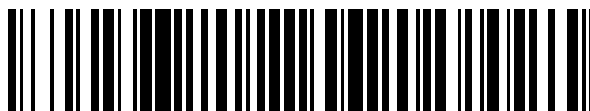


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 853 492**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)

C08F 8/34 (2006.01)

C08F 292/00 (2006.01)

C08L 27/20 (2006.01)

H01M 8/102 (2006.01)

B01D 71/00 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2018 PCT/FR2018/050163**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2018 WO18138434**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2018 E 18702786 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2020 EP 3574052**

54 Título: **Partículas inorgánicas conductoras de protones fluoradas y uso de estas partículas en membranas conductoras de protones**

30 Prioridad:

25.01.2017 FR 1750607

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

16.09.2021

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment le Ponant, 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BUVAT, PIERRICK;
BIGARRÉ, JANICK;
CELLIER, JULIEN y
DRU, DELPHINE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 853 492 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

Partículas inorgánicas conductoras de protones fluoradas y uso de estas partículas en membranas conductoras de protones

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a partículas inorgánicas conductoras de protones injertadas por cadenas poliméricas, constituidas por al menos un polímero específico, cuyo carácter hidrófilo-hidrófobo se controla mediante la elección de unidades repetitivas constitutivas del polímero.

10

La presente invención también se refiere a los procesos de preparación de las mismas, así como a su uso para la constitución de membranas de pilas de combustible.

15

Estas partículas tienen la característica de tener una capacidad de intercambio iónico particularmente elevada, teniendo en cuenta que comprenden grupos de intercambio de protones suministrados a través de las cadenas poliméricas injertadas. Por ello, 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, por ejemplo, pilas de combustible, tales como las pilas que funcionan con H₂/aire o H₂/O₂ (conocido con la abreviatura PEMFC que significa "*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*") o que funcionan con metanol/aire (conocido con la abreviatura DMFC que significa "*Direct Methanol Fuel Cell*"), para electrolizadores, tales como los electrolizadores de cloro y sosa, los electrolizadores PEMEC (PEMEC que significa "*Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell*") para baterías con circulación de electrolizador (conocidas como "*batteries redox flow*") o para dispositivos de purificación de agua.

20

De este modo, el campo técnico de la invención se puede definir, de manera general, como el de las partículas conductoras de protones y los materiales que las contienen.

25

Incluso de forma más general, la invención se sitúa en el campo de las partículas conductoras de protones utilizadas en la constitución de membranas conductoras, en particular, para pilas de combustible.

30

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.

35

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.

40

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 pila 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 pilas PEMFC y metanol/aire para pilas 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.

45

Las membranas de uso común y que cumplen estos requisitos son membranas obtenidas de polímeros que pertenecen, por ejemplo, a la familia de polisulfonas, poliétercetonas, polifenilenos. No obstante, se observó que, estos polímeros no fluorados se degradan con relativa rapidez en un entorno de pila de combustible y su vida útil sigue siendo, por el momento, insuficiente para la aplicación PEMFC.

50

Las membranas que tienen propiedades más destacadas 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, tal como los 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 las compañías Dow Chemicals y Asahi Glass. Estas membranas tienen un buen rendimiento electroquímico y una vida útil interesante pero no obstante insuficiente para aplicaciones PEMFC. Es más, su coste (más de 500 euros/m²) sigue siendo prohibitivo para la comercialización. Para aplicaciones DMFC, tienen una permeabilidad al metanol elevada, lo que también limita su uso con este tipo de combustible. Lo que es más, los monómeros que las constituyen tienen una estructura de tipo hidrófilo/hidrófobo, lo que las hace especialmente sensibles a los fenómenos de hidratación y deshidratación. De este modo, su temperatura de funcionamiento se sitúa normalmente a alrededor de 80 °C, ya que más allá, las inestabilidades de hidratación envejecen prematuramente las membranas.

55

60

65

Por tanto, existe una necesidad real de estabilizar la conducción de protones de estas membranas alrededor de los 100 °C. Para ello, algunos autores han avanzado hacia el desarrollo de membranas más complejas que comprenden, además de una matriz de polímero orgánico conductor, compuestos o partículas que pueden proporcionar una conductividad adicional. Cuando las partículas son partículas minerales, estas membranas se designan en concreto con la expresión "membranas híbridas inorgánicas-orgánicas".

De este modo, las patentes US 2005/0227135 y US 2005/0244697 describen la introducción de compuestos inorgánicos hidrófilos, a fin de mejorar el nivel de hidratación de las membranas a altas temperaturas (los compuestos inorgánicos siendo aglomerados de partículas de óxidos metálicos o fosfatos metálicos para el documento US 2005/0227135 o materiales de intercambio catiónico a base de arcilla para el documento US 2005/0244697).

A pesar de ello, aunque estas formulaciones de membranas compuestas mejoran las conductividades de protones de las membranas alrededor de 100 °C, siguen siendo insuficientes para cumplir los criterios de funcionamiento de una pila de combustible a estas temperaturas. Lo que es más, las matrices poliméricas que albergan estos compuestos inorgánicos ya tienen un buen nivel de conducción de protones.

También se ha propuesto, en el documento FR 2 917 733, partículas inorgánicas (tales como las partículas de sílice) injertadas, covalentemente, por polímeros conductores de protones, tales como poli-4-vinilbencensulfonato de sodio. A continuación, estas partículas se incorporan a matrices poliméricas para formar un material compuesto que puede constituir una membrana conductora de protones para pilas de combustible.

Estas partículas tienen una excelente capacidad de intercambio de iones. También tienen la particularidad de estar injertadas por polímeros hidrosolubles. De este modo, colocadas en una fase acuosa, las partículas constituyen una dispersión a escala nanométrica, cuyas cadenas poliméricas injertadas se solubilizan (en otras palabras, las partículas son solvatadas por las cadenas de polímeros), por medio de lo cual la mezcla de las partículas y de la fase acuosa se presenta visualmente en forma de una solución transparente. En un entorno de pila de combustible que implica un medio acuoso para la transferencia de protones, tales partículas no pueden utilizarse como tales para formar una membrana, sino que deben utilizarse en forma de materiales compuestos, en las que constituyen una carga atrapada en una matriz polimérica. En funcionamiento en la pila de combustible, la membrana sirve de puente para la transferencia de protones entre el compartimento anódico y el compartimento catódico, siendo la transferencia asegurada por grupos conductores de protones, tales como grupos $-SO_3H$, $-PO_3H_2$ o $-CO_2H$. Para conseguir una alta conductividad, debe establecerse que la membrana esté suficientemente hidratada, a fin de formar una red hidrófila dentro de la misma. Por consiguiente, la transferencia de protones va acompañada de un fenómeno de electroósmosis que conduce a la migración de moléculas de agua del compartimento anódico al compartimento catódico. Esta agua se añade al agua creada en el compartimento catódico, durante las reacciones de reducción del oxígeno. De ello resulta un gradiente de concentración de agua entre el compartimento catódico, rico en agua y el compartimento anódico, pobre en agua, que genera una presión osmótica que conduce a transferencias de agua del compartimento catódico al compartimento anódico. Durante estas transferencias, los polímeros injertados en la superficie de las partículas pueden ser llevados a solubilizarse. En ese caso, las transferencias de agua entre los compartimentos anódico y catódico generan una fuerza motriz dentro de las partículas susceptible, a pesar de que la fase sólida constituida por el material inorgánico que constituye el núcleo de las partículas, las hace migrar a la superficie de la membrana, lo que conduce a un agotamiento de la misma y, con el tiempo, a una disminución de los rendimientos de conductividad de la misma.

Los mismos mecanismos entran en juego en los electrolizadores, con la peculiaridad añadida de que, en dichos dispositivos, las membranas están totalmente sumergidas en una fase acuosa, lo cual puede amplificar el fenómeno de elución de las partículas contenidas en las membranas.

También, Existe, por tanto, una necesidad real en materia de partículas conductoras de protones, que pueden tener tanto una buena conducción de protones como una menor movilidad cuando se utilizan en membranas conductoras de protones. En otras palabras, existe la necesidad de partículas conductoras de protones que no estén sujetas al riesgo de elución en un contexto de funcionamiento en medio acuoso, tal como es el caso de las pilas de combustible y de los electrolizadores.

Exposición de la invención

De este modo, la invención trata sobre partículas de sílice unidas a cadenas poliméricas constituidas por al menos un polímero que comprende al menos un motivo repetitivo estirénico fluorado portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, la unión entre dichas partículas y cada una de estas cadenas realizándose a través de al menos un grupo espaciador orgánico.

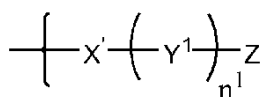
Mediante el injerto de las cadenas poliméricas mencionadas, las partículas de sílice pueden tener una alta capacidad de intercambio iónico (directamente relacionada con el número de grupos ácidos de intercambio de protones) y no están sujetas al fenómeno de solubilización o incluso de elución, cuando se someten a un entorno acuoso, debido a

que las cadenas poliméricas a base de un polímero específico fluorado tienen un carácter no hidrosoluble.

Además, las partículas conformes a la invención tienen, a diferencia de las partículas de la técnica anterior, un hinchamiento o dilatación hídrica menor (cuyo hinchamiento puede ser responsable de un fenómeno acelerado de envejecimiento). En otras palabras, las partículas conformes a la invención tienen una disminución de la absorción hídrica.

De acuerdo con la invención, las partículas de sílice están unidas, a través de grupos espaciadores orgánicos, a cadenas poliméricas específicas. Esto significa, en otras palabras, que cada una de las cadenas poliméricas se injerta en una partícula a través de al menos un grupo espaciador orgánico, lo que significa, dicho de otra manera, que el grupo espaciador orgánico está unido covalentemente por uno de sus extremos a una partícula y, por otro de sus extremos, se une, covalentemente, a una cadena polimérica.

De acuerdo con otra formulación posible, si se le denomina Y¹, el o los motivos repetitivos estirénicos fluorados portadores de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de sal y X' un grupo espaciador orgánico, la invención también podría definirse como partículas unidas, covalentemente, a los injertos de la siguiente fórmula:



n¹ correspondiendo al número de repeticiones del motivo repetitivo Y¹ tomado entre paréntesis, este número de repetición siendo un número positivo al menos igual a 2, por ejemplo, que varía de 2 a 3000, Z es un grupo terminal, por ejemplo, un átomo de halógeno, tal como un átomo de cloro, el corchete indicando que el grupo X' está directamente unido covalentemente a una partícula de silicio.

