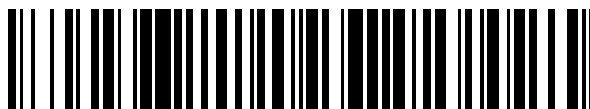


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 918 455**

51 Int. Cl.:

C08F 230/04 (2006.01)

C08F 12/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2015** **PCT/EP2015/052530**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015** **WO15118116**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2015** **E 15704281 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2022** **EP 3102619**

54 Título: **Procedimiento de preparación de materiales poliméricos que comprenden uno o más elementos metálicos**

30 Prioridad:

06.02.2014 FR 1450910

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

15.07.2022

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:

**CADRA, STÉPHANE;
POUPONNEAU, PIERRE y
BALLAND LONGEAU, ALEXIA**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 918 455 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de materiales poliméricos que comprenden uno o más elementos metálicos

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de materiales poliméricos, en particular, espumas poliméricas, que comprenden uno o más elementos metálicos, cuyo contenido de estos elementos metálicos puede ajustarse fácilmente según las necesidades de la aplicación.

Estos materiales, debido a la combinación de elementos orgánicos e inorgánicos, pueden presentar interesantes propiedades de naturaleza mecánica, térmica, eléctrica o magnética.

10 Estos materiales poliméricos se pueden utilizar, en particular, en muchas aplicaciones donde el dopaje por elementos metálicos es importante, como en el caso de la catálisis soportada, materiales luminiscentes, materiales magnéticos, materiales organometálicos estructurados, materiales para la descontaminación de soluciones orgánicas y acuosas, materiales de impresión iónica. En particular, pueden encontrar su aplicación en la elaboración de blancos láser utilizados durante los experimentos de fusión por confinamiento inercial.

15 El campo general de la invención es, pues, el de los materiales poliméricos dopados con uno o varios elementos metálicos.

Estado de la técnica anterior

Dado el amplísimo campo de aplicación de este tipo de materiales, muchos equipos han centrado sus investigaciones en técnicas de elaboración de este tipo de materiales tales como, por ejemplo:

- la (co)polimerización de monómeros que portan el elemento metálico; y
- 20 - la incorporación de partículas metálicas en una matriz polimérica.

En cuanto a la (co)polimerización de monómeros metálicos, esta técnica se basa en el principio de la presencia del elemento metálico en el medio de polimerización, siendo esta presencia generada por el uso de monómeros portadores del elemento metálico dopante deseado, en donde el elemento metálico puede ser parte integrante de la molécula del monómero (en cuyo caso se habla de monómeros metálicos) o puede estar unido a ella por una reacción de complejación.

25 Sin embargo, esta técnica requiere la disponibilidad o incluso la preparación de los monómeros asociados al elemento metálico, lo que puede resultar tedioso y lento en términos de implementación, cuando se trata de preparar un material polimérico dopado con elementos metálicos distintos.

30 Finalmente, en cuanto a la incorporación de partículas en una matriz polimérica, esta técnica consiste en añadir las partículas metálicas preformadas directamente en la matriz polimérica, pudiendo variar el tamaño de las partículas desde la escala nanométrica hasta la escala micrométrica. Esta técnica permite integrar partículas metálicas específicas según las necesidades de la aplicación. Sin embargo, la mezcla física del o de los polímeros orgánicos que constituyen la matriz polimérica y las partículas metálicas preformadas puede dar lugar a la separación en dos fases distintas o incluso a la aglomeración de dichas partículas, lo que puede afectar negativamente a las propiedades mecánicas, eléctricas y/u ópticas del material resultante. Para sortear estos inconvenientes, se pueden considerar dos posibilidades:

- ya sea el uso de polímero(s) constituyente(s) de la matriz polimérica, que interactúan con la superficie de las partículas;
- 40 - ya sea la modificación de la superficie de las partículas para promover su compatibilidad con el o los polímeros constituyentes de la matriz polimérica;

sin embargo, estas dos posibilidades requieren un tiempo de desarrollo considerable.

45 C. CROIX ET AL: "New Gold-Doped Foams by Copolymerization of Organogold(I) Monomers for Inertial Confinement Fusion (ICF) Targets", JOURNAL OF INORGANIC AND ORGANOMETALLIC POLYMERS AND MATERIALS, vol. 18, no. 3, 28 de febrero de 2008, páginas 334-343, describen un procedimiento para preparar un material polimérico dopado con un elemento metálico que comprende la polimerización del monómero StyAuPEt3, estireno y divinilbenceno.

Los documentos WO 2011/061229 y WO 2009/047245 describen complejos de coordinación polimerizables que comprenden elementos metálicos.

50 MOREAU L ET AL: "Recent advances in development of materials for laser target", LASER AND PARTICLE BEAMS, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, CAMBRIDGE, GB, vol. 27, no. 4, 1 de enero de 2009, páginas 537-

544, describen espumas poliméricas dopadas con metales tales como oro, indio, iterbio y titanio y que se obtienen a partir de monómeros metálicos que contienen dichos elementos.

- 5 JIUYANG ZHANG ET AL.: "Cobaltocenium-Containing Methacrylate Homopolymers, Block Copolymers, and Heterobimetallic Polymers via RAFT Polymerization", MACROMOLECULES, vol. 45, no. 17, 11 de septiembre de 2012, páginas 6857-6863, describen un procedimiento para preparar un material polimérico dopado con dos elementos metálicos que comprende la polimerización de dos monómeros que comprenden un grupo quelante para los dos metales diferentes.

En vista de lo existente, los inventores se han fijado como objetivo proponer un nuevo procedimiento para la preparación de un material polimérico dopado con uno o más elementos metálicos que permita, entre otras cosas:

- 10 - la incorporación de una gran variedad de elementos metálicos;
- el control del contenido de los elementos metálicos introducidos, en particular, cuando estos son distintos;
- una implementación sencilla.

Divulgación de la invención

- 15 Así, la invención se refiere a un procedimiento para preparar un material polimérico dopado con al menos un primer elemento metálico y al menos un segundo elemento metálico, en donde dicho al menos un primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico son iguales o diferentes entre sí, comprendiendo dicho procedimiento:

- 20 a) una etapa de copolimerización de al menos un primer monómero que comprende al menos un primer elemento metálico y de al menos un segundo monómero que comprende al menos un grupo quelante de al menos un segundo elemento metálico, mediante la cual se obtiene un material polimérico que comprende unidades repetitivas resultantes de la polimerización de dicho primer monómero, en donde dichas unidades repetitivas comprenden dicho al menos un primer elemento metálico y que comprenden unidades repetitivas resultantes de la polimerización de dicho segundo monómero, comprendiendo dichas unidades repetitivas grupos quelantes de al menos un segundo metal; y

- 25 cuando dicho primer elemento metálico es diferente de dicho segundo elemento metálico, en donde dicho procedimiento comprende, además, una etapa b) de poner en contacto el material obtenido en la etapa a) con una solución que comprende dicho al menos segundo elemento metálico, por lo que dicho al menos segundo elemento metálico se compleja con los grupos quelantes antes mencionados,

siendo esta etapa b) opcional cuando dicho primer elemento metálico y dicho segundo elemento metálico son idénticos.

