos en la etapa d) generando una reacción covalente entre el grupo funcional y el grupo del resto del agente de acoplamiento definido en la etapa a), dando como resultado partículas inorgánicas funcionalizadas, covalentemente, por polímeros que comprenden al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes portadores cada uno de un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente;
- f) una etapa de transformación del o de los grupos precursores en grupos de intercambio de protones.

Antes de entrar en más detalles en la presente descripción, se especifican las siguientes definiciones.

Por polímero, se entiende, tradicionalmente, en el sentido de la invención, un compuesto formado por uno o más motivos repetitivos, como sucede, en nuestro caso en concreto, por encadenamiento de al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes, dicho primer motivos repetitivos y segundo motivo repetitivo portadores cada uno de

un grupo de intercambio de protones diferente, cuando se menciona el polímero obtenido al final de la etapa e).

Por motivo repetitivo, se entiende, tradicionalmente, en el sentido de la invención, un grupo divalente (es decir, un grupo que forma un puente) obtenido de un monómero después de polimerización del mismo.

5 Por agente de acoplamiento, se entiende, tradicionalmente, en el sentido de la invención, un compuesto orgánico adecuado para realizar un acoplamiento covalente (es decir, en otras palabras, la formación de un enlace covalente) entre el polímero y las partículas, lo que significa, en otras palabras, que el agente de acoplamiento comprende, por una parte, un grupo adecuado para unirse, covalentemente, a la superficie de dichas partículas (para formar partículas injertadas, durante la etapa a), con un compuesto orgánico, que es un resto de dicho agente de acoplamiento (dicho primer resto del agente de acoplamiento), es decir, lo que queda del agente de acoplamiento después de la reacción de uno de sus grupos con las partículas, para formar un enlace covalente) y, por otra parte, un grupo adecuado para reaccionar, covalentemente, con un grupo funcional del polímero obtenido en la etapa d), por lo que, en el contexto de la invención y al final del método de la invención, el polímero resultante de la etapa d) se encuentra injertado en la superficie de las partículas mediante un resto de agente de acoplamiento (dicho segundo resto de agente de acoplamiento) unido a sí mismo, covalentemente, en la superficie de las partículas, este resto de agente de acoplamiento constituyendo así un grupo orgánico que forma un puente (o divalente) entre las partículas y el polímero. En otras palabras, este segundo resto de agente de acoplamiento, al final del método, resulta tanto de la reacción del agente de acoplamiento con las partículas para formar un enlace covalente como de la reacción del primer resto del agente de acoplamiento así unido con un grupo funcional del polímero preparado en la etapa d) para formar un enlace covalente con el mismo.

25 Por agente de terminación, se entiende, tradicionalmente, en el sentido de la invención, un compuesto orgánico adecuado para detener el proceso de propagación de polimerización (en este caso, aquí, polimerización aniónica) en una cadena polimérica, lo que significa, en otras palabras que, un extremo reactivo portador de una carga negativa del polímero preparado en la etapa b) (denominada, extremo aniónico) reacciona, covalentemente, con uno de los grupos del agente de terminación (denominado grupo X), por lo que, en el contexto de la invención, el resultado es un polímero que comprende al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes portadores cada uno de un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente y que comprende, en uno de sus extremos, un resto de dicho agente de terminación (es decir, lo que queda del agente de terminación después de la reacción de uno de sus grupos con el extremo aniónico del polímero, para formar un enlace covalente).

35 Por agente de funcionalización, se entiende clásicamente, en el sentido de la invención, un compuesto orgánico adecuado para reaccionar, mediante uno de sus grupos (denominado grupo Z) con un grupo (denominado grupo W) de dicho resto de agente de terminación ya unido al polímero, para formar, en el resto del agente de terminación, un grupo orgánico funcional adecuado para reaccionar, covalentemente, con las partículas obtenidas en la etapa a).

40 Por tanto, mediante la realización del método de la invención, por tanto, es posible obtener partículas inorgánicas conductoras de protones con propiedades modulables con respecto a la capacidad de intercambio iónico, actuando, por una parte, sobre la cantidad de agente de acoplamiento que funcionaliza las partículas, la cantidad de motivos repetitivos portadores de al menos un grupo de intercambio de protones, así como sobre el tipo y la relación entre los dos tipos de motivos repetitivos presentes en los polímeros preparados en la etapa b). Al actuar sobre estos tres aspectos, por tanto, es posible acceder a partículas que pueden presentar una capacidad de intercambio iónico muy alta y que en particular puede ser superior a 5 meq.g⁻¹.

45 Como se mencionó anteriormente, el método de la invención comprende, en primer lugar, una etapa de injerto covalente de partículas inorgánicas con un compuesto orgánico, poniendo en contacto dichas partículas con un agente de acoplamiento que comprende al menos un grupo adecuado para unirse, covalentemente, a las partículas, dando como resultado partículas inorgánicas unidas, covalentemente, a un compuesto orgánico, que es un resto de dicho agente de acoplamiento, dicho resto comprendiendo, además, un grupo adecuado para reaccionar, covalentemente, con un grupo funcional del polímero obtenido en la etapa d).

55 Dichas partículas inorgánicas pueden ser partículas de zeolitas, partículas de fosfatos de circonio, partículas de fosfonatos de circonio, partículas de arcillas o partículas de óxidos como sílice, alúmina, circonia, óxido de titanio.

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

60 Ventajosamente, las partículas son partículas hidrófilas que tienen grupos hidrófilos en su superficie, como grupos -OH, estos grupos pueden participar en la reacción de injerto covalente de los agentes de acoplamiento mencionados anteriormente en la superficie de dichas partículas.

65 Partículas que comprenden grupos hidrófilos en su superficie, como grupos -OH pueden ser partículas de óxido, como partículas de sílice, estas partículas comprendiendo intrínsecamente dichos grupos en cuanto están en contacto con la humedad del aire. La presencia de tales grupos permite en particular el injerto covalente del agente de acoplamiento en las partículas.