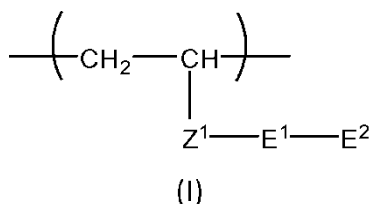
Se precisa que, cuando el polímero comprende varios tipos de motivos repetitivos Y¹, Los motivos repetitivos Y¹ pueden ser distribuidos de manera aleatoria, de manera alternativa o de manera secuencial, lo que significa, respectivamente, en otras palabras, que los motivos repetitivos Y¹ están distribuidos de forma aleatoria en el polímero, los motivos repetitivos Y¹ se alternan en el polímero o incluso los motivos repetitivos Y¹ se distribuyen en forma de bloques (a saber, un bloque de un tipo de unidad de repetición Y¹ y un bloque de otro tipo de unidad de repetición Y¹, etc.) en el polímero.

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

Por polímero, se entiende, tradicionalmente, en el sentido de la invención, un compuesto constituido por la sucesión de uno o más motivos repetitivos (el término copolímero pudiendo utilizarse cuando el polímero comprende varios tipos de motivos repetitivos).

Por motivo repetitivo, se entiende, tradicionalmente, en el sentido de la invención, un grupo orgánico bivalente (es decir, un grupo que forma un puente) procedente de un monómero después de la polimerización de éste.

En el polímero que comprende al menos un motivo repetitivo estirénico fluorado portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, dicho o dichos motivo(s) repetitivo(s) estirénico(s) fluorado(s) puede(n) responder a la siguiente fórmula (I):



- Z¹ corresponde a un grupo fenileno fluorado; y
- E¹ corresponde a un enlace simple o a un grupo espaciador orgánico;
- E² corresponde a un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, tal como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico;

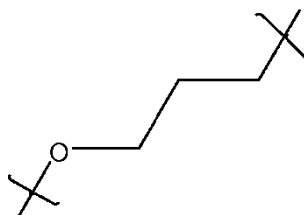
De acuerdo con una variante, E² puede unirse directamente a Z¹ y, más específicamente, a un átomo de carbono del grupo fenileno fluorado, cuando E¹ es un enlace simple. Por ejemplo, E² puede situarse en la posición *para* sobre este grupo fenileno fluorado.

De acuerdo con otra variante, E² puede unirse a Z¹ a través de un grupo espaciador orgánico E¹, el mismo estando

unido a un átomo de carbono del grupo fenileno fluorado, por ejemplo, en la posición *para* sobre este grupo fenileno fluorado.

5 E¹, cuando es un grupo espaciador orgánico, puede ser un grupo alquileo, un grupo -S-alquileo- o un grupo -O-alquileo (en estos dos últimos casos, el átomo de S y el átomo de O están unidos directamente al grupo fenileno fluorado), dichos grupos alquileo pudiendo constar de 1 a 4 átomos de carbono, tales como un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo n-propileno, un grupo n-butileno.

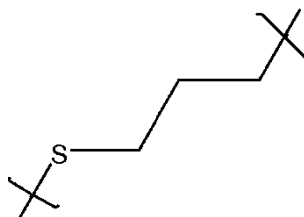
10 Más específicamente, E¹, cuando es un grupo espaciador orgánico, puede ser un grupo -O-propileno de la siguiente fórmula (II):



(II)

15 el corchete en el átomo de oxígeno indica el lugar por el que el átomo de oxígeno está unido al grupo fenileno fluorado y el corchete en el último átomo de carbono indica que este átomo de carbono está unido al grupo E².

Más específicamente, E¹, cuando es un grupo espaciador orgánico, puede ser un grupo S-propileno de la siguiente fórmula (III):



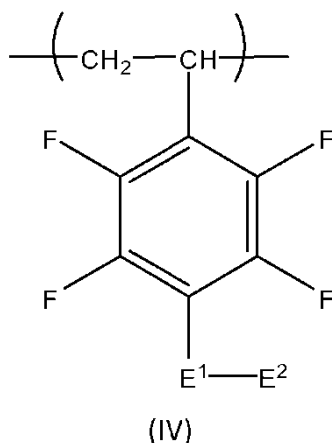
(III)

20 el corchete en el átomo de azufre indica el lugar por el que el átomo de oxígeno está unido al grupo fenileno fluorado y el corchete en el último átomo de carbono indica que este átomo de carbono está unido al grupo E².

25 Ya sea para el grupo E² (cuando E¹ es un enlace simple) o el grupo E¹ (cuando E¹ es un grupo espaciador orgánico), estos grupos pueden ocupar uno cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenileno fluorado y en particular, la posición *para*.

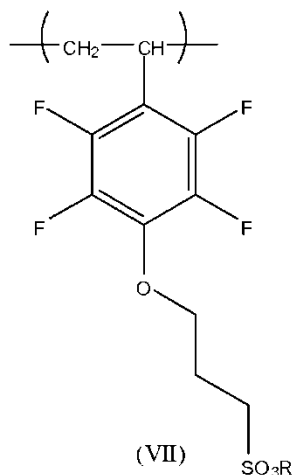
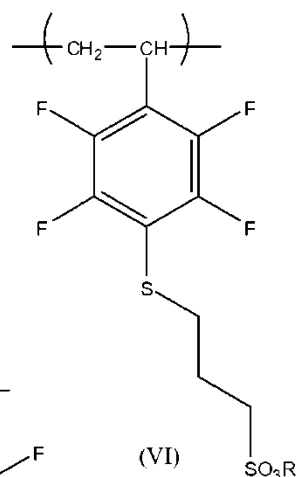
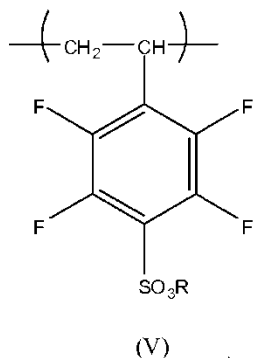
30 Cualquiera que sea la variante elegida, el motivo estirénico fluorado puede contener solo átomos de flúor en los átomos de carbono libres del anillo de fenileno.

Un ejemplo de motivo estirénico fluorado es un motivo de la siguiente fórmula (IV):



en donde E¹, E² son como se definieron anteriormente.

- 5 Aún más específicamente, los motivos estirénicos fluorados que pueden utilizarse en la formación de cadenas poliméricas injertadas son los motivos que responden a las siguientes fórmulas (V) a (VII):



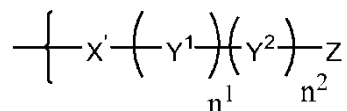
- 10 en donde R es un átomo de hidrógeno o un catión (por ejemplo, un catión de un metal alcalino).

- 15 el o los polímero(s) que constituye(n) las cadenas poliméricas puede(n) estar constituido(s) únicamente por uno o más motivos repetitivos estirénicos fluorados portadores de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal o incluso de un solo tipo de motivo repetitivo estirénico fluorado portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, por ejemplo, un motivo repetitivo de fórmulas (V), (VI) o (VII), como se definieron anteriormente, en cuyo caso estos polímeros pueden calificarse como homopolímeros. Los homopolímeros pueden ser particularmente ventajosos, ya que las partículas injertadas pueden tener un hinchamiento en presencia de agua inferior a 10 %.

- 20 Por otro lado, el o los polímero(s) que comprende(n) al menos un motivo repetitivo estirénico fluorado portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, también puede(n) comprender al menos un motivo repetitivo estirénico no fluorado portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en

forma de una sal.

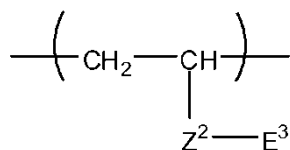
- 5 Dicho de otra manera, si se le denomina Y¹, el o los motivo(s) repetitivo(s) estirénico(s) fluorado(s) portador(es) de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, Y² el o los motivo(s) repetitivo(s) estirénico(s) no fluorado(s) portado(es) de al menos un grupo conductor de protones y X' el grupo espaciador orgánico, la invención también podría definirse como partículas unidas, covalentemente, a los injertos de fórmula:



- 10 n¹ correspondiendo al número de repeticiones del motivo repetitivo tomado entre paréntesis, este número de repetición siendo un número entero positivo al menos igual a 2, por ejemplo que varía de 2 a 3000, n² correspondiendo al número de repeticiones del motivo repetitivo tomado entre paréntesis, este número de repetición siendo igual a 0 o siendo un número entero positivo al menos igual a 2, por ejemplo, que varía de 2 a 5000, Z es un grupo terminal, por ejemplo, un átomo de halógeno, tal como un átomo de cloro, el corchete indicando que el grupo
- 15 X' se une directamente de forma covalente a una partícula de silicio.

- Se precisa que los motivos repetitivos Y¹ e Y² pueden estar distribuidos de manera aleatoria, de manera alternativa o de manera secuencial, lo que significa, respectivamente, en otras palabras, que los motivos repetitivos Y¹ e Y² están distribuidos de forma aleatoria en el polímero, los motivos repetitivos Y¹ e Y² se alternan en el polímero o incluso los
- 20 motivos repetitivos Y¹ e Y² se distribuyen en forma de bloques (a saber, un bloque de motivos repetitivos Y¹ y un bloque de motivos repetitivos Y²) en el polímero.

Dicho o dichos motivo(s) repetitivo(s) estirénico(s) fluorado(s) puede(n) responder a la siguiente fórmula (VIII):

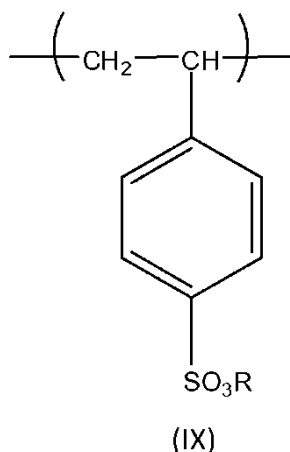


- 25 (VIII)
- en donde:
- Z² corresponde a un grupo fenileno no fluorado; y
 - 30 - E³ corresponde a un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, tal como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico.

- El grupo E³ puede ocupar uno cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenileno no fluorado y en particular, la
- 35 posición *para*.

- Un motivo repetitivo estirénico no fluorado particular es un motivo repetitivo resultante de la polimerización de un monómero de la familia de los ácidos estirensulfónicos, cuyos ácidos pueden estar en forma de una sal, tal como una sal de sodio.