Antes de entrar en más detalle en la descripción de esta invención, se especifican las siguientes definiciones.

- 30 Por monómero que comprende al menos un grupo quelante de al menos un segundo elemento metálico, se entiende, convencionalmente, un monómero que lleva al menos un grupo polimerizable y que comprende al menos un grupo colgante capaz de complejar dicho al menos un segundo elemento metálico, lo que significa, en otras palabras, que dicho al menos un segundo elemento metálico es capaz de unirse a dicho grupo colgante mediante un enlace de coordinación al compartir un par solitario o mediante un enlace iónico al compartir una carga negativa transportada por dicho grupo colgante con dicho al menos un segundo elemento metálico por fijar.
- 35

Por elemento metálico (ya sea el primero o el segundo elemento metálico mencionado con anterioridad), se entiende convencionalmente un elemento perteneciente a la categoría de elementos alcalinos, elementos alcalinotérreos, elementos de transición, elementos lantánidos, elementos actínidos o elementos seleccionados de Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Ti, Pb, Bi y Po.

- 40 Este innovador procedimiento de producción de materiales poliméricos dopados con elementos metálicos presenta las siguientes ventajas:

- cuando dicho al menos un primer elemento metálico es diferente de dicho al menos un segundo elemento metálico, permite la incorporación, en los materiales poliméricos, de una amplia variedad de elementos metálicos, porque esta incorporación se basa en una doble elección: la elección de al menos un primer monómero que comprende antes de la polimerización dicho al menos un primer elemento metálico y la elección de al menos un segundo monómero cuyas unidades repetitivas resultantes son capaces de unirse a al menos un segundo elemento metálico por enlace simple de coordinación o enlace iónico;
- 45

- permite realizar un dopaje metálico o incluso polimetálico controlado, pudiendo regularse dicho control por simple ajuste de las relaciones del primer monómero y del segundo monómero durante la etapa de copolimerización a);

- 50 - es fácilmente reproducible, en particular en lo que respecta al contenido del primer elemento metálico y del segundo elemento metálico presente en el material polimérico porque este contenido está relacionado con la cantidad del primer monómero y del segundo monómero;

- cuando dicho primer elemento metálico y dicho segundo elemento metálico son idénticos, permite una mejor incorporación del monómero metálico en el material resultante, sin que sea necesario implementar la etapa de puesta de contacto b).

Como se mencionó con anterioridad, el procedimiento de la invención comprende, en primer lugar, una etapa de copolimerización de al menos un primer monómero que comprende al menos un primer elemento metálico y de al menos un segundo monómero que comprende al menos un grupo quelante de al menos un segundo elemento metálico, por lo que se obtiene un material polimérico que comprende unidades repetitivas resultantes de la polimerización de dicho primer monómero, en donde dichas unidades repetitivas comprenden dicho al menos un primer elemento metálico y comprenden unidades repetitivas resultantes de la polimerización de dicho segundo monómero, en donde dichas unidades repetitivas comprenden grupos quelantes de al menos un segundo elemento metálico.

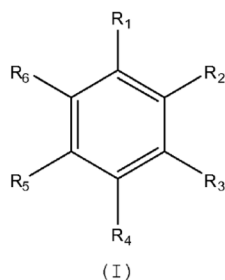
Cuando dicho al menos un primer elemento metálico es idéntico a dicho al menos un segundo metal, el procedimiento puede no incluir la etapa de puesta en contacto b). De hecho, los inventores han demostrado que la copolimerización de un monómero que comprende un elemento metálico dado en presencia de un monómero complejante de dicho elemento metálico permite obtener un material que presenta un contenido del elemento metálico dado más importante que el obtenido únicamente por la polimerización del monómero que comprende un elemento metálico. En otras palabras, se obtiene un material que comprende un contenido en elemento metálico que se aproxima al contenido teórico determinado a partir de la cantidad utilizada de monómero que comprende un elemento metálico, lo que equivale a decir que la presencia del monómero complejante contribuye a mejorar la eficiencia de incorporación del monómero metálico en el material.

Sin embargo, según una realización particular de la invención, el procedimiento de la invención puede comprender la realización de la etapa b), cuando dicho al menos un primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico son idénticos.

Cuando dicho al menos un primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico son diferentes, el procedimiento de la invención comprende la implementación de la etapa a) y la implementación de la etapa b).

Dicho primer monómero que comprende al menos un primer elemento metálico puede ser ventajosamente un monómero etilénico que comprende al menos un grupo aromático al que está unido un grupo portador de al menos un primer elemento metálico. Preferiblemente, el grupo etilénico también está unido al grupo aromático mencionado con anterioridad.

Los monómeros correspondientes a esta definición son monómeros correspondientes a la siguiente fórmula (I):



en donde:

- R_1 es un grupo etilénico;

- R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo -OH, un grupo amina, un grupo -CHO, un grupo oxima, un grupo hidrazona, un grupo carboxilo -COOH, un átomo de halógeno, un grupo trialquilsilano, un grupo -M-L, siendo M el primer elemento metálico y siendo L un grupo fosfina, y cualquiera de sus sales, siempre que al menos uno de los grupos R_2 a R_6 represente un grupo -M-L como se definió con anterioridad.

Por grupo amina, convencionalmente nos referimos a un grupo amina primaria -NH₂, un grupo amina secundaria (es decir, un grupo amina en el que uno de los átomos de hidrógeno que lleva inicialmente el átomo de nitrógeno se sustituye por otro grupo, tal como un grupo alquilo) o un grupo amina terciaria (es decir, un grupo amina cuyos dos los átomos de hidrógeno inicialmente transportados por el átomo de nitrógeno se sustituyen por otro grupo, como un grupo alquilo).

Por grupo oxima, se entiende convencionalmente un grupo que comprende la función -C=N-OH, por ejemplo un grupo que corresponde a la fórmula -CR'=NOH, donde R' representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo perfluoroarilo, un grupo perfluoroalquilarilo, un grupo acilo, un grupo carbonilo, un grupo trialquilsilano.

Por grupo hidrazona, se entiende convencionalmente un grupo que comprende la función $-C=N-N-$, por ejemplo, un grupo que corresponde a la fórmula $-CR'=N-NR''R'''$, en la que R' , R'' y R''' representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo perfluoroarilo, un grupo perfluoroalquilarilo, un grupo acilo, un grupo carbonilo o un grupo trialquilsilano.

- 5 Por átomo de halógeno, se entiende, convencionalmente según la invención, un átomo seleccionado de flúor, cloro, bromo y yodo.

- 10 Por grupo alquilo, se entiende, convencionalmente, según la invención en lo que antecede y a continuación, un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cíclico que comprende de 3 a 20 átomos de carbono. Entre estos grupos, se pueden citar el grupo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, n-dodecanilo, i-butilo, t-butilo, ciclopropilo, ciclohexilo. Estos grupos pueden comprender en su cadena uno o más átomos seleccionados de O, S, Se y/o N.