Con respecto al agente de acoplamiento, este debe incluir al menos un grupo adecuado para reaccionar con al menos un grupo presente en las partículas para formar un enlace covalente.

En particular, cuando las partículas comprenden grupos -OH en su superficie, el grupo o grupos del agente de acoplamiento capaces de unirse a la superficie de las partículas para formar un enlace covalente, se puede elegir entre los grupos de las siguientes fórmulas:

- 5
- COOR¹ con R¹ representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
 - 10 - COCl;
 - COCH₂CO-R¹ con R¹ representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
 - PO(OH)₂, -PO(OR²)(OH) o -PO(OR²)(OR³) con R² y R³, iguales o diferentes, representando un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
 - 15 - CO(NHOH);
 - M(OR⁴)_{n-x-1}Z_x con x siendo un número entero que varía de 0 a (n-1), M es un metal o un metaloide, n siendo un grado de oxidación de M, R⁴ representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo fenilo, un catión metálico monovalente, o un grupo de fórmula N+R¹₄, con R¹ representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenilo, y Z representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo fenilo o un átomo de halógeno;
 - 20 -SO₃M' con M' representando un átomo de hidrógeno, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula N+R¹₄ con R¹ representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
 - 25 - B(OM')₂ con M' representando un átomo de hidrógeno, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula N+R¹₄ con R¹ representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
 - OH;
 - 30 y combinaciones de los mismos.

Para el grupo de fórmula -M(OR⁴)_{n-x-1}Z_x como se definió anteriormente, M puede representar un elemento metálico, como un elemento de transición del estado de oxidación n dado o un elemento metaloide como Si, Ge, Te de grado de oxidación n dado, los grados de oxidación previsibles para cada elemento metálico o metaloide siendo conocido por los expertos en la materia.

Como ejemplo de grupos según esta definición, se puede mencionar el grupo de fórmula -Si(OR⁴)_{3-x}Z_x con x siendo un número entero que varía de 0 a 3, Z y R⁴ teniendo las mismas definiciones que las dadas anteriormente.

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

El agente de acoplamiento comprende, análogamente, al menos un grupo adecuado para reaccionar con un grupo funcional del polímero preparado en la etapa d) para formar un enlace covalente con el mismo, este enlace covalente siendo establecido entre dicho polímero y el resto del agente de acoplamiento unido a la partícula.

En particular, dicho grupo del agente de acoplamiento puede ser un grupo nucleófilo (en particular, cuando el grupo funcional del polímero es un grupo electrófilo), este grupo nucleófilo se puede elegir entre los siguientes grupos de fórmulas:

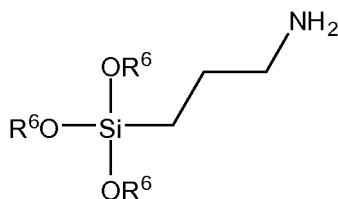
- 50
- NH(R⁵) con R⁵ representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
 - OH;
 - 55 - MgX con X representando un átomo de halógeno.

Más concretamente, un grupo apropiado puede ser un grupo amino, como un grupo amino primario, un grupo amino secundario.

Los agentes de acoplamiento según la invención pueden ser compuestos que comprenden al menos un grupo alcoxisilano (como un grupo adecuado para injertarse en partículas inorgánicas, como partículas de sílice) y al menos un grupo -NH(R⁵) como se definió anteriormente (como un grupo adecuado para asegurar el acoplamiento con el polímero preparado en d), y más específicamente, pueden ser compuestos que comprenden al menos un grupo alcoxisilano y al menos un grupo -NH(R⁵), estos dos grupos pudiendo separarse entre sí mediante un grupo que forma un puente (o divalente) alquileno, por ejemplo, un grupo propileno.

Como ejemplos de tales compuestos, se pueden mencionar 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano,

que corresponden a la siguiente fórmula general:



5 en donde R^6 es un grupo metilo (para 3-aminopropiltrimetoxisilano) o un grupo etilo (para 3-aminopropiltriethoxisilano).

10 En segundo lugar, el proceso comprende una etapa de polimerización aniónica de al menos dos tipos de monómeros diferentes entre sí, a saber, un primer monómero y un segundo monómero portadores cada uno de al menos un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente.

15 El grupo precursor de un grupo de intercambio de protones es un grupo susceptible de transformación mediante una reacción química apropiada en un grupo de intercambio de protones, grupo de intercambio de protones que puede ser un grupo ácido carboxílico $-COOH$, un grupo ácido sulfónico $-SO_3H$ o un grupo ácido fosfónico $-PO_3H_2$, estos grupos pudiendo opcionalmente existir en forma de sales y, preferentemente, un grupo ácido sulfónico y un grupo fosfónico, opcionalmente en forma de sales, porque las partículas preparadas según la invención son, preferentemente, partículas inorgánicas funcionalizadas con polímeros que comprenden al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes, dicho primer motivos repetitivos y segundo motivo repetitivo portadores cada uno de un grupo de intercambio de protones diferente, que son, respectivamente, un grupo ácido sulfónico y un grupo ácido fosfónico, opcionalmente en forma de sales.

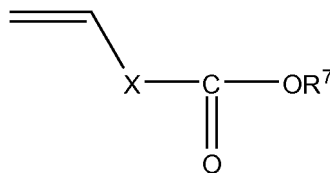
20 En el caso donde los grupos de intercambio de protones son grupos ácido sulfónico, ácido carboxílico o ácido fosfónico, opcionalmente en forma de sal, los grupos precursores de tales grupos pueden ser ventajosamente grupos éster de ácido carboxílico, ésteres de ácido sulfónico o ésteres de ácido fosfónico, lo que significa que el primer monómero y el segundo monómero pueden ser portadores de un grupo éster de ácido carboxílico, un grupo éster sulfónico o un grupo éster fosfónico, sabiendo que el primer monómero y el segundo monómero deben ser portadores de un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferentes entre sí.