- 40 Más específicamente, un ejemplo de motivo repetitivo estirénico no fluorado es un motivo de la siguiente fórmula (IX):

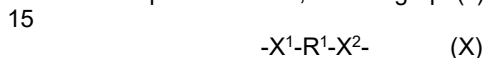


en donde R es un átomo de hidrógeno o un catión (por ejemplo, un catión de un metal alcalino).

5 En el sentido de la invención, cada cadena polimérica está unida a las partículas de sílice mediante al menos un grupo espaciador orgánico, es decir, un grupo orgánico que forma un puente entre las partículas y una cadena polimérica. Este o estos grupo(s) espaciador(es) orgánico(s) es(son), tradicionalmente, resultante(s) de un compuesto iniciador de una polimerización ATRP.

10 El o los grupos espaciador(es) orgánico(s) puede(n) ser un grupo hidrocarburo que tiene una forma de una cadena lineal o ramificada, en donde se pueden intercalar uno o más grupos aromáticos, como, por ejemplo, un grupo fenileno.

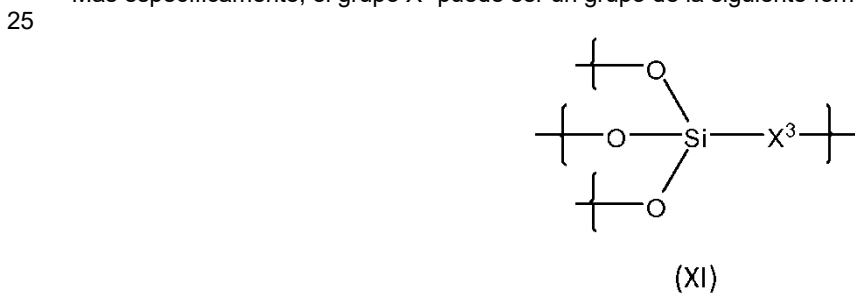
Más específicamente, el o los grupo(s) espaciador(es) orgánico(s) puede(n) responder a la siguiente fórmula (X):



en donde:

- 20
- X¹ es el grupo unido covalentemente a una partícula;
 - R¹ es un grupo orgánico que forma un puente entre X¹ y X²; y
 - X² es el grupo unido covalentemente a una cadena polimérica.

Más específicamente, el grupo X¹ puede ser un grupo de la siguiente fórmula (XI):



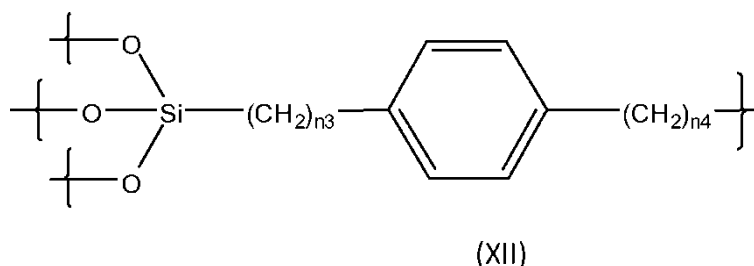
X³ siendo un grupo alquileo, por ejemplo, un grupo que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, tal como un grupo etileno;

30 los corchetes presentes en los átomos de oxígeno indican las ubicaciones de los enlaces con la partícula (en otras palabras, el grupo silanoxi está unido a la partícula por tres enlaces a través de los átomos de oxígeno) y el corchete presente en X³ indica la ubicación por donde se lleva a cabo el enlace con R¹.

35 Más específicamente, el grupo X² puede ser un grupo alquileo, por ejemplo, un grupo que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, tal como un grupo metileno.

Más específicamente, el grupo R¹ puede ser un grupo aromático, tal como un grupo fenileno.

40 Como ejemplo, el o los grupo(s) espaciador(es) orgánico(s) puede(n) responder de este modo a la siguiente fórmula (XII):

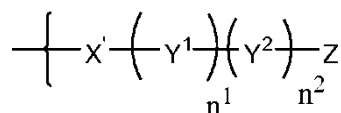


los corchetes presentes en los átomos de oxígeno indican las ubicaciones de los enlaces con la partícula (en otras palabras, el grupo silanoxi está unido a la partícula por tres enlaces a través de los átomos de oxígeno) y el corchete presente en el grupo $-(CH_2)_{n_4}-$ indica la ubicación por donde se lleva a cabo el enlace con la cadena polimérica, mientras que n_3 y n_4 corresponden a los números de repetición de los motivos tomados entre paréntesis, estos números siendo números enteros que varían de 1 a 15. Por ejemplo, n_3 puede ser igual a 2 y n_4 puede ser igual a 1.

Como ejemplos, las partículas conformes a la invención pueden ser:

- partículas de sílice unidas a cadenas poliméricas constituidas por polímeros resultantes de la sucesión de un motivo repetitivo de fórmula (V) o (VI) tal como se define anteriormente, cada una de dichas cadenas poliméricas estando unida a dichas partículas a través de al menos un grupo espaciador orgánico de fórmula (XII) como se ha definido anteriormente;
- partículas de sílice unidas a cadenas poliméricas constituidas por copolímeros resultantes de la sucesión de un motivo repetitivo de fórmula (V) como se ha definido anteriormente y de un motivo repetitivo de fórmula (IX) como se ha definido anteriormente, cada una de dichas cadenas poliméricas estando unida a dichas partículas a través de al menos un grupo espaciador orgánico de fórmula (XII) como se ha definido anteriormente;
- partículas de sílice unidas a cadenas poliméricas constituidas por copolímeros resultantes de la sucesión de un motivo repetitivo de fórmula (VI) como se ha definido anteriormente y de un motivo repetitivo de fórmula (IX) como se ha definido anteriormente, cada una de dichas cadenas poliméricas estando unida a dichas partículas a través de al menos un grupo espaciador orgánico de fórmula (XII) como se ha definido anteriormente.

Dicho de otra manera, partículas específicas conformes a la invención, pueden ser partículas de sílice, unidas, covalentemente, a los injertos de fórmula:



en donde:

- X' es un grupo espaciador orgánico de fórmula (XII) como se ha definido anteriormente;
- Y^1 es un motivo repetitivo de fórmula (V) o (VI) como se ha definido anteriormente;
- Y^2 es un motivo repetitivo de fórmula (IX) como se ha definido anteriormente;
- Z es un grupo terminal, por ejemplo, un átomo de halógeno, tal como un átomo de cloro;
- n^1 y n^2 son como se han definido anteriormente.

Se precisa que los motivos repetitivos Y^1 e Y^2 pueden estar distribuidos de manera aleatoria, de manera alternativa o de manera secuencial, lo que significa, respectivamente, en otras palabras, que los motivos repetitivos Y^1 e Y^2 están distribuidos de forma aleatoria en el polímero, los motivos repetitivos Y^1 e Y^2 se alternan en el polímero o incluso los motivos repetitivos Y^1 e Y^2 se distribuyen en forma de bloques (a saber, un bloque de motivos repetitivos Y^1 y un bloque de motivos repetitivos Y^2) en el polímero.

Las partículas de la invención tienen, como se ha indicado anteriormente, una conducción de protones debido a la naturaleza de las cadenas poliméricas injertadas y tampoco son sensibles al fenómeno de solubilización y elución debido a la naturaleza del o de los motivos repetitivos fluorados presentes en las cadenas poliméricas.

Por consiguiente, estas partículas encuentran naturalmente su aplicación en el campo de los materiales conductores de protones, tales como los materiales compuestos conductores de protones utilizados, por ejemplo, para membranas conductoras de protones que pueden utilizarse en el campo de las pilas de combustible.

Por tanto, la invención también tiene por objeto un material compuesto conductor que comprende una matriz polimérica dentro de la cual las partículas se dispersan como se ha definido anteriormente.

La matriz polimérica puede ser una matriz hecha de un polímero no conductor de protones y, más específicamente,

un polímero fluorado.

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

El material compuesto de acuerdo con la invención está ventajosamente en forma de una película, que presenta por ejemplo un grosor de 10 a 300 μm .

Los materiales compuestos antes mencionados pueden prepararse por un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- mezclar, en presencia de uno o más disolventes orgánicos, el o los polímeros que constituyen la matriz con partículas tales como se ha definido anteriormente;
- formar, a partir de la mezcla obtenida, de un material compuesto por evaporación del o de los disolvente(s).

La mezcla 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 procedimiento, 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 autosoportada.

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

Al final del procedimiento, se puede realizar una etapa de acidificación, en su caso, para convertir los grupos conductores de protones en forma de sales en grupos ácidos.

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 se presentan ventajosamente en la forma de películas finas, teniendo, por ejemplo, un espesor de 10 a 300 micrómetros.

Estas membranas tienen ventajosamente impermeabilidad suficiente a gases reactivos (tales como H_2 y O_2) y son estables, preferentemente, hasta una temperatura de al menos 150 $^\circ\text{C}$.

Preferentemente, el material compuesto que constituye la membrana comprende del 5 al 70 % en masa de partículas como se ha definido anteriormente.

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

Las membranas tales como se ha definido anteriormente pueden incorporarse ventajosamente a los dispositivos de pila de combustible.

De este modo, la invención también se refiere a un dispositivo que comprende al menos un conjunto electrodo-membrana-electrodo, en donde la membrana es como se ha definido anteriormente.

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

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.

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.

Finalmente, la invención también se refiere a un procedimiento de preparación de partículas tales como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

- a) una etapa de puesta en contacto de partículas de sílice con un compuesto iniciador de una polimerización del tipo ATRP, compuesto el cual comprende al menos un grupo apto para injertarse en dichas partículas, con lo cual se obtienen partículas injertadas con restos de dicho compuesto iniciador;
- b) una etapa de puesta en contacto de dichas partículas obtenidas en a) con:

- al menos un monómero estirénico fluorado opcionalmente portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal; y
- opcionalmente, al menos un monómero estirénico no fluorado portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal;

5 con lo cual hay una polimerización del tipo ARTP de dicho o dichos monómero(s) a partir de los restos antes mencionados;

10 c) cuando el motivo repetitivo resultante de la polimerización del monómero estirénico fluorado no es portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, una etapa de introducción sobre este motivo repetitivo de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, el motivo corresponde entonces de este modo a un motivo repetitivo estirénico fluorado portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal.

15 Por polimerización de tipo ATRP, se entiende, una polimerización radicalaria por transferencia de átomos (correspondiendo ATRP a la abreviatura del término inglés "*Atom Transfer Radical Polymerization*"). El mecanismo de este tipo de polimerización se definirá con más detalle a continuación.