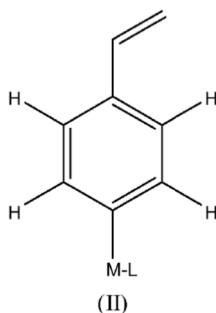
Por grupo arilo, se entiende, convencionalmente, según la invención en lo que antecede y a continuación, un grupo de 6 a 20 átomos de carbono. Se pueden citar, entre estos grupos, el grupo bencilo, naftilo, tolilo, bifenilo.

- 15 Por grupo alquilarilo, se entiende, convencionalmente, según la invención en lo que antecede y a continuación, un grupo arilo de la misma definición que la dada con anterioridad, estando dicho grupo sustituido por al menos una cadena alquílica, que puede comprender uno o más átomos de O, de N, Se y/o S.

- 20 Por grupo perfluoroalquilo, perfluoroarilo, perfluoroalquilarilo, se entienden grupos cuyos átomos de hidrógeno están totalmente sustituidos por átomos de flúor (los alquilos, arilos corresponden a la misma definición que la dada con anterioridad). Por ejemplo, se pueden citar trifluorometilo $-CF_3$, perfluoroetilo, perfluorobutilo, perfluoropropilo, perfluoropentilo, perfluorofenilo $-C_6F_5$, perfluorobifenilo, perfluorobencilo.

Por grupo fosfina, se entiende generalmente un grupo que tiene la forma $-PX_3$, siendo X un grupo alquilo o un grupo arilo tal como se ha definido con anterioridad, en donde posiblemente los grupos fosfina adecuados sean el grupo trietilfosfina o el grupo trifenilfosfina.

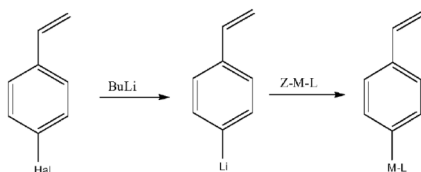
- 25 Los monómeros adecuados que entran dentro de la definición de monómeros de la fórmula (I) anterior son monómeros cuyo grupo $-M-L$ está en la posición para con respecto al grupo R^1 , que es un grupo etilénico, siendo un monómero particular de este tipo un monómero de la siguiente fórmula (II):



siendo M preferiblemente Au o In y siendo L preferiblemente un grupo trietilfosfina o un grupo trifenilfosfina.

- 30 El primer monómero antes mencionado se puede preparar antes de la implementación de la etapa a). Cuando este primer monómero es del tipo de los ilustrados por la fórmula (I) anterior, puede prepararse, inicialmente, por reacción entre un precursor halogenado (siendo este precursor halogenado diferente de los monómeros de la fórmula (I) por el hecho de que el o los grupos M-L se reemplazan por un átomo de halógeno) y una sal de litio (por ejemplo, butil-litio) y, en segundo lugar, por una reacción organometálica entre el compuesto así formado y una sal de la fórmula Z-M-L, donde Z es un átomo de halógeno, siendo M y L, por su parte, como se ha definido con anterioridad.

- 35 Más concretamente, cuando se trata de preparar un monómero de la fórmula (II) como se ha definido con anterioridad, el esquema de reacción puede ser el siguiente:



en donde Hal corresponde a un átomo de halógeno.

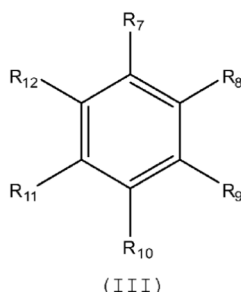
Según la invención, el segundo monómero puede ser un monómero que comprende al menos un grupo portador de un doblete libre (que constituye así el grupo quelante), en particular un grupo nitrogenado, tal como un grupo oxima, un grupo amina, un grupo heteroaromático que comprende uno o más átomos de nitrógeno, un grupo alicíclico que comprende uno o más átomos de nitrógeno, como un grupo ciclam.

5 Más específicamente, el segundo monómero puede ser un monómero cíclico que comprende al menos un grupo nitrogenado, pudiendo seleccionarse dicho monómero de:

- monómeros aromáticos que comprenden un grupo oxima;
- monómeros que comprenden un grupo amina alicíclica, tal como un grupo ciclam; y
- monómeros heteroaromáticos que comprenden uno o más átomos de nitrógeno.

10 Los monómeros aromáticos que comprenden un grupo oxima pueden ser monómeros aromáticos que comprenden al menos un anillo aromático, cuyo anillo porta al menos un grupo etilénico, al menos un grupo hidróxido -OH y al menos un grupo oxima.

Los monómeros particulares que se ajustan a esta definición corresponden a la siguiente fórmula (III):



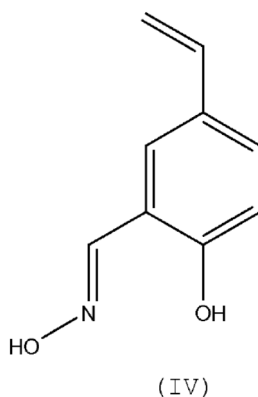
15 en donde:

- R₇ es un grupo etilénico;

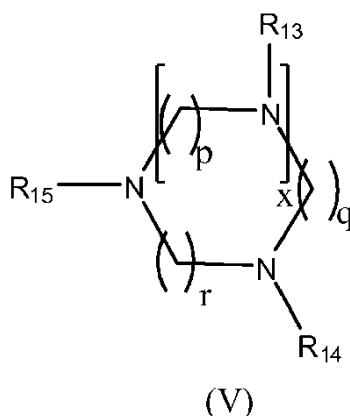
- R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo -OH, un grupo amina, un grupo -CHO, un grupo oxima, un grupo hidrazona, un grupo carboxilo -COOH, un átomo de halógeno, un grupo trialquilsilano y cualquier sal de los mismos, siempre que al menos uno de los grupos R₈ a R₁₂ represente un grupo -OH y al menos uno de los grupos R₈ a R₁₂ represente un grupo oxima.

20 Preferiblemente, el grupo -OH y el grupo oxima se ubican en la posición *orto* entre sí en el mismo ciclo aromático, por ejemplo, en un ciclo fenilo.

Así, un monómero particular correspondiente a esta definición es un monómero correspondiente a la siguiente fórmula (IV):



25 Los monómeros que comprenden un grupo amina alicíclica tal como un grupo ciclam, pueden ser monómeros de la siguiente fórmula (V):

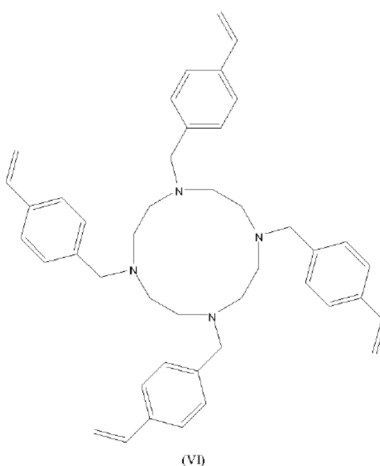


en donde:

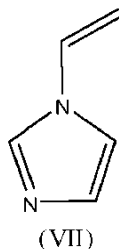
- R_{13} , R_{14} y R_{15} representan un grupo estireno; y

5 - p , q , r , x son números enteros comprendidos entre 0 y 20, siempre que, cuando x es igual a 0, $(r + q)$ sea al menos igual a 2, y cuando x es igual a 1, al menos uno de p , q , r sea diferente de 0.