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

Específicamente, el primer monómero y el segundo monómero usados en la etapa b) pueden ser:

35 *monómeros etilénicos portadores de un grupo éster de ácido carboxílico;
 *monómeros etilénicos portadores de un grupo éster de ácido sulfónico; y
 *monómeros etilénicos portadores de un grupo éster de ácido fosfónico, entendiéndose que el primer monómero y el segundo monómero son de naturaleza diferente, ya que ambos son portadores de un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente.

40 Como ejemplos de monómeros etilénicos portadores de un grupo éster de ácido carboxílico, se pueden mencionar los monómeros de la siguiente fórmula:

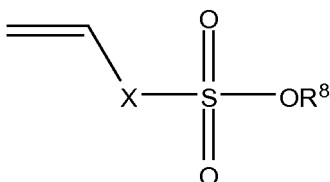


45 en donde:

- X es un enlace sencillo o un grupo bencilo;
- R^7 es un grupo alquilo.

50

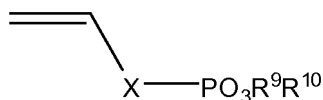
Como ejemplos de monómeros etilénicos portadores de un grupo éster de ácido sulfónico, se pueden mencionar los monómeros de la siguiente fórmula:



5
en donde:

- X es un enlace sencillo o un grupo bencilo;
- R⁸ es un grupo alquilo.

10 Como ejemplos de monómeros etilénicos portadores de un grupo éster de ácido fosfónico, se pueden mencionar los monómeros de la siguiente fórmula:



15
en donde:

- *X es un enlace sencillo o un grupo bencilo;
- *R⁹ y R¹⁰ representan, independientemente, el uno del otro, un grupo alquilo.

20 Cuando X es un enlace sencillo, como ejemplos específicos de monómeros se pueden mencionar, vinilsulfonato de metilo (R⁸ representando entonces un grupo metilo), vinilsulfonato de etilo (R⁸ representando entonces un grupo etilo), vinilsulfonato de propilo (R⁸ representando entonces un grupo propilo), vinilfosfonato de dimetilo (R⁹ y R¹⁰ representando entonces un grupo metilo), vinilfosfonato de dietilo (R⁹ y R¹⁰ representando entonces un grupo etilo),
25 vinilfosfonato de diisopropilo (R⁹ y R¹⁰ representando entonces un grupo diisopropilo).

Ventajosamente, el primer monómero y el segundo monómero portadores cada uno de al menos un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente, son respectivamente, un monómero portador de un grupo precursor de un grupo ácido sulfónico y un monómero portador de un grupo precursor de un grupo ácido fosfónico.

30 En este caso, el grupo precursor de un grupo ácido fosfónico es, ventajosamente, un grupo éster de ácido fosfónico y el grupo precursor de un grupo ácido sulfónico es, ventajosamente, un grupo éster de ácido sulfónico.

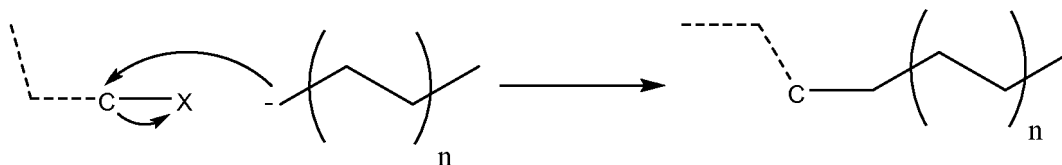
35 Como ejemplo, el primer monómero puede ser un monómero sulfonado, por ejemplo, un monómero etilénico que comprende un grupo éster de ácido sulfónico de fórmula general como se definió anteriormente, como vinilsulfonato de etilo y el segundo monómero puede ser un monómero fosfonado, por ejemplo, un monómero etilénico que comprende un grupo éster de ácido fosfónico de fórmula general como se definió anteriormente, como vinilfosfonato de dietilo.

40 La etapa de polimerización aniónica b) se realiza, tradicionalmente, en presencia de un iniciador de polimerización, que es un compuesto básico, que se puede elegir entre compuestos alquilíticos, como butillitio (simbolizado BuLi).

45 Las masas moleculares promedio en número (Mn) de los polímeros están comprendidas generalmente entre 1000 y 1.000.000 y, mas precisamente, entre 3.000 y 100.000.

Las relaciones de masa entre el primer monómero y el segundo monómero están generalmente entre 1/99 y 99/1 y, mas precisamente, entre 20/80 y 80/20, cuando el primer monómero es un monómero sulfonado y el segundo monómero es un monómero fosfonado.

50 Una vez realizada la etapa de polimerización aniónica b), el método comprende una etapa de reacción de terminación de la polimerización aniónica en la etapa b) poniendo en contacto del polímero resultante de esta etapa con un agente de terminación que comprende un grupo (denominado grupo X) adecuado para reaccionar con el extremo aniónico de dicho polímero para formar un enlace covalente, este enlace covalente estableciéndose entre dicho polímero y el agente de terminación, la formación del enlace covalente pudiendo realizarse según un
55 mecanismo de sustitución nucleófila como se ilustra en el siguiente esquema de reacción:

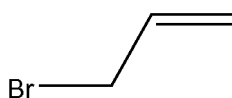


5 el grupo -C-X unido al enlace en línea discontinua que ilustra esquemáticamente el resto del agente de terminación, el compuesto portador de una carga negativa en su extremo ilustrando esquemáticamente el polímero preparado en la etapa b).

10 Para asegurar la terminación de una polimerización aniónica, los agentes de terminación pueden comprender así un grupo X de fórmula -C-X', X' es un átomo y/o un grupo electroatrayente, y en particular un átomo de halógeno.