20 Por compuesto iniciador de una polimerización del tipo ATRP, Se entiende un compuesto que comprende al menos un grupo apto para cebar este tipo de polimerización, el compuesto iniciador de la polimerización conforme a la invención comprendiendo, además, un grupo apto para injertarse (o en otras palabras, apto para unirse covalentemente) a las partículas antes mencionadas, lo que significa, en otras palabras, que este grupo reacciona en presencia de partículas para unirse covalentemente a la superficie de las mismas (puede hablarse, también, de injerto), con lo cual el iniciador permanece en dichas partículas en forma de un resto, entendiéndose que este resto aún consta de al menos un grupo apto para cebar una polimerización del tipo ATRP.

25 Como se menciona a continuación, el procedimiento de la invención consta de una etapa de puesta en contacto de partículas de sílice con un compuesto iniciador de una polimerización del tipo ATRP que comprende un grupo apto para injertarse en dichas partículas, con lo cual se obtienen partículas injertadas con un resto de dicho compuesto (etapa a).

30 Esta etapa de puesta en contacto puede comprender una operación de dispersión de las partículas mencionadas anteriormente, seguida de una operación de puesta en contacto de la dispersión obtenida con un compuesto iniciador como se ha definido anteriormente, cuyo compuesto reaccionará con la partícula para formar un enlace covalente.

35 En cuanto al compuesto iniciador, éste debe constar de al menos un grupo apto para injertarse en la superficie de dichas partículas para formar un enlace covalente.

40 En particular, los grupos del compuesto iniciador aptos para unirse a la superficie de las partículas de sílice para formar un enlace covalente, se puede elegir entre los grupos de las siguientes fórmulas:

- COOR² con R² representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
- COCl;
- 45 - COCH₂CO-R² con R² 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(OR³)(OH) o -PO(OR³)(OR⁴) con R³ y R⁴, iguales o diferentes, representando un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
- CO(NHOH);
- 50 - M(OR⁵)_{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, R⁵ 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+R²₄, con R² 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
- 55 carbono, un grupo fenilo o un átomo de halógeno;
- SO₃M' con M' representando un átomo de hidrógeno, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula N+R²₄ con R² representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
- B(OM')₂ con M' representando un átomo de hidrógeno, un catión metálico monovalente o un grupo de fórmula N+R²₄ con R² representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de
- 60 carbono o un grupo fenilo;
- OH;

y combinaciones de los mismos.

65 Para el grupo de fórmula -M(OR⁵)_{n-x-1}Z_x como se ha definido anteriormente, M puede representar un elemento

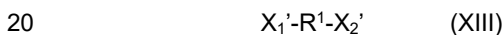
metálico, tal como un elemento de transición del estado de oxidación n dado o un elemento metaloide como Si, Ge, Te de grado de oxidación n dado, los grados de oxidación previsibles para cada elemento metálico o metaloide siendo conocido por los expertos en la materia.

5 Como ejemplo de grupos de acuerdo con esta definición, se puede mencionar el grupo de fórmula $-\text{Si}(\text{OR}^5)_{3-x}\text{Z}'_x$ con x siendo un número entero que varía de 0 a 3, Z' et R^5 teniendo las mismas definiciones que las dadas anteriormente.

10 Más particularmente, un grupo apropiado puede ser un grupo alcoxisilano, tal como un grupo trimetoxisilano, un grupo trietoxisilano.

15 El compuesto iniciador utilizado en el contexto del procedimiento de la invención es un compuesto iniciador de una polimerización del tipo ARTP, lo que significa, en otras palabras, que también comprende un grupo apto para generar una polimerización, del tipo ARTP, este grupo pudiendo ser un grupo $-\text{Z}$, tal como un átomo de halógeno, como el cloro. Este grupo Z se recupera, al final de la polimerización, como grupo terminal del polímero.

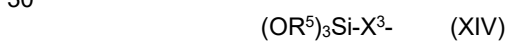
Los compuestos iniciadores que pueden utilizarse en el contexto del procedimiento de la invención pueden ser compuestos que responden a la siguiente fórmula (XIII):



en donde:

- 25 - X_1' es un grupo que comprende un grupo apto para unirse, covalentemente, o en otras palabras, para injertarse en una partícula de sílice (tal como un grupo de estos enumerados anteriormente);
- R^1 es un grupo orgánico que forma un puente entre X_1' y X_2' ; y
- X_2' es un grupo que comprende un grupo apto para generar una polimerización del tipo ATRP.

Más específicamente, el grupo X_1' puede ser un grupo de la siguiente fórmula (XIV):

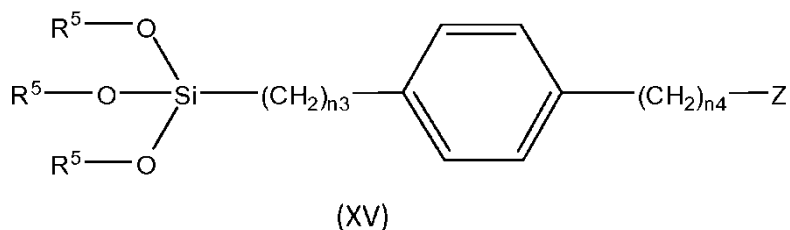


R^5 y X^3 siendo como se ha definido anteriormente (X^3 siendo un grupo alquileo, por ejemplo, que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo etileno).

35 Más específicamente, el grupo R^1 puede ser un grupo aromático, tal como un grupo fenileno, los grupos X_1' y X_2' pudiendo estar situados en la posición *orto*, *para* o *meta* el uno del otro, y ventajosamente en la posición *para*.

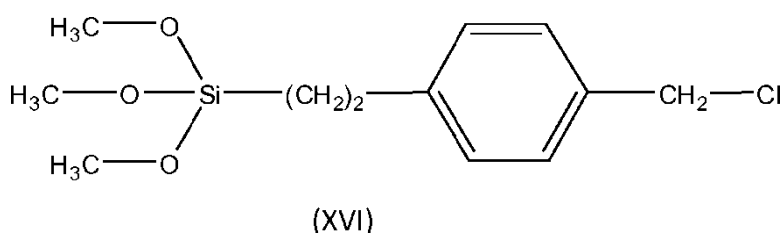
40 Más específicamente, el grupo X^2 puede ser un grupo alquileo, por ejemplo, un grupo que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, tal como un grupo metileno, dicho grupo alquileo siendo portador de un grupo terminal, tal como un átomo de halógeno, como un átomo de cloro.

Como ejemplo, el compuesto iniciador puede así responder a la siguiente fórmula (XV):

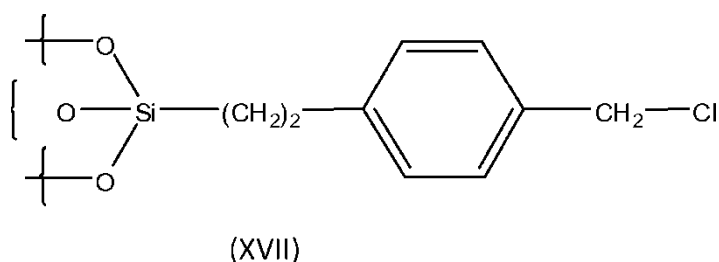


en donde los R^5 , n_3 y n_4 son como se han definido anteriormente y Z es un átomo de halógeno.

50 Aún más específicamente, el compuesto iniciador de polimerización ATRP puede ser clorometilfeniletiltrimetoxisilano de la siguiente fórmula (XVI):



Al final de la etapa a), como ejemplo, cuando el compuesto iniciador es el clorometilfeniltrimetoxisilano, las partículas de sílice son partículas de sílice unidas, covalentemente, a restos de dicho compuesto iniciador, estos restos que responden a la siguiente fórmula (XVII):



los corchetes presentes en los átomos de oxígeno indican las ubicaciones de los enlaces con la partícula (en otras palabras, el grupo silanoxi está unido a la partícula por tres enlaces a través de los átomos de oxígeno).

Después de la etapa a), el procedimiento de la invención comprende una etapa de puesta en contacto de dichas partículas obtenidas en a) con:

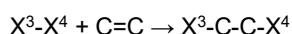
- al menos un monómero estirénico fluorado opcionalmente portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal; y
 - opcionalmente, al menos un monómero estirénico no fluorado portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal;
- con lo cual se produce una polimerización del tipo ARTP de dicho o dichos monómero(s) a partir de los restos antes mencionados.

De acuerdo con un modo realización particular de la invención, la etapa b) incluye un monómero estirénico fluorado, que no es portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal (lo que significa, en otras palabras, que el procedimiento de la invención constará, adicionalmente, de la implementación de la etapa c)) y, opcionalmente, un monómero estirénico no fluorado portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal.

Esta etapa se rige por los mecanismos de la polimerización ATRP, que funciona según el principio de la formación reversible y rápida de unas especies denominadas "especies latentes" por la creación de un enlace covalente con una especie radicalaria reactiva.

Los restos del compuesto iniciador unidos covalentemente a las partículas de sílice comprenden al menos un grupo apto para cebar la polimerización ATRP, es decir, un grupo apto para escindir en un enlace para formar una primera especie radicalaria y una segunda especie radicalaria, la primera especie radicalaria que reacciona posteriormente, con un primer carbono portador de un doble enlace perteneciente al(los) monómero(s), fijándose la segunda especie radicalaria a un segundo átomo opuesto al primer carbono portador del doble enlace.

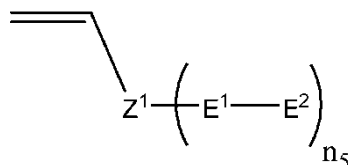
En otras palabras, este mecanismo puede resumirse según el siguiente esquema de reacción:



X^3-X^4 correspondiendo al resto de iniciador antes mencionado con X^3 correspondiendo a la primera especie y X^4 correspondiendo a la segunda especie, siendo la especie $X^3-C-C-X^4$ una especie latente, que puede crecer mediante sucesivas adiciones de monómeros en los radicales libres, como en una polimerización radicalaria típica, siendo creados los radicales libres por la salida del grupo X^4 , que a continuación se fija, después de inserción del monómero, al extremo de la cadena polimérica, la cual constituye siempre una especie latente que puede continuar creciendo siempre que queden monómeros en el medio de polimerización.

Por razones de simplicidad, anteriormente hemos representado únicamente el doble enlace del monómero.

El monómero estirénico fluorado que puede utilizarse en el contexto de la etapa b) puede ser un monómero que responde a la siguiente fórmula (XVIII):



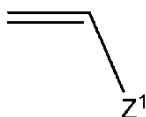
5

(XVIII)

- Z¹ corresponde a un grupo fenileno fluorado; y
- E¹ corresponde a un enlace simple o a un grupo espaciador orgánico;
- E² corresponde a un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, tal como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico;
- n₅ es igual a 0 o a 1.