Un monómero particular correspondiente a esta definición puede ser un monómero de la siguiente fórmula (VI):



Los monómeros heteroaromáticos que comprenden uno o más átomos de nitrógeno pueden ser monómeros de vinilimidazol, tal como un monómero de vinilimidazol correspondiente a la siguiente fórmula (VII):



10

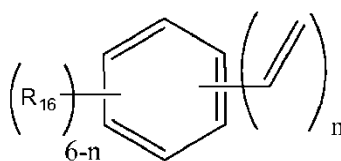
Además de los monómeros mencionados con anterioridad, la etapa de copolimerización se puede realizar en presencia de uno o más comonómeros, siendo dichos comonómeros generalmente diferentes de los monómeros mencionados con anterioridad.

Estos comonómeros se pueden seleccionar de monómeros estirénicos o monómeros de acrilato.

15

Ventajosamente, los comonómeros comprenden al menos dos grupos etilénicos, asegurando así un papel de agente reticulante. Los materiales así obtenidos presentan una buena resistencia mecánica.

Los comonómeros que se pueden usar pueden ser monómeros estirénicos de la fórmula (VIII) a continuación:

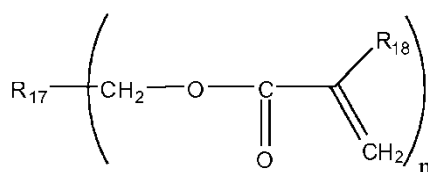


(VIII)

en donde los (6-n) R_{16} , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, en donde dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo están opcionalmente perfluorados y n es un número entero que va de 1 a 3, preferiblemente, en donde n es igual a 2.

En particular, un comonomero adecuado puede ser divinilbenceno, en particular 1,4-divinilbenceno.

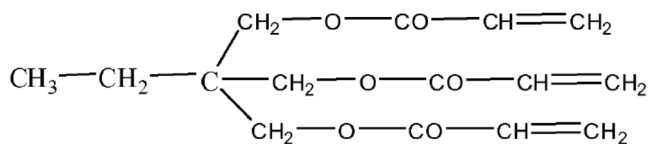
Los comonomeros que se pueden usar también pueden ser compuestos de acrilato de la siguiente fórmula (IX):



(IX)

en donde R_{17} representa un grupo alquilo, R_{18} representa H o un grupo alquilo y n es un número entero que va de 1 a 3.

En particular, un comonomero adecuado de este tipo puede ser el triacrilato de trimetilolpropano (conocido por la abreviatura TMPTA) de la fórmula (X) siguiente:



(X)

La etapa de copolimerización se lleva a cabo preferentemente en presencia de al menos un iniciador de la polimerización, tal como un iniciador de radicales seleccionado convencionalmente de los compuestos de peróxido, azonitrilo (tal como 2,2'-azobisisobutironitrilo (conocido por la abreviatura AIBN), 2,2'-azodi(2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo) (también llamado V70), azoésteres, azoamidas.

El iniciador de polimerización se puede introducir, en el medio de polimerización, en cantidades variables, por ejemplo, en cantidades que pueden oscilar entre el 0 y el 50 % en peso, con respecto al peso total de monómeros implicados.

La etapa de polimerización también puede realizarse en presencia de un disolvente porógeno, que puede ser un disolvente orgánico polar o apolar y puede seleccionarse de disolventes éteres (tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano), dimetilsulfóxido, disolventes ftalatos (tales como ftalato de dimetilo, ftalato de dibutilo), disolventes alcohólicos (tales como metanol, etanol), disolventes aromáticos (tales como tolueno, fluorobenceno), disolventes cetónicos y mezclas de los mismos.

El modo de polimerización puede ser de cualquier tipo, tal como polimerización térmica (por ejemplo, por calentamiento de 50 a 150 °C) o tal como polimerización fotoquímica en presencia de rayos ultravioleta.

En particular, la etapa a) se puede llevar a cabo en presencia de un monómero de la fórmula (II), en donde M es Au y L es un grupo trietilsfosfina, un monómero de la fórmula (VII) y divinilbenceno.

Al final de la etapa a), el material puede estar en forma de gel, que puede ser, antes de la posible implementación de la etapa b), sometido a un lavado para eliminar el o los disolventes orgánicos utilizados durante la etapa a) seguido opcionalmente, en su caso, mediante una operación de sustitución del disolvente de lavado presente en el material por el disolvente utilizado en la etapa b).

La etapa b) del procedimiento consiste en poner en contacto el material obtenido en la etapa a) con una solución que comprende dicho al menos segundo elemento metálico, complejándose dicho al menos segundo elemento metálico con los citados grupos quelantes.

- 5 La solución puede consistir en una solución acuosa o una solución orgánica (por ejemplo, una solución alcohólica que comprende metanol y/o etanol), en la que una sal o un complejo metálico del elemento metálico por complejar se solubiliza con el material polimérico obtenido en la etapa a).

10 Como ejemplos de sal metálica o complejo de un elemento metálico, se pueden citar los cloruros, bromuros, fluoruros, yoduros, yodatos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, sulfitos, nitritos, fosfatos, fosfitos, cianuros, azidas, hidroxilos, cloratos, percloratos, acetatos, trifluorometanosulfonatos, trifluoroacetatos, tricloroacetatos, alcóxidos, acetilacetatos, ciclopentadienilos, alquínidos metálicos.

Ejemplos específicos de sal metálica pueden ser HAuCl_4 , CuCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, CrCl_3 o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

15 Desde un punto de vista concreto, la etapa de puesta en contacto b) puede consistir en sumergir el material obtenido en la etapa a) en una solución que comprende una sal o un complejo de al menos un segundo elemento metálico durante un tiempo adecuado para impregnar el material obtenido en la etapa a) y permitir que dicho al menos un segundo elemento metálico se compleje con las unidades repetitivas del material obtenido en la etapa a) resultantes de la polimerización de dicho al menos un segundo monómero, formando así unidades que constituyen complejos de coordinación.

20 Se especifica que, por complejo de coordinación, convencionalmente se entiende una estructura poliatómica que comprende dicho al menos un segundo elemento metálico alrededor del cual los grupos pertenecientes a las unidades repetitivas antes mencionadas están unidos por enlaces de coordinación, siendo creado el enlace de coordinación por la adición de un doblete de electrones pertenecientes a dichas unidades repetitivas en un orbital vacío del elemento metálico.

25 Después de esta etapa b), el procedimiento de la invención puede comprender una etapa de lavado del material así obtenido, con el fin de eliminar la solución que comprende una sal o complejo de elemento metálico estancada en la porosidad del material. Esta etapa de lavado puede consistir en poner en contacto el material obtenido al final de la etapa b), por ejemplo, durante un período de al menos 24 horas, con un disolvente que se intercambiará con el disolvente que comprende la sal o el complejo del elemento metálico. Esta etapa de lavado se puede repetir una o más veces.