15 Los agentes de terminación usados según la invención incluyen, además, al menos un grupo (denominado grupo W) adecuado para reaccionar con un agente de funcionalización de la etapa d), este grupo W pudiendo ser un grupo etilénico, como un grupo correspondiente a la fórmula $-CR^{11}=CR^{12}R^{13}$, con R^{11} , R^{12} y R^{13} representado, independientemente, el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.

Más específicamente, los agentes de terminación usados según la invención pueden ser compuestos de haloalilo, un compuesto de este tipo siendo el bromuro de alilo de la siguiente fórmula:

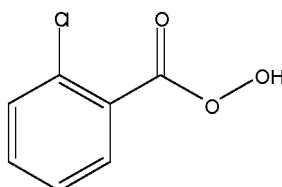


20 Una vez realizada la reacción de terminación, el método de la invención comprende una etapa de funcionalización del polímero obtenido al final de la etapa c) poniendo en contacto dicho polímero de la etapa c) con un agente de funcionalización que comprende un grupo (denominado grupo Z) adecuado para reaccionar con un grupo (denominado grupo W) de dicho resto del agente de terminación para formar un grupo funcional en el polímero al nivel del resto del agente de terminación, este grupo funcional siendo elegido para poder reaccionar con un grupo del resto del agente de acoplamiento, para formar un enlace covalente. Este grupo funcional puede ser un grupo electrófilo, como un grupo epoxi adecuado para reaccionar, por ejemplo, con un grupo nucleófilo portado por el resto de agente de acoplamiento, como un grupo amino.

30 También, esta etapa de funcionalización puede ser una etapa clásica en química orgánica al alcance del experto en la materia y, más específicamente, una reacción de adición nucleófila del grupo W del resto de agente de terminación con el grupo Z del agente de funcionalización.

35 Por tanto, como ejemplo, cuando el grupo W es un grupo etilénico, el agente de funcionalización puede ser un agente de epoxidación para formar un grupo funcional epóxido después de reacción con el grupo W.

Más específicamente, dicho agente puede incluir, como grupo Z, un grupo perácido, un agente de este tipo pudiendo ser un compuesto perbenzoico, como ácido ortocloroperbenzoico de la siguiente fórmula:



40 Después de esta etapa d), las partículas funcionalizadas obtenidas al final de la etapa a) y los polímeros obtenidos al final de la etapa d) se ponen en contacto durante la etapa e), generando una reacción covalente entre el grupo funcional del resto de agente de funcionalización y el grupo del resto del agente de acoplamiento definido en la etapa a), dando como resultado partículas inorgánicas funcionalizadas, covalentemente, por polímeros que comprenden al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes portadores cada uno de un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente.

Por tanto, cuando el resto del agente de acoplamiento comprende un grupo amino y el grupo funcional del resto de

agente de funcionalización es un grupo epóxido, la reacción covalente entre estos dos grupos consiste en una reacción de apertura del anillo epóxido por adición nucleófila del grupo amino a un carbono del grupo epóxido, formando así un grupo puente de fórmula $\text{-NH-CH}_2\text{-CH(OH)-}$, cuando el grupo amino es un grupo -NH_2 .

5 Los monómeros de la etapa b (y, en consecuencia, los polímeros resultantes de la polimerización de estos monómeros) que comprenden un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones, el método de la invención comprende una etapa de transformación de estos grupos precursores en grupos de intercambio de protones (etapa f).

10 Esta etapa de transformación consiste en realizar una etapa clásica de química orgánica al alcance del experto en la materia.

Como ejemplo, cuando los monómeros de la etapa b) (y también los polímeros resultantes de la polimerización de estos monómeros) contienen un grupo precursor del tipo éster de ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico, la etapa de transformación puede consistir en una simple etapa de hidrólisis, por ejemplo, en medio ácido.

15

Una etapa específica según la invención es una etapa, en donde:

- las partículas son partículas de sílice;
- el agente de acoplamiento es un compuesto aminoalcoxilano, como 3-aminopropiltrimetoxisilano;
- el primer monómero y el segundo monómero son, respectivamente, vinilsulfonato de etilo y vinilfosfonato de dietilo;
- el agente de terminación es un compuesto haloalílico, como bromuro de alilo;
- el agente de funcionalización es un compuesto perácido, como ácido ortocloroperbenzoico.

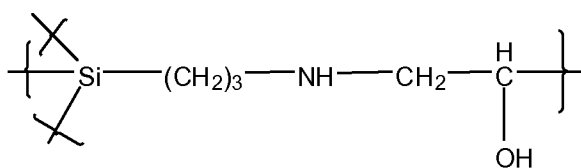
25 El objeto de la invención también son partículas susceptible de atención con el método como se describió anteriormente.

Dichas partículas están en forma de partículas funcionalizadas por cadenas poliméricas que comprenden dos tipos de motivos repetitivos que comprenden dos tipos de grupos de intercambio de protones diferentes, estas cadenas uniéndose a las partículas mediante un grupo espaciador, que es un resto de agente de acoplamiento unido, covalentemente, a un resto de agente funcionalizado unido, covalentemente, a un resto de agente de terminación que por último está unido, covalentemente a las cadenas poliméricas.

30

Como ejemplo, cuando las partículas son partículas de sílice, el agente de acoplamiento es 3-aminopropiltrimetoxisilano, el agente de terminación es bromuro de alilo y el agente de funcionalización es ácido ortocloroperbenzoico, el primer monómero y el segundo monómero son, respectivamente, vinilsulfonato de etilo y vinilfosfonato de dietilo, las partículas resultantes son partículas de sílice, a las que se une, covalentemente, el grupo que forma un puente de la siguiente fórmula:

40



mediante un átomo de silicio (como se ilustró en la fórmula anterior), estos restos estando unidos, Mediante el grupo -CH(OH)- a polímeros que comprenden al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes, dicho primer motivos repetitivos y segundo motivo repetitivo portadores cada uno de un grupo de intercambio de protones diferente, que son, respectivamente, un grupo ácido sulfónico y un grupo ácido fosfónico, opcionalmente en forma de sales, estos polímeros pudiendo obtenerse de la polimerización de vinilfosfonato de dietilo y vinilsulfonato de etilo seguido de hidrólisis.