10

Cuando n₅ es igual a 0, significa que -E¹-E² no existe y que la fórmula se representa en la siguiente fórmula (XIX):

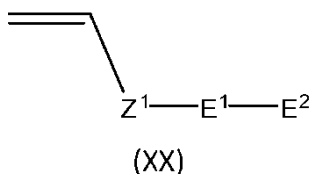


15

(XIX)

la posición vacante dejada por la ausencia de -E¹-E² en el grupo Z¹ está ocupada por un átomo de flúor en este grupo Z¹.

- 20 Cuando n₅ es igual a 1, significa que -E¹-E² está presente y que la fórmula se puede representar de este modo en la siguiente fórmula (XX):



25

De acuerdo con una variante, como ya se ha explicado para la definición de los polímeros como tales, E² puede unirse directamente a Z¹ y, más específicamente, a un átomo de carbono del grupo fenileno fluorado, cuando E¹ es un enlace simple. Por ejemplo, E² puede situarse en la posición *para* sobre este grupo fenileno fluorado.

30

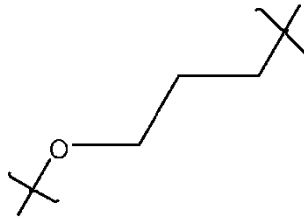
De acuerdo con otra variante, E² puede unirse a Z¹ a través de un grupo espaciador orgánico E¹, el mismo estando unido a un átomo de carbono del grupo fenileno fluorado, por ejemplo, en la posición *para* sobre este grupo fenileno fluorado.

35

E¹, cuando es un grupo espaciador orgánico, puede ser un grupo alquileno, un grupo -S-alquileno- o un grupo -O-alquileno (en estos dos últimos casos, el átomo de S y el átomo de O están unidos directamente al grupo fenileno fluorado), dichos grupos alquileno pudiendo constar de 1 a 4 átomos de carbono, tales como un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo butileno.

40

Más específicamente, E¹, cuando es un grupo espaciador orgánico, puede ser un grupo -O-propileno de la siguiente fórmula (II):



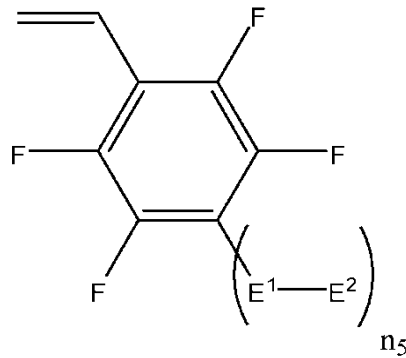
(II)

el corchete en el átomo de oxígeno indica el lugar por el que el átomo de oxígeno está unido al grupo fenileno fluorado y el corchete en el último átomo de carbono indica que este átomo de carbono está unido al grupo E².

5 Ya sea para el grupo E² (cuando E¹ es un enlace simple) o el grupo E¹ (cuando E¹ es un grupo espaciador orgánico), estos grupos pueden ocupar uno cualquiera de los átomos de carbono del grupo fenileno fluorado y en particular, la posición *para*.

10 Cualquiera que sea la variante elegida, el monómero estirénico fluorado puede contener solo átomos de flúor en los átomos de carbono libres del anillo de fenileno.

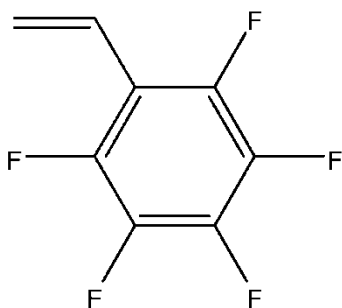
Un ejemplo de monómero estirénico fluorado es un monómero de la siguiente fórmula (XXI):



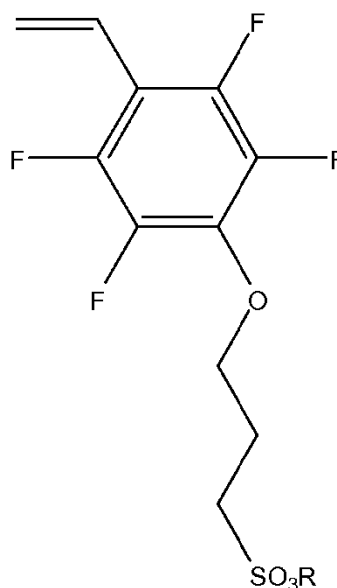
(XXI)

15 en donde E¹, E², n₅ son como se han definido anteriormente, con la particularidad de que, cuando n₅ es igual a 0, la posición vacante dejada por la ausencia -E¹-E² es ocupada por un átomo de flúor.

20 Aún más específicamente, ejemplos particulares de monómeros estirénicos fluorados son los monómeros que responden a las siguientes fórmulas (XXII) y (XXIII):



(XXII)



(XXIII)

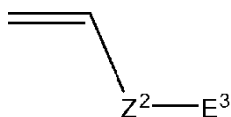
en donde R es un átomo de hidrógeno o un catión (por ejemplo, un catión de un metal alcalino).

- 5 Estos monómeros, cuando no están disponibles comercialmente, pueden ser objeto de una preparación previa mediante vías de síntesis convencional de la química orgánica.

De este modo, por ejemplo, cuando se trata de preparar un monómero de fórmula (XXIII) a continuación, éste se puede preparar por la reacción de un tetrafluorostireno hidroxilado con, en un primer momento, una base para formar un hidroxilato, que reaccionará con un compuesto de sulfona (más específicamente, el 1,3-propansulfona) para formar el monómero antes mencionado, el mecanismo de la reacción reside en una adición nucleófila del hidroxilato con el compuesto de sulfona provocando así una abertura de anillo.

10 Cuando está presente, el monómero estirénico no fluorado puede responder a la siguiente fórmula (XXIV):

15



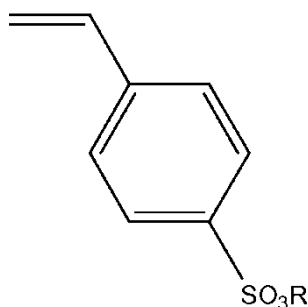
(XXIV)

en donde:

- 20 - Z^2 corresponde a un grupo fenileno no fluorado; y
 - E^3 corresponde a un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, tal como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico.

25 Un monómero específico que responde a la definición proporcionada anteriormente es un monómero de ácido estirensulfónico, por ejemplo, en forma de una sal, tal como una sal de sodio (en cuyo caso, se podrá hablar de un monómero de estirensulfonato de sodio).

Un ejemplo de este tipo de monómero es un monómero de la siguiente fórmula (XXV):



(XXV)

en donde R es un átomo de hidrógeno o un catión (por ejemplo, un catión de metal alcalino o un catión amonio).

- 5 Preferentemente, R es un catión amonio, tal como un catión tetraalquilamonio (por ejemplo, un catión tetrametilamonio, un catión tetraetilamonio, un catión tetra-*n*-butilamonio), el uso de dicho catión permite una mejor solubilización del monómero en el disolvente de polimerización, en concreto, cuando éste es dimetilsulfóxido. De manera general, se puede utilizar, para R, cualquier tipo de cationes orgánicos, que permiten una buena solubilización del monómero en el disolvente de polimerización.

10 El o los monómeros estirénicos fluorados opcionalmente portadores de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal y el o los monómeros estirénicos no fluorados portadores de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal pueden estar presentes en una relación másica que varía de 100/0 a 1/99, y más específicamente 90/10.

15 Además de la presencia de uno o de varios monómeros tales como los definidos anteriormente, la etapa de preparación puede tener lugar, tradicionalmente, en presencia de una sal metálica (por ejemplo, un halogenuro metálico, tal como un halogenuro de cobre, como cloruro de cobre) y de un ligando orgánico.

20 Se precisa que, por ligando orgánico, se entiende un compuesto orgánico que comprende al menos un doblete libre apto para compensar una carencia electrónica de un elemento metálico (en estas circunstancias, en nuestro caso, una carencia electrónica en el elemento metálico de la sal mencionada anteriormente) para formar un complejo metálico.

25 Como ejemplo, un ligando orgánico apropiado puede ser un compuesto perteneciente a la familia de compuestos piridinas, tales como la bipyridina.

30 La etapa de preparación del polímero puede llevarse a cabo, además, en un disolvente apolar aprótico, tal como un disolvente de sulfóxido, en concreto cuando la polimerización implica un monómero estirénico fluorado, cuyo(s) grupo(s) protector(es) de protones se introduce(n) posteriormente durante la etapa (b), durante una temperatura y duración adecuadas para generar la polimerización, por ejemplo, una temperatura de 80 °C.

35 Además, la etapa de preparación del polímero puede estar seguida por una etapa de hidrólisis destinada a protonar los grupos conductores de protones, cuando se presentan en forma de una sal (es decir, en otras palabras, esta etapa consiste en sustituir los cationes de la sal por los átomos de hidrógeno).

Las masas molares medias de los polímeros obtenidos al final de la etapa de polimerización pueden variar entre 2000 y 1.000.000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 300.000 g/mol.

40 Ventajosamente, cuando el polímero comprende al menos un motivo repetitivo resultante de la polimerización de uno o más monómeros estirénicos no fluorados, la proporción de dicho motivo repetitivo es menor que la del motivo repetitivo resultante de la polimerización de o de los monómeros estirénicos fluorados.

45 Después de la etapa b), el procedimiento comprende, en su caso, cuando el motivo repetitivo resultante de la polimerización del monómero estirénico fluorado no es portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, una etapa de introducción sobre este motivo repetitivo de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de sal.

50 Este grupo conductor de protones puede introducirse directamente en el anillo de fenileno del motivo repetitivo estirénico o a través de un grupo espaciador orgánico, lo que significa que el grupo espaciador orgánico está directamente unido al anillo de fenileno y forma un puente entre el anillo de fenileno y el grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de sales.

Esta introducción puede realizarse por cualquier vía de síntesis química adecuada.

De este modo, como ejemplo, cuando el motivo repetitivo es resultado de la polimerización del monómero pentafluorostireno y que el grupo conductor de protones destinado a introducirse es un grupo ácido sulfónico unido directamente al anillo de fenileno, la etapa de introducción puede constar de las siguientes operaciones:

- 5
- una operación de sulfuración del anillo de benceno que consiste en una sustitución de un átomo de flúor con un grupo -S-R con R representando un átomo de hidrógeno o un catión, tal como un catión de metal alcalino; y
 - una operación de oxidación del grupo sulfuro para formar un grupo -SO₃R con R siendo como se ha definido anteriormente.