30 Finalmente, el procedimiento puede comprender, después de la etapa b) y la etapa opcional de lavado o después de la etapa a), cuando esta última se implementa sola, una etapa de secado del material obtenido. Esta etapa de secado puede consistir en someter dicho material a calentamiento, liofilización o secado con dióxido de carbono CO_2 supercrítico.

35 Preferiblemente, la etapa de secado es una etapa de secado supercrítico con CO_2 . Para ello, esta etapa de secado supercrítico con CO_2 puede estar precedida por una etapa de intercambio de disolvente que consiste en reemplazar el disolvente presente en la porosidad del material con un disolvente miscible con CO_2 . Esta etapa de secado supercrítico con CO_2 permite en particular respetar la integridad física del material.

Mediante el procedimiento de la invención se obtienen materiales poliméricos dopados con uno o más elementos metálicos, que presentan un alto porcentaje de elemento metálico y con una distribución a escala molecular del elemento metálico dentro del material.

40 En particular, se puede tratar de materiales poliméricos dopados con un solo elemento metálico (que es el caso cuando el primer elemento metálico es idéntico al segundo elemento metálico). Por ejemplo, se puede tratar de un material polimérico dopado con oro, que presenta una densidad inferior a 100 mg/cm^3 .

De nuevo en particular, se pueden tratar de materiales poliméricos dopados con dos elementos metálicos distintos, pudiendo calificarse estos materiales como materiales poliméricos "bimetálicos".

45 Por ejemplo, el primer elemento metálico puede ser oro y el segundo elemento metálico puede ser cobre.

50 Aunque esto se desprende claramente de la definición de la invención (es decir, que el material comprende al menos un primer elemento metálico integrado en las unidades repetitivas resultantes de la polimerización de dicho al menos un primer monómero y al menos un segundo elemento metálico integrado en las unidades repetitivas unidades resultantes de la polimerización de dicho al menos un segundo monómero, integrándose dicho segundo elemento metálico por complejación después de la etapa de polimerización), se especifica que un material bimetálico de acuerdo con la invención no corresponde a:

- un polímero "monometálico" injertado en partículas monometálicas;
- un polímero que contiene partículas, agregados o clústeres bimetálicos.

Así, la invención se refiere a materiales poliméricos dopados con al menos un primer elemento metálico y al menos un segundo elemento metálico como se definió con anterioridad susceptibles de ser obtenidos por un procedimiento como se definió con anterioridad, en donde los materiales se presentan convencionalmente en forma de espumas.

- 5 Estos materiales pueden ser utilizados en muchos campos que requieren la implementación de materiales dopados con elementos metálicos y en particular en la producción de elementos diana láser utilizados, en particular, en experimentos de fusión por confinamiento inercial.

También se pueden utilizar como catalizador, como materiales luminiscentes o como materiales magnéticos.

En particular, se pueden utilizar como elemento diana láser.

- 10 Finalmente, se pueden utilizar como materiales de impresión iónica. Para ello, los materiales dopados obtenidos por el procedimiento de la invención pueden ser sometidos a un tratamiento ácido, destinado a eliminar algunos de los elementos metálicos complejados en dicho material. Los sitios vacíos constituyen así huellas específicas del elemento específico del metal inicialmente introducido. Este tratamiento da como resultado un material denominado "de impresión iónica", capaz de atrapar selectivamente el elemento metálico "impreso" cuando se pone en contacto con un fluido que comprende dicho elemento metálico. Este tipo de material puede así utilizarse para la extracción selectiva
15 de metales, en particular, durante el reprocesamiento de efluentes de combustibles nucleares, tal como la separación de lantánidos, o bien la descontaminación de fluidos biológicos.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos dados a título ilustrativo y no limitativa.

Discusión detallada de realizaciones particulares

Ejemplo 1

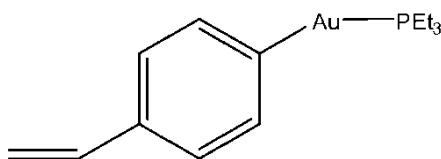
- 20 El presente ejemplo ilustra la síntesis de una espuma polimérica dopada con oro de acuerdo con la invención.

Para ello, se implementan tres etapas:

- una etapa de síntesis de un monómero metálico (etapa a);
- una etapa de polimerización de dicho monómero en presencia de otro monómero complejante y de complejación del material resultante (etapa b);
- 25 - una etapa de secado del material resultante para formar una espuma (etapa c).

a) Síntesis de un monómero metálico

Esta etapa se refiere, más concretamente, a la preparación de un monómero metálico correspondiente a la fórmula siguiente:



- 30 en donde Et corresponde a un grupo etilo, denominándose posteriormente este monómero StyAuPEt₃.

- Para ello, se disuelve p-bromoestireno (0,75 g) en tetrahidrofurano (8 mL) en un tubo de Schlenk bajo atmósfera inerte. Después de enfriar el contenido del tubo a -80 °C, se añade butil-litio (1,62 mL). A la solución resultante, se le añade gota a gota clorotrietilfosfina de oro ClAuPEt (1 g) disuelta previamente en tetrahidrofurano (16 mL). La mezcla
35 resultante se mantiene, con agitación, a -80 °C durante 1 hora, luego la temperatura aumenta gradualmente hasta la temperatura ambiente. Se mantiene la agitación durante toda la noche. Luego la mezcla se hidroliza, a una temperatura de 0 °C, con una solución saturada de cloruro de amonio (20 mL), luego esta mezcla se somete a extracción con éter dietílico (20 mL) dos veces. Las fases orgánicas combinadas se lavan con una solución saturada de cloruro de sodio (15 mL), luego se secan con sulfato de sodio antes de evaporarse por rotación al vacío. El producto resultante se almacena a 4 °C.

- 40 Corresponde al monómero de la fórmula explicada con anterioridad, como lo muestran los resultados de RMN ¹H, RMN ¹³C y RMN ³¹P de abajo.

RMN ¹H (THF-d₈): δ (ppm): 1,22 (9H₈, m, J=7Hz); 1,80 (6H₇, q, J=7Hz); 5,11 (1H₆, dd, J=11/1,2 Hz); 5,69 (1H₆, dd, J=17,6/1,2 Hz); 6,69 (1H₅, dd, J=11/17,6 Hz); 7,33 (2H_{ar}, d, J=7,8 Hz); 7,49 (2H_{ar}, d, J=7,8 Hz)

- RMN ¹³C (THF-d₈): δ (ppm): 8,9 (3C₈); 17,8 (3C₇, d, J=30 Hz); 111,3 (C₆); 125,0 (2C₃); 134,4 (C₄); 137,8; 139,2 (2C₂ o 1C₅); 175,9 (C₁, d, J=116Hz)
- 45

RMN ^{31}P (THF-d8): δ (ppm): 42

b) Polimerización de dicho monómero en presencia de otro monómero complejante

En un matraz, el monómero StyAuPtEt₃ preparado en la etapa a) (0,1232 g) se disuelve en tetrahidrofurano (1 mL). Se añaden un monómero complejante, 1-vinilimidazol (designado VI) (0,1232 g), un iniciador, azobisisobutironitrilo (0,0308 g), un agente reticulante, divinilbenceno (0,0616 g) y un disolvente porógeno, ftalato de dietilo (6 mL) al monómero StyAuPtEt₃ solubilizado. La solución se desgasifica con argón durante 3 minutos. Luego se inyecta en moldes, que se colocan en un recinto inerte. La reacción de polimerización se lleva a cabo a 60 °C durante 24 horas. A continuación, los geles resultantes se desmoldan en una solución de etanol. Se cambia el etanol tres veces, para eliminar el ftalato de dietilo y el tetrahidrofurano.