45

Dichas partículas tienen excelentes propiedades de conducción de protones y, por tanto, de movilidad iónica.

Por tanto, estas partículas pueden usarse en la constitución de materiales compuestos conductores de protones, materiales compuestos que pueden entrar en la constitución de las membranas de intercambio de protones, en particular membranas de intercambio de protones destinadas a entrar en la constitución de células de pila de combustible.

55

Por tanto, la invención también se refiere a un material compuesto conductor que comprende una matriz polimérica dentro de la cual las partículas se dispersan como se definió anteriormente.

60 En particular, la matriz polimérica puede ser una matriz hecha de un polímero no conductor de protones, la

conductividad del protón siendo proporcionada por las partículas obtenidas con el método según la invención.

Dichos polímeros pueden ser polímeros fluorados como politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (ETFE) y sus derivados. Los fluoropolímeros tienen la ventaja particular de tener buena resistencia mecánica y buena resistencia química.

Dichos polímeros también pueden ser polímeros aromáticos o heterocíclicos. Se precisa que, por polímeros aromáticos o heterocíclicos, se entiende un polímero cuya cadena principal comprende una cadena de motivos aromáticos (por ejemplo, fenileno) o heterocíclicos (por ejemplo, bencimidazol). Entre estos polímeros, se pueden mencionar polisulfonas, poliariletercetonas, poliimididas, polibencimidazoles, polióxidos de fenileno, policarbonatos. Dichos polímeros tienen la particularidad de impartir al material compuesto, en donde se integran, una rigidez y una resistencia química y térmica elevadas, sin necesidad de incorporar material de refuerzo o relleno en el material compuesto.

El material compuesto según la invención está ventajosamente en forma de una película, que presenta por ejemplo un grosor de 10 a 500 μm .

Los materiales compuestos mencionados anteriormente pueden prepararse mediante dos métodos alternativos.

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

- mezclar, en ausencia de disolvente, uno o más polímeros que constituyen la matriz con partículas como se definió anteriormente;
- formar el material compuesto a partir de la mezcla obtenida mediante fusión.

Por el contrario, el método puede comprender sucesivamente las siguientes etapas:

- fundir, en ausencia de disolvente, de uno o más polímeros constituyentes de la matriz;
- incorporar, en el polímero o mezcla de polímeros fundidos partículas como se definió anteriormente.

Según la primera alternativa, el tratamiento térmico generalmente comprende una etapa de calentamiento de la mezcla obtenida después de la primera etapa a una temperatura que puede variar entre 100 °C y 300 °C, para obtener una mezcla fundida y una etapa simultánea o consecutiva de conformado de la mezcla, para obtener el material compuesto deseado, este conformado pudiendo consistir en calandrado.

Entre los tratamientos térmicos mediante fusión apropiados, se puede mencionar la extrusión.

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

- una etapa de mezcla de una solución que comprende partículas como se definió anteriormente y uno o más disolventes con uno o más polímeros que constituyen la matriz;
- una etapa de formación, a partir de la mezcla obtenida, de un material compuesto por evaporación del o de los disolvente(s).

Según esta segunda alternativa, la solución se puede verter en un soporte, por ejemplo, de vidrio, de alúmina o de polietileno, entonces el material en forma de película se forma por evaporación del o de los disolvente(s). Al final de este método, se obtiene un material en forma de película depositada sobre el soporte. La película obtenida se puede separar fácilmente del soporte, para dar una película conductora de protones autoportada.

Se especifica que los disolventes que pueden usarse en el contexto de este método pueden elegirse entre disolventes polares apróticos, como dimetilformamida, dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido o disolventes clorados como cloroformo, y también disolventes como alcoholes, éteres, cetonas.

Debido a sus propiedades mecánicas, Estos materiales se pueden utilizar de manera eficaz y generar películas delgadas que son lo suficientemente fuertes como para ser utilizadas como membranas para pilas de combustible.

Estas membranas tienen ventajosamente impermeabilidad suficiente a gases reactivos (como H_2 y O_2) y son estables, preferentemente, hasta una temperatura de al menos 150 °C.

Preferentemente, el material compuesto que constituye la membrana comprende del 5 al 70 % en masa de partículas como se definió anteriormente, cuando la matriz polimérica comprende uno o más polímeros que no conducen protones.

Se especifica que el % anterior se expresa en relación con la masa total del material compuesto.

Por tanto, la invención también se refiere a un dispositivo que comprende al menos un conjunto electrodo-

membrana-electrodo, en donde la membrana es como se definió anteriormente.

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

- 5 Para preparar tal conjunto, la membrana se puede colocar entre dos electrodos, por ejemplo de tela o papel carbón impregnado con un catalizador. El conjunto formado por la membrana dispuesta entre los dos electrodos se presiona luego a una temperatura adecuada para obtener una buena adhesión electrodo-membrana.

- 10 El conjunto electrodo-membrana-electrodo se coloca luego entre dos placas asegurando la conducción eléctrica y el suministro de reactivos a los electrodos. Estas placas se designan comúnmente con el término placas bipolares.

La invención se describirá ahora visualizando los ejemplos dados a continuación, a modo de ilustración y no de limitación.