10 De forma más precisa, la operación de sulfuración puede consistir hacer reaccionar, en medio básico, hidrogenosulfuro de sodio hidratado en dimetilsulfóxido, permitiendo la introducción de un grupo -S-Na, por ejemplo, en la posición *para*.

15 En cuanto a la operación de oxidación del grupo sulfuro, puede llevarse a cabo, en presencia de un oxidante, tal como agua oxigenada.

20 Como variante, cuando el motivo repetitivo es resultado de la polimerización del monómero pentafluorostireno y que el grupo conductor de protones destinado a introducirse es un grupo ácido sulfónico unido directamente a un grupo espaciador orgánico, la etapa de introducción puede constar de las siguientes operaciones:

- 25
- una operación de sulfuración del anillo de benceno que consiste en una sustitución de un átomo de flúor con un grupo -S-R con R representando un átomo de hidrógeno o un catión, tal como un catión de metal alcalino;
 - una operación de adición nucleófila del grupo -S-R sobre un compuesto de sulfona, generando así una apertura del anillo, con lo cual se produce una formación de un grupo -E¹-SO₃R, con E¹ siendo un grupo espaciador orgánico del tipo -S-alquileo.

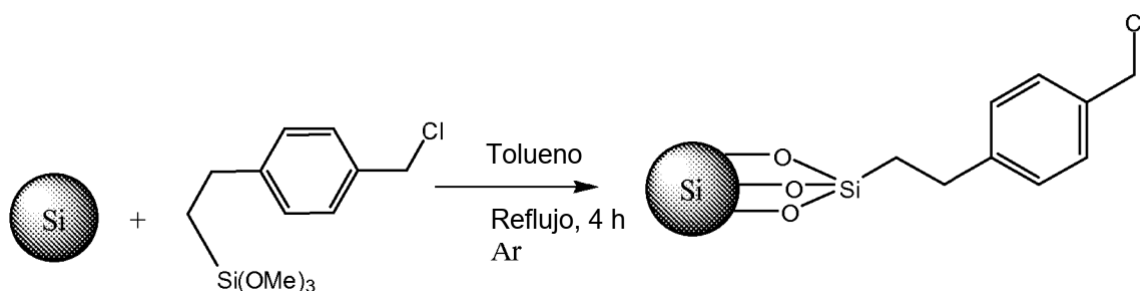
30 De forma más precisa, puede tratarse de una reacción de adición nucleófila, en medio básico, de un grupo tiolato de sodio en un compuesto de 1,3-propansulfona, Traduciéndose por una apertura de anillo y formando así un grupo -S-CH₂-CH₂-CH₂-SO₃Na.

A continuación se describirá la invención, con respecto a los siguientes ejemplos dados a título ilustrativo y no limitativo.

35 EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN PARTICULARES

EJEMPLO 1

40 Este ejemplo ilustra la preparación de partículas de sílice unidas covalentemente a un iniciador de polimerización del tipo ATRP de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



45 Sílice (6 g, aproximadamente 0,02 mol de silanol en la superficie) y tolueno (500 ml) se introducen en un matraz de fondo redondo de dos bocas bajo flujo de argón. La mezcla resultante se trata con ultrasonidos, a fin de dispersar la sílice en tolueno. Después, la mezcla se somete a reflujo. Clorometilfenilettrimetoxisilano (10 g, 0,036 mol) se introduce gota a gota a la mezcla. El reflujo se deja durante 4 horas.

50 A continuación, las partículas de sílice funcionalizadas se aíslan por centrifugación y se purifican mediante dos ciclos sucesivos de dispersión/centrifugación en etanol y acetona.

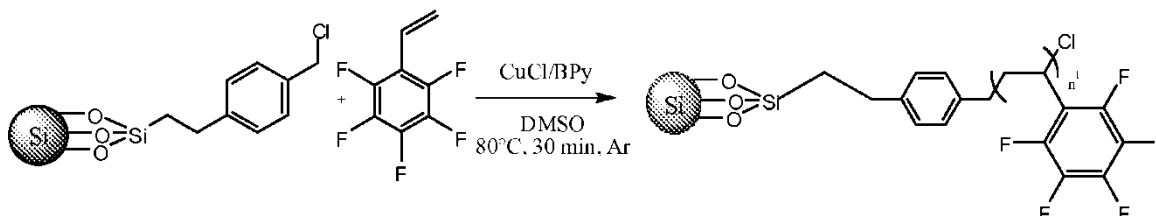
A continuación, las partículas de sílice recuperadas se secan en un horno a 80 °C durante la noche.

55 EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la polimerización ATRP de 2,3,4,5,6-pentafluorostireno a partir de las partículas de sílice funcionalizadas obtenida en el ejemplo 1.

El esquema de reacción es el siguiente:

5



BPy corresponde a biperidina y DMSO a dimetilsulfóxido y n^1 corresponde al número de repetición del motivo repetitivo tomado entre paréntesis.

10

El 2,3,4,5,6-pentafluorostireno se destila previamente y el reactor de polimerización se calienta al vacío (3 ciclos de calentamiento/enfriamiento) antes de su utilización.

15

El dimetilsulfóxido (DMSO) (200 ml) se desgasifica al vacío burbujeando argón durante 15 minutos en un matraz de fondo redondo de dos bocas. A continuación, se introducen en el matraz de fondo redondo de dos bocas, bajo flujo de argón, el 2,3,4,5,6-pentafluorostireno destilado (10 g) y la sílice obtenida al final del ejemplo 1 (2 g). Se realizan dos ciclos de vacío/argón y, a continuación, se vuelve a burbujear argón en la mezcla.

20

Cuando la sílice está perfectamente dispersa en la mezcla, se introducen biperidina (0,05 M) y cloruro de cobre (0,08 M) bajo flujo de argón. Finalmente se realizan tres ciclos de vacío/argón.

25

A continuación, el matraz de fondo redondo de dos bocas se coloca bajo agitación en un baño de aceite previamente calentado a 80 °C. Tras unos 30 minutos de polimerización, la mezcla se vuelve muy viscosa y la agitación llega a ser difícil. La reacción se detiene entonces introduciendo aire en el sistema. La mezcla pasa de un color marrón a un color verde.

La mezcla se diluye con tetrahidrofurano (THF) durante unas 2 horas, para obtener una solución líquida.

30

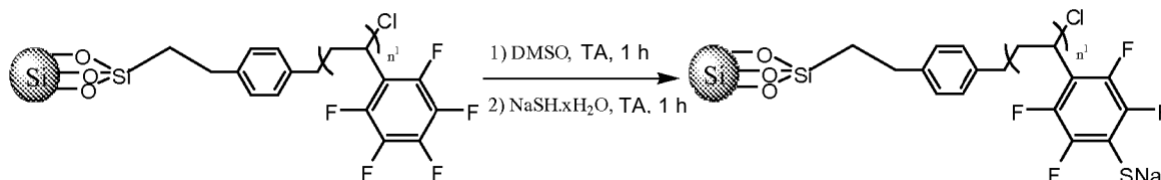
Las partículas se precipitan en isopropanol, se solubilizan en THF, y luego se vuelven a precipitar dos veces en agua bajo fuerte agitación.

A continuación, las partículas se secan en el estudio a 60 °C durante una noche y se presentan en forma de un sólido blanco.

35 EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero de sulfuro obtenido por sulfuración del polímero injertado en sílice obtenido en el ejemplo 2.

40 El esquema de reacción es el siguiente:



45

DMSO corresponde a dimetilsulfóxido, TA corresponde a la temperatura ambiente y n^1 corresponde al número de repeticiones del motivo repetitivo tomado entre paréntesis.

50

Las partículas injertadas obtenidas en el ejemplo 2 se dispersan en DMSO (200 ml) en un matraz a temperatura ambiente durante 1 hora, las partículas así dispersas sufren un fenómeno de hinchamiento. A continuación, se introduce gradualmente en el matraz, todavía a temperatura ambiente, hidrogenosulfato hidratado (1,2 eq. en relación con el número de moles de unidades de monómeros).

Se observa una primera transición colorimétrica del amarillo pálido al azul, seguida de una desaparición de la

coloración azul.

Luego, al cabo de 30 minutos, la mezcla de reacción cambia a un color verde y, al final de la reacción, la mezcla tiene un color azul homogéneo.

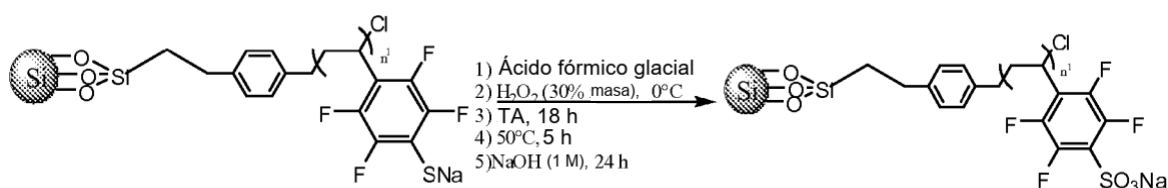
5 La mezcla de reacción tiene, al finalizar la reacción, una viscosidad muy alta. Se diluye en agua y luego se precipita dos veces con isopropanol.

El producto resultante de la reprecipitación se seca por liofilización y se presenta en forma de un sólido amarillo.

10 EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero sulfonado obtenido por sulfuración del polímero injertado obtenido en el ejemplo 3.