Luego, los geles se sumergen en una solución (18 mL) que comprende una sal de oro HAuCl₄·3H₂O (Au: 8,9 mg/mL) por un período de 7 días. A continuación, los geles se someten a agitación mecánica.

c) Secado del material

A continuación, los geles se secan, en autoclave, mediante secado supercrítico con CO₂, cuyo ciclo de presiones y temperaturas es el siguiente: 50 °C a 180 bar durante 30 horas con flujo de CO₂ 2,5 kg·h⁻¹. A continuación se realiza la depresión del autoclave a 50 °C a 0,5 bar·min⁻¹ hasta temperatura ambiente.

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere a la preparación de una espuma polimérica dopada con oro y cobre según la invención.

Para ello, se implementan dos etapas:

- una etapa de polimerización del monómero StyAuPtEt₃ en presencia de otro monómero complejante y complejación del material resultante (etapa b);

- una etapa de secado del material resultante para formar una espuma (etapa c).

a) Polimerización del monómero StyAuPtEt₃ en presencia de otro monómero complejante y complejación del material resultante

En un matraz, el monómero StyAuPtEt₃ (0,1232 g) se disuelve en tetrahidrofurano (1 mL). Se añaden un monómero complejante, 1-vinilimidazol (designado VI) (0,1232 g), un iniciador, azobisisobutironitrilo (0,0308 g), un agente reticulante, divinilbenceno (0,0616 g) y un disolvente porógeno, ftalato de dietilo (6 mL) al monómero StyAuPtEt₃ solubilizado. La solución se desgasifica con argón durante 3 minutos. Luego se inyecta en moldes, que se colocan en un recinto inerte. La reacción de polimerización se lleva a cabo a 60 °C durante 24 horas. A continuación, los geles resultantes se desmoldan en una solución de etanol. Se cambia el etanol tres veces, para eliminar el ftalato de dietilo y el tetrahidrofurano.

Luego, los geles se sumergen en una solución (18 mL) que comprende una sal de cobre CuCl₂ (Cu: 8,9 mg/ml) durante 24 horas. A continuación, los geles se someten a agitación mecánica.

Luego, el gel se lava tres veces en etanol después de la inmersión en la solución de cobre.

b) Secado del material

A continuación, los geles se secan, en autoclave, mediante secado supercrítico con CO₂, cuyo ciclo de presiones y temperaturas es el siguiente: 50 °C a 180 bar durante 30 horas con flujo de CO₂ de 2,5 kg·h⁻¹. A continuación se realiza la depresión del autoclave a 50 °C a 0,5 bar·min⁻¹ hasta temperatura ambiente.

Ejemplo 3

El propósito de este ejemplo es demostrar la capacidad del procedimiento de la invención para permitir la optimización del contenido de elemento metálico en un material polimérico pero también, hasta cierto punto, las propiedades estructurales del material.

Para ello, se realizaron dos ensayos comparativos (ensayos a) y b) a continuación), para los cuales la densidad ρ (en mg/cm³) y el contenido de oro (en % en peso), para poder comparar estos valores con los obtenidos con el material obtenido en el Ejemplo 1.

Los protocolos operativos para preparar los materiales para las pruebas a) y las pruebas b) se ilustran a continuación.

a) Prueba a

El presente ejemplo ilustra la síntesis de una espuma polimérica dopada con oro obtenida por copolimerización del monómero StyAuPET₃ con divinilbenceno (respectivamente 50 % en peso de StyAuPET₃ y 50 % en peso de divinilbenceno)

- 5 Para ello, el monómero metálico StyAuPt₃ (0,154 g) se solubiliza con THF (2 mL). Se añaden el iniciador (AIBN, 0,0308 g), el agente reticulante divinilbenceno (0,154 g) y el disolvente porógeno ftalato de dietilo (6 mL). La solución se desgasifica con argón durante 3 minutos. Se inyecta en moldes que se colocan en un recinto inerte. La polimerización se lleva a cabo a 60 °C durante 24 horas. A continuación, los geles se desmoldan en una solución de etanol. El etanol se cambia tres veces para eliminar el DEP y el THF. Luego, los geles se secan por vía supercrítica con CO₂.

La espuma obtenida tiene una densidad ρ de 52 ± 2 (en mg/cm³) y un contenido de oro de $10,1 \pm 0,4$ (en % en peso).

10 b) Prueba b

El presente ejemplo ilustra la síntesis de una espuma polimérica dopada con oro obtenida por copolimerización del monómero VI con divinilbenceno (respectivamente 50 % en peso de monómero VI y 50 % en peso de divinilbenceno) seguida de impregnación con una sal de oro.

- 15 Para ello, en un matraz, se añaden el monómero complejante 1-vinilimidazol (VI, Sigma Aldrich) (0,154 g), el iniciador (AIBN, 0,0308 g), el reticulante divinilbenceno (DVB, 0,154 g) y el disolvente porógeno dietilftalato (DEP, 6 ml, Sigma Aldrich). La solución se desgasifica con argón durante 3 minutos. Se inyecta en moldes que se colocan en un recinto inerte. La polimerización se lleva a cabo a 60 °C durante 24 horas. A continuación, los geles se desmoldan en una solución de etanol. El etanol se cambia tres veces para eliminar el DEP. Luego, los geles se sumergen en una solución de oro (HAuCl₄ en etanol (18 mL), Au = 8,9 mg/mL) durante 7 días. Los geles resultantes luego se lavan tres veces con etanol y luego se secan por vía supercrítica con CO₂.

La espuma obtenida presenta una densidad ρ de 89 ± 4 (en mg/cm³) y un contenido de oro de 26 ± 1 (en % en peso).

En comparación, la espuma obtenida en el Ejemplo 1 según el procedimiento de la invención presenta una densidad ρ de 71 ± 4 (en mg/cm³) y un contenido de oro de $34,4 \pm 1,4$ (en % en peso).

- 25 Así, la combinación de un monómero metálico y un monómero complejante según las modalidades del procedimiento de la invención permite optimizar las propiedades del material resultante. Más concretamente, en el contexto de la síntesis de espumas poliméricas a base de oro, la asociación del monómero metálico StyAuPET₃ con el monómero complejante VI permite aumentar el contenido en elemento metálico respecto al obtenido con el material de la prueba a) y el de la prueba b). Además, el procedimiento de la invención permite obtener materiales a granel con un alto contenido en metales y una densidad inferior a la obtenida con el material obtenido con el monómero metálico de la prueba a) y superior a la obtenida con el material obtenido con el monómero complejante de la prueba b). Así, el procedimiento de la invención permite optimizar el contenido de elemento metálico pero también controlar, en cierta medida, las propiedades estructurales del material.