15 **Exposición detallada de realizaciones particulares**

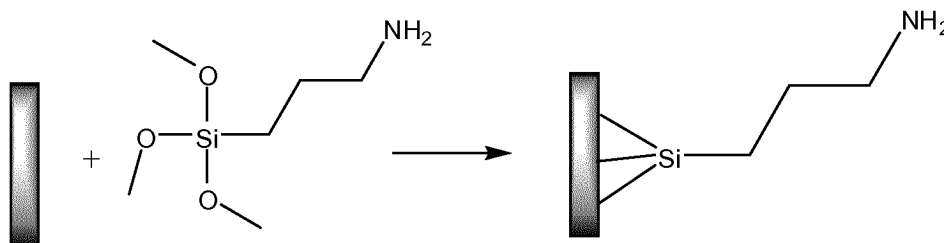
Ejemplo 1

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

- una etapa de injerto de partículas de sílice con 3-aminopropiltrimetoxisilano (etapa a);
- una etapa de polimerización aniónica de vinilfosfonato de dietilo y vinilsulfonato de etilo (etapa b);
- una etapa de reacción de terminación de polimerización iniciada en la etapa b) (etapa c);
- 25 - una etapa de funcionalización de los polímeros obtenidos en c) (etapa d);
- una etapa de reacción del polímero obtenido en la etapa d) con las partículas de sílice obtenidas en la etapa a) (etapa e).

Etapa a- Etapa de injerto de partículas de sílice con 3-aminopropiltrimetoxisilano

- 30 El esquema de reacción es el siguiente:



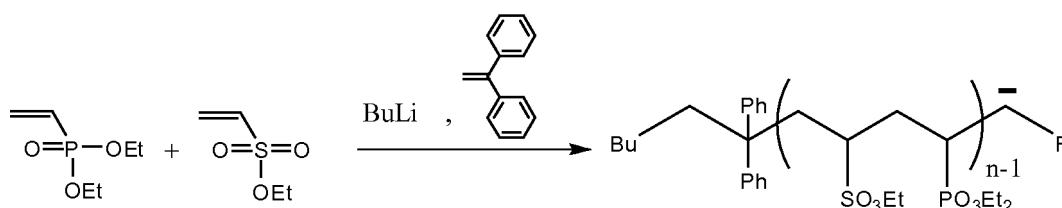
- 35 En este esquema de reacción, la línea vertical continua representa, simbólicamente, una partícula de sílice.

El protocolo operativo es el siguiente:

- 40 Una suspensión de 5 g de partículas de sílice con un diámetro medio de partícula de 7 nm en 400 ml de tolueno se calienta a reflujo con agitación magnética y bajo ultrasonido durante 1 hora. Después de añadir 7 ml de 3-aminopropiltrimetoxisilano (comercializado por la compañía Aldrich) a la dispersión, la mezcla se hace reaccionar con agitación durante 12 horas a reflujo. Las partículas funcionalizadas así se aíslan y se lavan con etanol, para eliminar el 3-aminopropiltrimetoxisilano no injertado. El polvo obtenido se seca al vacío a 100 °C durante 12 horas.

Etapa b-Polimerización aniónica de vinilfosfonato de dietilo y vinilsulfonato de etilo

- 45 El esquema de reacción es el siguiente:



en donde Bu representa un grupo n-butilo, Et representa un grupo etilo, Ph representa un grupo fenilo, R representa un grupo $-\text{SO}_3\text{Et}$ o $-\text{PO}_3\text{Et}_2$, (n-1) representa el número de repeticiones de los motivos tomados entre paréntesis y el trazo sólido horizontal representa una carga negativa.

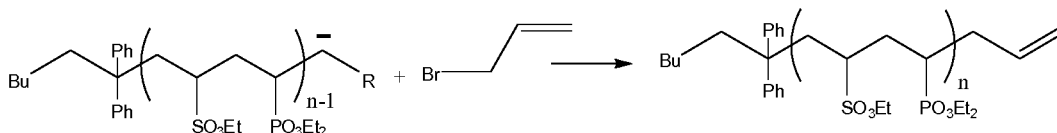
5 El protocolo operativo es el siguiente.

En un reactor de 250 ml, equipado con una entrada de gas/vacío, secado previamente al menos a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, se introducen 100 ml de tetrahidrofurano anhidro (THF). La solución se agita magnéticamente, se enfría a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y luego se mantiene a esta temperatura. El sistema se desgasifica durante al menos 7 ciclos de vacío/argón. El sistema se mantiene bajo una corriente de argón. Se introducen 0,5 mmol de difeniletileno (simbolizado DPE) y luego n-butililitio (BuLi) hasta obtener un color rojo. El difeniletileno consiste en un co-cebador que forma un anión estable y bloqueado, este co-iniciador no homopolimerizándose.

Después de 15 minutos, se introducen 10 mmol (1,64 g) de vinilfosfonato de dietilo (simbolizado DEVP) y 10 mmol (1,36 g) de vinilsulfonato de etilo en la mezcla de reacción. La coloración desaparece en beneficio de una ligera coloración amarilla. La mezcla de reacción se almacena con agitación a una temperatura inferior a $-70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h 30.

Etapa c- Etapa de reacción de terminación de la polimerización iniciada en la etapa b)

20 El esquema de reacción es el siguiente:



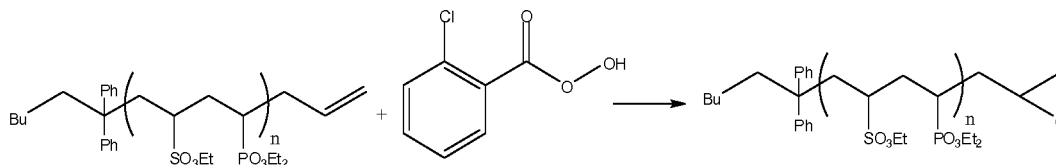
25 en donde Bu representa un grupo n-butilo, Et representa un grupo etilo, Ph representa un grupo fenilo, R representa un grupo $-\text{SO}_3\text{Et}$ o $-\text{PO}_3\text{Et}_2$ y (n-1) y n representan los números de repetición de los motivos tomados entre paréntesis y el trazo sólido horizontal representa una carga negativa.