15 El esquema de reacción es el siguiente:



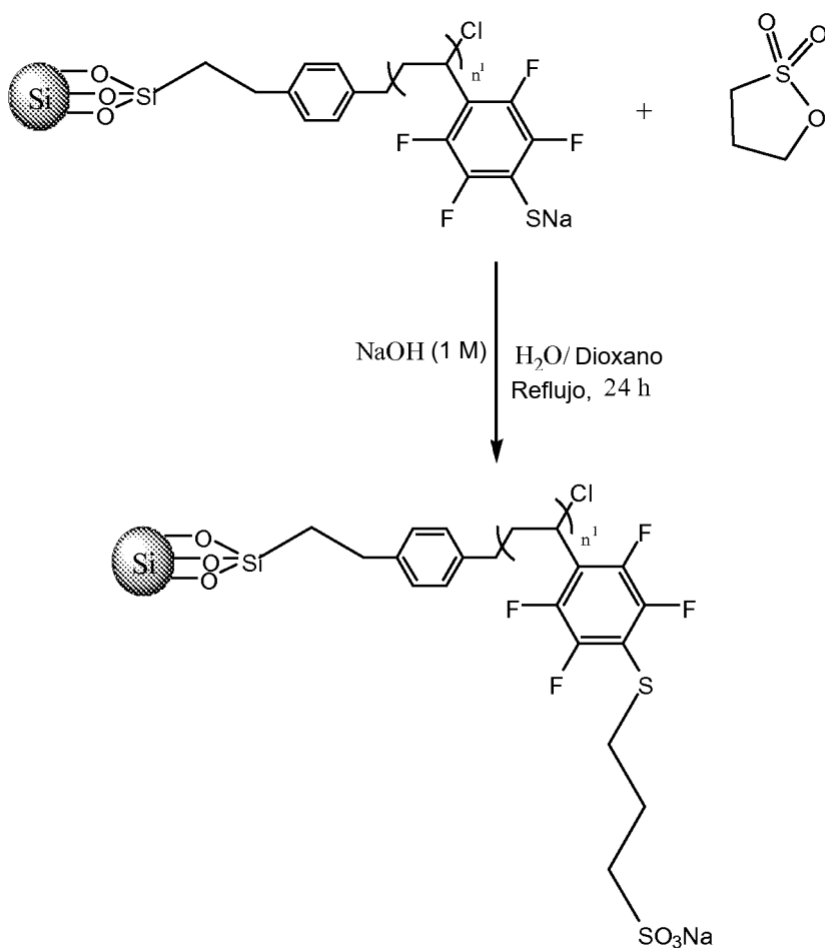
20 TA corresponde a la temperatura ambiente y n corresponde al número de repeticiones del motivo repetitivo tomado entre paréntesis.

25 En un matraz de 100 ml, el producto obtenido en el ejemplo 3 (2 g) se suspende en ácido fórmico durante 30 minutos. A continuación, se coloca el matraz en un baño de hielo. Después de 15 minutos, peróxido de hidrógeno (2 eq. en relación con el número de unidades de monómeros) se introduce gota a gota. A continuación, la mezcla se pone a temperatura ambiente durante 18 horas y luego se somete a reflujo durante 5 horas.

30 El producto se precipita en isopropanol y luego se añade a una solución acuosa de hidróxido de sodio (1 M). A continuación, la mezcla se agita durante 24 horas. El producto se filtra y se enjuaga con isopropanol. El producto final se coloca en un horno a 60°C durante una noche.

EJEMPLO 5

35 Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero sulfonado que consta de un grupo espaciador orgánico que contiene azufre y que se obtiene por sulfonación del polímero injertado del ejemplo 3 de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



5 En un matraz redondo, el producto obtenido en el ejemplo 3 (1 g) se suspende en sosa a 1 M (25 ml) a temperatura ambiente durante 1 hora. La 1,3-propansultona (1,2 eq. en relación con el número de moles de unidades de monómeros) se diluye en dioxano (5 ml) y se introduce gota a gota a temperatura ambiente. A continuación, se deja la mezcla a reflujo durante 24 horas.

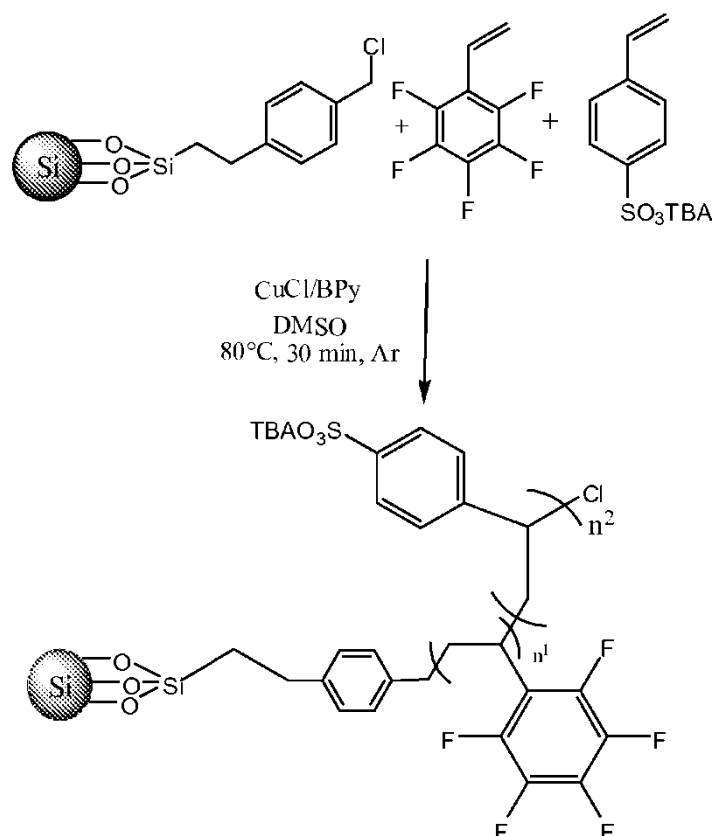
La mezcla se filtra y se lava con agua. Se obtiene un gel incoloro.

10 El producto se seca en un horno a 60 °C durante una noche.

EJEMPLO 6

15 Este ejemplo ilustra la polimerización ATRP de 2,3,4,5,6-pentafluorostireno y del estirensulfonato de tetra-n-butilamonio a partir de las partículas de sílice funcionalizadas obtenida en el ejemplo 1.

El esquema de reacción es el siguiente:



5 BPy corresponde a la biperidina, DMSO a dimetilsulfóxido, TBA corresponde a tetra-n-butilamonio y n¹ y n² corresponde a los números de repetición de los motivos repetitivos tomados entre paréntesis.

10 El 2,3,4,5,6-pentafluorostireno se destila previamente y el reactor de polimerización se calienta al vacío (3 ciclos de calentamiento/enfriamiento) antes de su utilización.

15 El estirensulfonato de tetra-n-butilamonio se prepara por intercambio catiónico entre el hidrógeno del tetra-n-butilamonio y el ion sodio del estirensulfonato de sodio.

20 El dimetilsulfóxido (DMSO) (200 ml) se desgasifica al vacío burbujeando argón durante 15 minutos en un matraz de fondo redondo de dos bocas. El 2,3,4,5,6-pentafluorostireno destilado (5 g), el estirensulfonato de tetra-n-butilamonio (5 g) y la sílice obtenida al final del ejemplo 1 (2 g) se introducen a continuación bajo flujo de argón en el matraz de fondo redondo de dos bocas. Se realizan dos ciclos de vacío/argón y, a continuación, se vuelve a burbujear argón en la mezcla.

25 Cuando la sílice está perfectamente dispersa en la mezcla, se introducen biperidina (0,05 M) y cloruro de cobre (0,08 M) bajo flujo de argón. Finalmente se realizan tres ciclos de vacío/argón.

30 A continuación, el matraz de fondo redondo de dos bocas se coloca bajo agitación en un baño de aceite previamente calentado a 80 °C. Tras unas 4 horas de polimerización, la mezcla se vuelve muy viscosa y la agitación llega a ser difícil. La reacción se detiene entonces introduciendo aire en el sistema. La mezcla pasa de un color marrón a un color verde.

35 La mezcla se diluye con tetrahidrofurano (THF) durante unas 2 horas, para obtener una solución líquida.

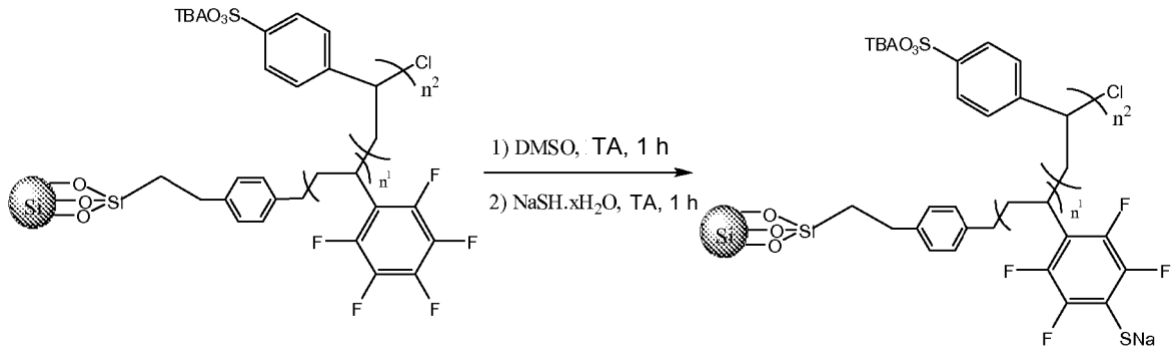
Las partículas se precipitan en isopropanol, se solubilizan en THF, y luego se vuelven a precipitar dos veces en agua bajo fuerte agitación.

A continuación, las partículas se secan en el estudio a 60 °C durante una noche y se presentan en forma de un sólido blanco.

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero de sulfuro obtenido por sulfuración del polímero injertado en sílice obtenido en el ejemplo 6.

El esquema de reacción es el siguiente:



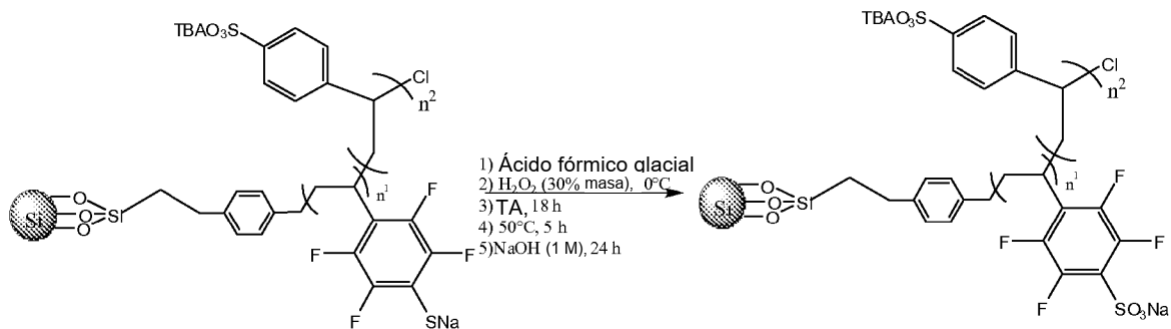
5

Las condiciones para llevar a cabo esta preparación son idénticas a las del ejemplo 3.

EJEMPLO 8

10 Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero sulfonado obtenido por sulfuración del polímero injertado obtenido en el ejemplo 7.