Ejemplo 4

- 35 El propósito de este ejemplo es demostrar la capacidad del procedimiento de la invención para permitir la obtención de materiales reforzados mecánicamente en comparación con los materiales producidos sin la etapa de impregnación de acuerdo con la invención.

Para ello, se realizaron dos pruebas:

- una prueba comparativa (prueba a) no conforme a la invención que ilustra la preparación de una espuma obtenida, entre otros, por copolimerización de StyAuPET₃ y monómero VI;
- 40 - una prueba de acuerdo con la invención (prueba b) de preparación de una espuma obtenida, entre otros, por copolimerización de StyAuPET₃ y monómero VI seguido de impregnación con una sal de oro.

Los protocolos operativos para preparar los materiales para las pruebas a) y las pruebas b) se ilustran a continuación.

a) Prueba a

- 45 El presente ejemplo ilustra la síntesis de una espuma polimérica obtenida por un procedimiento no conforme a la invención, por copolimerización del monómero StyAuPET₃ con divinilbenceno.

- 50 Para ello, en un matraz, el monómero metálico StyAuPET₃ (0,1232 g) se solubiliza con THF (2 mL, Sigma Aldrich). Se añaden el monómero complejante 1-vinilimidazol (VI, Sigma Aldrich) (0,1232 g), el iniciador (AIBN, 0,0308 g), el agente reticulante divinilbenceno (DVB, 0,0616 g) y el disolvente porógeno dietilftalato (DEP, 6 mL, Sigma Aldrich). La solución se desgasifica con argón durante 3 minutos. Se inyecta en moldes que se colocan en un recinto inerte. La polimerización se lleva a cabo a 60 °C durante 24 horas. A continuación, los geles se desmoldan en una solución de etanol. El etanol se cambia tres veces para eliminar el DEP. Los geles resultantes luego se secan por vía supercrítica con CO₂.

La espuma obtenida, tras secado supercrítico con CO₂, presenta una resistencia mecánica mediocre, que se materializa en particular por una deformación de este último durante el secado. Además, la espuma obtenida se rompe fácilmente.

b) Prueba b

- 5 El presente ejemplo ilustra la síntesis de una espuma polimérica de acuerdo con la invención.

Para ello, en un matraz, el monómero metálico StyAuPET₃ (0,1232 g) se solubiliza con THF (2 ml, Sigma Aldrich). Se añaden el monómero complejante 1-vinilimidazol (VI, Sigma Aldrich) (0,1232 g), el iniciador (AIBN, 0,0308 g), el reticulante divinilbenceno (DVB, 0,0616 g), el disolvente porógeno dietilftalato (DEP, 6 mL, Sigma Aldrich). La solución se desgasifica con argón durante 3 minutos. Se inyecta en moldes que se colocan en un recinto inerte. La polimerización se lleva a cabo a 60 °C durante 24 horas. A continuación, los geles se desmoldan en una solución de etanol. El etanol se cambia tres veces para eliminar el DEP. Luego, los geles se sumergen en una solución de oro (HAuCl₄ en etanol (18 mL), Au = 8,9 mg/mL) durante 7 días. Los geles resultantes luego se lavan tres veces con etanol y luego se secan por vía supercrítica con CO₂.

10

Después del secado supercrítico con CO₂, la espuma obtenida está ligeramente deformada, lo que da fe de su mejor resistencia mecánica, lo que puede atribuirse a la complejación de la sal de plata por las unidades repetitivas resultantes de la polimerización del monómero VI.

15

Debido a su mejor resistencia mecánica, la espuma es así más fácil de manipular.

Ejemplo 5

El propósito de este ejemplo es demostrar la capacidad del procedimiento de la invención para permitir la optimización del contenido de elementos metálicos gracias a la presencia del monómero complejante.

20

Para ello se realizaron tres pruebas (pruebas a), b) y c) a continuación), para las cuales se determinó el contenido de oro teórico (en % en peso) y para las cuales se midió el contenido en oro (en % en peso).

Los protocolos operativos para preparar los materiales para las pruebas a), b) y c) se ilustran a continuación.

a) Ensayos a

- 25 El presente ejemplo ilustra la síntesis de una espuma polimérica obtenida por polimerización del monómero StyAuPET₃ y divinilbenceno (50 % en peso de cada uno de los monómeros)

Para ello, en un matraz, el monómero metálico StyAuPET₃ (0,154 g) se solubiliza con THF (1 ml, Sigma Aldrich). Se añaden el iniciador (AIBN, 0,0308 g), el agente reticulante divinilbenceno (DVB, 0,154 g), el disolvente porógeno ftalato de dietilo (DEP, 6 mL, Sigma Aldrich). La solución se desgasifica con argón durante 3 minutos. Se inyecta en moldes que se colocan en un recinto inerte. La polimerización se lleva a cabo a 60 °C durante 24 horas. A continuación, los geles se desmoldan en una solución de etanol. El etanol se cambia tres veces para eliminar DEP y THF. Luego, los geles se secan por vía supercrítica con CO₂.

30

La espuma obtenida, tras secado supercrítico con CO₂, presenta un contenido de Au de 12 ± 3 (en % en peso), mientras que el contenido teórico de Au se ha estimado en 23 (en % en peso).

b) Prueba b

El presente ejemplo ilustra la síntesis de una espuma polimérica de acuerdo con la invención (respectivamente 40 % en peso de StyAuPET₃, 40 % en peso de monómero VI y 20 % en peso de divinilbenceno).

Para ello, en un matraz, el monómero metálico StyAuPET₃ (0,1232 g) se disuelve con THF (2 ml, Sigma Aldrich). Se añaden el monómero complejante 1-vinilimidazol (VI, Sigma Aldrich) (0,1232 g), el iniciador (AIBN, 0,0308 g), el agente reticulante divinilbenceno (DVB, 0,0616 g), el disolvente porógeno dietilftalato (DEP, 6 mL, Sigma Aldrich). La solución se desgasifica con argón durante 3 minutos. Se inyecta en moldes que se colocan en un recinto inerte. La polimerización se lleva a cabo a 60 °C durante 24 horas. A continuación, los geles se desmoldan en una solución de etanol. El etanol se cambia tres veces para eliminar el DEP. Los geles resultantes luego se secan por vía supercrítica con CO₂.

40

La espuma obtenida, tras secado supercrítico con CO₂, presenta un contenido de Au de 21,2 ± 0,8 (en % en peso), mientras que el contenido teórico de Au se estimó en 19 (en % en peso).

45

b) Prueba c

El presente ejemplo ilustra la síntesis de una espuma polimérica de acuerdo con la invención (respectivamente 50 % en peso de StyAuPET₃, 39 % en peso de monómero VI y 11 % en peso de divinilbenceno).