El protocolo operativo es el siguiente.

30 Después de la reacción de polimerización aniónica, se inyectan 0,06 mmol (0,0072 g) de bromuro de alilo en el reactor, todo en atmósfera de argón. El medio de reacción se mantiene en agitación durante 1 hora. El polímero resultante se aísla luego por evaporación del medio de reacción. El rendimiento másico de la reacción de polimerización es superior al 95 % con una masa final de 2,9 g de polímero. La masa molar teórica y el grado de polimerización de este polímero son respectivamente $6000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y 40.

Etapa d- Reacción de funcionalización del polímero obtenido en c)

40 El esquema de reacción es el siguiente:



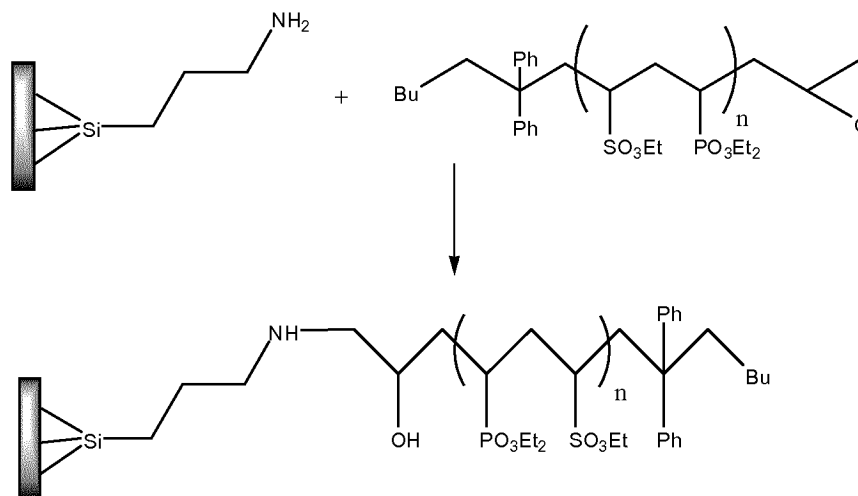
en donde Bu representa un grupo n-butilo, Et representa un grupo etilo, Ph representa un grupo fenilo, n representa los números de repetición de los motivos tomados entre paréntesis.

45 El protocolo operativo es el siguiente.

En un reactor de 100 ml, el polímero obtenido en la etapa c) se disuelve en 50 ml de diclorometano. Luego se añaden 0,07 mol (0,012 g) de ácido cloroperbenzoico a la mezcla de reacción, todo en atmósfera de argón, teniendo la precaución enfriar dicha mezcla. La mezcla se almacena con agitación a una temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 horas. El polímero funcionalizado así se aísla luego por evaporación de la mezcla de reacción.

Etapa e- Etapa de reacción del polímero obtenido en la etapa d) con las partículas de sílice obtenidas en la etapa a)

55 El esquema de reacción es el siguiente:



5 en donde Bu representa un grupo n-butilo, Et representa un grupo etilo, Ph representa un grupo fenilo, n representa los números de repetición de los motivos tomados entre paréntesis.

El protocolo operativo es el siguiente.

10 En un reactor de 250 ml, Se dispersan 0,5 g de partículas de sílice funcionalizadas en la etapa a) en 100 ml de dimetilsulfóxido con agitación magnética. A continuación, se añaden 2 g de polímero obtenido en la etapa d) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se almacena luego con agitación a una temperatura de 50 °C durante 2 horas. Las partículas injertadas se aíslan y lavan, para eliminar el polímero que no está injertado en las partículas. El polvo obtenido se seca a 100 °C durante 24 horas al vacío. Después de secar, las partículas injertadas se hidrolizan en una solución de ácido clorhídrico a reflujo durante 7 días.

15 Un análisis termogravimétrico de las partículas injertadas permite determinar una tasa de injerto del orden del 35 %, que corresponde a una capacidad teórica de intercambio iónico de 3,24 meq.g⁻¹.

20 Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de sílice funcionalizadas según la invención según un protocolo similar al del Ejemplo 1, excepto por los siguientes parámetros operativos:

- 25 - en la etapa b), se introducen, respectivamente, 14 mmol (2,29 g) de vinilfosfonato de dietilo y 6 mmol (0,81 g) de vinilsulfonato de etilo;
- al final de la etapa c), se obtiene un rendimiento máxico de reacción de polimerización superior al 96 % con una masa final de 2,97 g de polímero, así como una masa molar teórica y un grado de polimerización de este polímero, respectivamente 6200 g.mol⁻¹ y 40.

30 Ejemplo 3

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

35 Para ello, Una suspensión de 1,3 g de partículas funcionalizadas en 20 g de dimetilsulfóxido se homogeneiza con agitación magnética durante 12 horas a 50 °C, antes de añadir 0,7 g de fluoruro de polivinilideno. La mezcla se homogeneiza luego con agitación magnética durante 48 horas a 50 °C. La mezcla homogénea se vierte luego sobre una placa de vidrio horizontal y el grosor de la película líquida se uniformiza mediante la etapa de un aplicador calibrado a 300 μm. Después de secar la película en una campana de flujo laminar, el material compuesto resultante se desprende fácilmente de su soporte por inmersión en agua.

40 Luego se obtiene una membrana autosoportada de 25 μm de grosor.

La capacidad de intercambio iónico (CEI) de esta membrana es 2,11, más del doble que una membrana de tipo Nafion®.