El esquema de reacción es el siguiente:

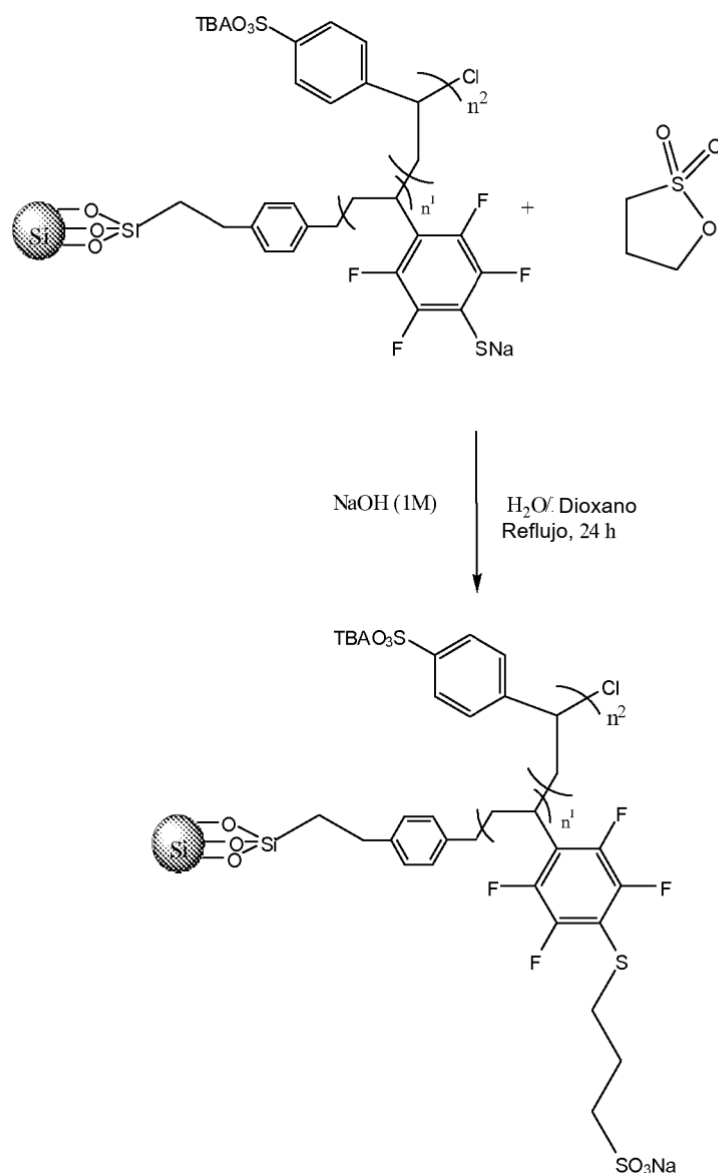


15

Las condiciones para llevar a cabo esta preparación son idénticas a las del ejemplo 4.

EJEMPLO 9

20 Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero sulfonado que consta de un grupo espaciador orgánico que contiene azufre y que se obtiene por sulfonación del polímero injertado del ejemplo 7 de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



Las condiciones para llevar a cabo esta preparación son idénticas a las del ejemplo 5.

5 EJEMPLO 10

En este ejemplo se ilustra la preparación de membranas a partir de las partículas de los ejemplos 4, 5, 8 y 9.

10 Para hacer esto, en un Erlenmeyer de 50 ml, se introduce un copolímero de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropeno (conocido con la abreviatura poli(VDF-co-HFP)) (1 g). A continuación, se introducen en el Erlenmeyer las partículas en cuestión (1,631 g) y el dimetilsulfóxido (26 g).

15 La mezcla resultante se calienta bajo agitación moderada a 60 °C, a fin de acelerar la solubilización del poli(VDF-co-HFP) y las partículas. A continuación, la mezcla se pasa por ultrasonidos durante 45 minutos, a fin de disociar los agregados de partículas. Esto ha resultado en una solución amarilla.

20 La solución, después de ser desgasificada, se vierte sobre una placa de vidrio previamente limpiada primero con acetona, luego con metanol y finalmente con acetona, la colada se realiza con un aplicador manual de tipo "Hand coater" equipado con un entrehierro de 500 μm. La placa de vidrio, sobre la que se coló la solución, se coloca en una placa caliente a 110 °C, siempre bajo una campana de flujo laminar, durante unas horas para evaporar el disolvente. El uso de la campana de flujo laminar para la colada y la evaporación se justifica para evitar la introducción de polvo en las membranas.

Después de la decolada de la placa de vidrio, la membrana se seca y se pone en contacto, bajo agitación moderada,

con una solución de ácido sulfúrico concentrado al 98 % a temperatura ambiente durante 4 días.

A continuación, la membrana se enjuaga tres veces con agua destilada y se seca a temperatura ambiente entre varios papeles absorbentes.

5 Como se ha mencionado anteriormente, este protocolo se llevó a cabo con las partículas obtenidas en los ejemplos 4, 5, 8 y 9, respectivamente.

10 Las membranas obtenidas con estas partículas se sometieron a un ensayo de envejecimiento termohídrico sumergiéndolas en agua a 80 °C durante 5 días. La lectura gravimétrica de las membranas después de esta inmersión no mostró ninguna pérdida de masa de la membrana. Los análisis IR realizados con las membranas ponen, por otro lado, de manifiesto la presencia de funciones orgánicas asociadas al polímero presente en las partículas.

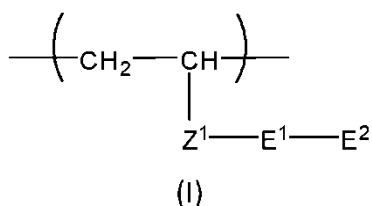
15 Estos resultados muestran que la fluoración del polímero conductor permite evitar la elución de las partículas dentro de las membranas.

A título indicativo, las membranas que no comprenden fluoropolímeros pierden hasta un 30 % de su masa al final de la prueba de envejecimiento termohídrico.

REIVINDICACIONES

5 1. Partículas de sílice, unidas a cadenas poliméricas, constituidas por al menos un polímero, que comprende al menos un motivo repetitivo estirénico fluorado, portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, realizándose la unión entre dichas partículas y cada una de estas cadenas a través de al menos un grupo espaciador orgánico.

10 2. Partículas de sílice de acuerdo con la reivindicación 1, en las que el o los motivos repetitivos estirénicos fluorados responden a la siguiente fórmula (I):

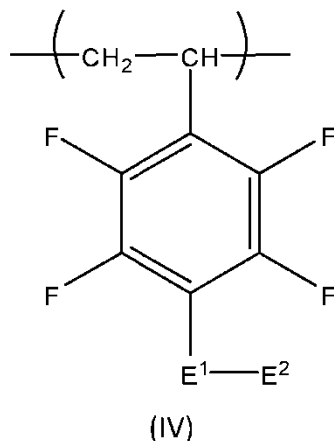


15 - Z¹ corresponde a un grupo fenileno fluorado; y
 - E¹ corresponde a un enlace simple o a un grupo espaciador orgánico;
 - E² corresponde a un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, tal como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico.

3. Partículas de sílice de acuerdo con la reivindicación 2, en las que E¹ es un enlace simple.

20 4. Partículas de sílice de acuerdo con la reivindicación 2, en las que E¹, cuando es un grupo espaciador orgánico, es un grupo alquileo, un grupo -S-alquileo- o un grupo -O-alquileo.

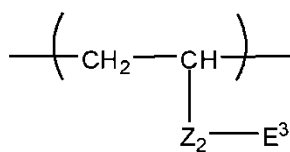
25 5. Partículas de sílice de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el motivo estirénico fluorado es un motivo de la siguiente fórmula (IV):



en la que E¹, E² son tal como se definen en la reivindicación 2.

30 6. Partículas de sílice de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el polímero, que comprende al menos un motivo repetitivo estirénico fluorado, portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, también comprende al menos un motivo repetitivo estirénico no fluorado, portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal.

35 7. Partículas de sílice de acuerdo con la reivindicación 6, en las que el o los motivos repetitivos estirénicos no fluorados responden a la siguiente fórmula (VIII):

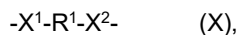


(VIII)

en la que:

- 5 - Z² corresponde a un grupo fenileno no fluorado; y
 - E³ corresponde a un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, tal como un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico o un grupo ácido carboxílico.

10 8. Partículas de sílice de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el o los grupos espaciadores orgánicos responden a la siguiente fórmula (X):



en la que:

- 15 - X¹ es el grupo unido covalentemente a las partículas;
 - R¹ es un grupo orgánico que forma un puente entre X¹ y X²; y
 - X² es el grupo unido covalentemente a una cadena polimérica.
- 20 9. Partículas de sílice de acuerdo con la reivindicación 8, en las que el grupo X² es un grupo alquileo, por ejemplo, un grupo que comprende de 1 a 15 átomos de carbono, tal como un grupo metileno.
10. Partículas de sílice de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en las que el grupo R¹ es un grupo aromático, tal como un grupo fenileno.
- 25 11. Material compuesto conductor de protones, que comprende una matriz polimérica dentro de la cual hay dispersas partículas tal como se definen de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Material compuesto conductor de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la matriz polimérica está en un polímero no conductor de protones.
- 30 13. Membrana de pila de combustible, que comprende un material compuesto conductor, tal como se define de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12.
- 35 14. Dispositivo de pila de combustible, que comprende al menos un conjunto electrodo-membrana-electrodo, en el que la membrana es tal como se define de acuerdo con la reivindicación 13.
15. Procedimiento de preparación de partículas, tal como se definen en la reivindicación 1, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
- 40 a) una etapa de puesta en contacto de partículas de sílice con un compuesto iniciador de una polimerización del tipo ATRP, compuesto que comprende al menos un grupo apto para injertarse en dichas partículas, con lo cual se obtienen partículas injertadas con restos de dicho compuesto iniciador;
- 45 b) una etapa de puesta en contacto de dichas partículas obtenidas en a) con:
- al menos un monómero estirénico fluorado, opcionalmente, portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal; y
 - opcionalmente, al menos un monómero estirénico no fluorado, portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal;
- 50 con lo cual hay una polimerización del tipo ARTP de dicho o dichos monómeros a partir de los restos antes mencionados;
- 55 c) cuando el motivo repetitivo resultante de la polimerización del monómero estirénico fluorado no es portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, una etapa de introducción sobre este motivo repetitivo de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal, entonces el motivo corresponde de este modo a un motivo repetitivo estirénico fluorado, portador de al menos un grupo conductor de protones, opcionalmente en forma de una sal.