5 Para ello, en un matraz, el monómero metálico StyAuPEt₃ (0,154 g) se solubiliza con THF (2 ml, Sigma Aldrich). Se añaden el monómero complejante 1-vinilimidazol (VI, Sigma Aldrich) (0,1232 g), el iniciador (AIBN, 0,0308 g), el agente reticulante divinilbenceno (DVB, 0,0308 g), el disolvente porógeno dietilftalato (DEP, 6 mL, Sigma Aldrich). La solución se desgasifica con argón durante 3 minutos. Se inyecta en moldes que se colocan en un recinto inerte. La polimerización se lleva a cabo a 60 °C durante 24 horas. A continuación, los geles se desmoldan en una solución de etanol. El etanol se cambia tres veces para eliminar el DEP. Los geles resultantes luego se secan por vía supercrítica con CO₂.

La espuma obtenida, tras secado supercrítico con CO₂, presenta un contenido de Au de 22 ± 0,9 (en % en peso), mientras que el contenido teórico de Au se ha estimado en 24 (en % en peso).

10 Como conclusión de estas pruebas, se puede deducir que la presencia del monómero complejante VI en la realización del procedimiento de la invención permite optimizar, sin etapa de impregnación, el contenido de monómero metálico. Como resultado, el contenido de oro en el material está cerca del contenido teórico. Sin pretender imponer ninguna teoría, esto se puede atribuir al hecho de que el monómero complejante, al establecer enlaces de coordinación con el oro comprendido en el monómero metálico, permite una mejor incorporación del monómero metálico en el material

15 resultante.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un material polimérico dopado con al menos un primer elemento metálico y al menos un segundo elemento metálico, en donde dicho al menos un primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico son idénticos o diferentes entre sí, en donde dicho procedimiento comprende:

- 5 a) una etapa de copolimerización de al menos un primer monómero que comprende al menos un primer elemento metálico y al menos un segundo monómero que comprende al menos un grupo quelante de al menos un segundo elemento metálico, mediante la cual se obtiene un material polimérico que comprende unidades repetitivas resultantes de la polimerización de dicho primer monómero, en donde dichas unidades repetitivas comprenden dicho al menos un primer elemento metálico y comprenden unidades repetitivas resultantes de la polimerización de dicho segundo monómero, en donde dichas unidades repetitivas comprenden grupos quelantes de al menos un segundo metal; y

10 cuando dicho primer elemento metálico es diferente de dicho segundo elemento metálico, en donde dicho procedimiento comprende, además, una etapa b) de puesta en contacto del material obtenido en la etapa a) con una solución que comprende dicho al menos segundo elemento metálico, por lo que dicho al menos segundo elemento metálico se compleja con los grupos quelantes antes mencionados,

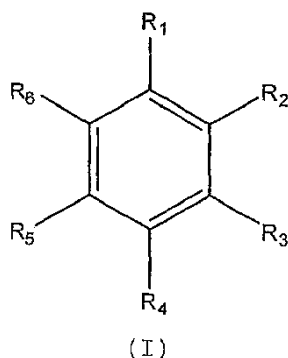
- 15 siendo esta etapa b) opcional cuando dicho primer elemento metálico y dicho segundo elemento metálico son idénticos.

2. Procedimiento de preparación de un material de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, cuando dicho al menos un primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico son idénticos, el procedimiento no incluye la implementación de la etapa b).

- 20 3. Procedimiento para preparación de un material de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, cuando dicho al menos un primer elemento metálico y dicho al menos un segundo elemento metálico son diferentes, el procedimiento comprende la implementación de la etapa a) y la implementación de la etapa b).

- 25 4. Procedimiento de preparación de un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer monómero es un monómero etilénico que comprende al menos un grupo aromático al que se une un grupo portador de al menos un primer elemento metálico.

5. Procedimiento de preparación de un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer monómero corresponde a la siguiente fórmula (I):

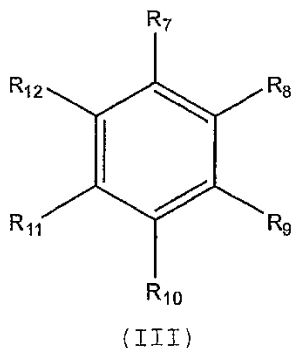


en donde:

- 30 - R_1 es un grupo etilénico;
- R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo -OH, un grupo amina, un grupo -CHO, un grupo oxima, un grupo hidrazona, un grupo carboxilo -COOH, un átomo de halógeno, un grupo trialquilsilano, un -M-L, en donde M es el primer elemento metálico y L es un grupo fosfina, y cualquiera de sus sales, siempre que al menos uno de los grupos R_2 a R_6 represente un grupo -M-L como se definió con anterioridad.
- 35 6. Procedimiento de preparación de un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el segundo monómero comprende al menos un grupo que lleva un doblete libre.
7. Procedimiento de preparación de un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el segundo monómero es un monómero cíclico que comprende al menos un grupo nitrogenado seleccionado de:
- monómeros aromáticos que comprenden un grupo oxima;
- 40 - monómeros que comprenden un grupo amina alicíclica, tal como un grupo ciclam; y

- monómeros heteroaromáticos que comprenden uno o más átomos de nitrógeno.

8. Procedimiento de preparación de un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el segundo monómero es un monómero de la fórmula (III) siguiente:

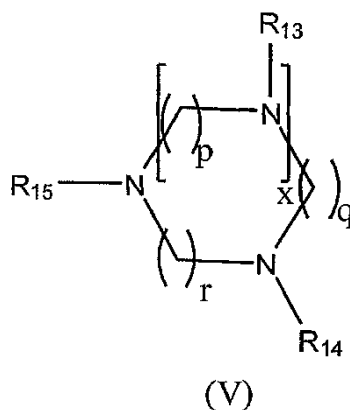


5 en donde:

- R₇ es un grupo etilénico;

10 - R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo -OH, un grupo amina, un grupo -CHO, un grupo oxima, un grupo hidrazona, un grupo carboxilo -COOH, un átomo de halógeno, un grupo trialquilsilano y cualquier sal de los mismos, siempre que al menos uno de los grupos R₈ a R₁₂ represente un grupo -OH y al menos uno de los grupos R₈ a R₁₂ represente un grupo oxima.

9. Procedimiento de preparación de un material de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el segundo monómero es un monómero de la siguiente fórmula (V):

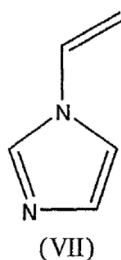


en donde:

15 - R₁₃, R₁₄ y R₁₅ representan un grupo estirénico; y

- p, q, r, x son números enteros que van de 0 a 20, siempre que, cuando x es igual a 0, (r + q) sea al menos igual a 2, y cuando x es igual a 1, al menos uno de p, q, r sea diferente de 0.

10. Procedimiento de preparación de un material de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el segundo monómero es un monómero de vinilimidazol correspondiente a la siguiente fórmula (VII):



11. Procedimiento de preparación de un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de copolimerización se realiza en presencia de uno o varios comonómeros seleccionados de los monómeros estirénicos y los monómeros acrilatos.
- 5 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el o los comonómeros comprenden al menos dos grupos etilénicos.
13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, una etapa de secado del material resultante de la etapa a) o de la etapa b).
14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer elemento metálico es oro y el segundo elemento metálico es cobre.
- 10 15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material obtenido al final del procedimiento es una espuma.