45

REIVINDICACIONES

1. Método para funcionalizar partículas inorgánicas con polímeros que comprenden al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes, dichos primer motivo repetitivo y segundo motivo repetitivo, portadores cada uno de un grupo de intercambio de protones diferente, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:

a) una etapa de injerto covalente de partículas inorgánicas con un compuesto orgánico, poniendo en contacto dichas partículas con un agente de acoplamiento que comprende al menos un grupo adecuado para unirse, covalentemente, a las partículas, dando como resultado partículas inorgánicas unidas, covalentemente, a un compuesto orgánico, que es un resto de dicho agente de acoplamiento, comprendiendo dicho resto, además, un grupo adecuado para reaccionar, covalentemente, con un grupo funcional del polímero obtenido en la etapa d);

b) una etapa de polimerización aniónica de al menos dos tipos de monómeros, a saber, un primer monómero y un segundo monómero diferentes entre sí, portadores cada uno de al menos un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente, dando como resultado un polímero que comprende al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes portadores cada uno de un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente y que comprende un extremo aniónico;

c) una etapa de reacción de terminación de la polimerización aniónica de la etapa b) poniendo en contacto el polímero resultante de esta etapa en contacto con un agente de terminación que comprende un grupo (denominado grupo X) adecuado para reaccionar con el extremo aniónico de dicho polímero para formar un enlace covalente, dando como resultado un polímero que comprende al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes portadores cada uno de un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente y que comprende, en uno de sus extremos, un resto de dicho agente de terminación;

d) una etapa de funcionalización del polímero obtenido al final de la etapa c) poniendo en contacto dicho polímero de la etapa c) con un agente de funcionalización que comprende un grupo (denominado grupo Z) adecuado para reaccionar con un grupo (denominado grupo W) de dicho resto de agente de terminación para formar un grupo funcional adecuado para reaccionar, covalentemente, con las partículas obtenidas en la etapa a), dando como resultado un polímero que comprende al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes portadores cada uno de un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente y que comprende, en uno de sus extremos, dicho grupo funcional unido, covalentemente, al resto de dicho agente de terminación;

e) una etapa de puesta en contacto de las partículas obtenidas en la etapa a) con los polímeros obtenidos en la etapa d) generando una reacción covalente entre el grupo funcional y el grupo del resto del agente de acoplamiento definido en la etapa a), dando como resultado partículas inorgánicas funcionalizadas, covalentemente, por polímeros que comprenden al menos dos tipos de motivos repetitivos diferentes portadores cada uno de un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente;

f) una etapa de transformación del o de los grupos precursores en grupos de intercambio de protones.

2. Método de funcionalización según las reivindicaciones 1, en donde las partículas inorgánicas se eligen entre partículas de zeolita, partículas de fosfatos de circonio, partículas de fosfonatos de circonio, partículas de arcilla, partículas de óxido.

3. Método de funcionalización según las reivindicaciones 1 o 2, en donde las partículas inorgánicas son partículas de óxido elegidas entre partículas de sílice, partículas de alúmina, partículas de circonia y partículas de óxido de titanio.

4. Método de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el grupo del agente de acoplamiento adecuado para unirse, covalentemente, a las partículas se elige entre los siguientes grupos de fórmulas:

- COOR^1 con R^1 representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;

- COCl ;

- $\text{COCH}_2\text{CO-R}^1$ con R^1 representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;

- PO(OH)_2 , $-\text{PO(OR}^2)(\text{OH})$ o $-\text{PO(OR}^2)(\text{OR}^3)$ con R^2 y R^3 , iguales o diferentes, representando un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;

- CO(NHOH) ;

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

- $\text{SO}_3\text{M}'$ con M' representando un átomo de hidrógeno, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula N^+R^1_4 con R^1 representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;

- $\text{B(OM}')_2$ con M' representando un átomo de hidrógeno, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula N^+R^1_4 con R^1 representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de

carbono o un grupo fenilo;
- OH;

y combinaciones de los mismos.

5 5. Método de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de acoplamiento comprende al menos un grupo adecuado para reaccionar con un grupo funcional del polímero preparado en la etapa d) para formar un enlace covalente, grupo que es un grupo nucleófilo elegido entre los grupos de las siguientes fórmulas:

10 - $\text{NH}(\text{R}^5)$ con R^5 representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
- OH;
- MgX

15 con X representando un átomo de halógeno.

20 6. Método de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer monómero y el segundo monómero portadores cada uno de al menos un grupo precursor de un grupo de intercambio de protones diferente son respectivamente, un monómero portador de un grupo precursor de un grupo ácido sulfónico y un monómero portador de un grupo precursor de un grupo ácido fosfónico.

25 7. Método de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer monómero es un monómero etilénico portador de un grupo éster de ácido sulfónico y el segundo monómero es un monómero etilénico portador de un grupo éster de ácido fosfónico.

30 8. Método de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de terminación comprende al menos un grupo (denominado grupo W) adecuado para reaccionar con un agente de funcionalización de la etapa d), siendo este grupo W un grupo etilénico que corresponde a la fórmula - $\text{CR}^{11}=\text{CR}^{12}\text{R}^{13}$, con R^{11} , R^{12} y R^{13} representado, independientemente, el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.

35 9. Método de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de terminación es un compuesto de haloalilo.

10. Método de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, cuando W es un grupo etilénico, el agente de funcionalización es un agente de epoxidación para formar un grupo funcional epóxido después de reacción con el grupo W.

40 11. Método de funcionalización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, cuando W es un grupo etilénico, el agente de funcionalización comprende como grupo Z, un grupo perácido.

45 12. Partículas susceptibles de obtención mediante un método como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Material compuesto conductor de protones que comprende una matriz polimérica dentro de la cual se dispersan partículas como se define en la reivindicación 12.

50 14. Membrana de pila de combustible que comprende un material compuesto conductor como se define en la reivindicación 13.

15. Dispositivo de pila de combustible que comprende al menos un conjunto electrodo-membrana-electrodo, en donde la membrana es como se define en la reivindicación 14.