

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 185**

51 Int. Cl.:

H01M 8/10 (2006.01)

C08G 77/395 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C09C 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2012 E 12713979 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 2697857**

54 Título: **Copolímeros fosfonados específicos y partículas inorgánicas injertadas mediante dichos copolímeros**

30 Prioridad:

12.04.2011 FR 1153187

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

03.06.2015

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
Bâtiment le Ponant D 25 rue Leblanc
75015 Paris, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BUVAT, PIERRICK;
BOUCHETEAU, THOMAS;
DAVID, GHISLAIN;
GANACHAUD, FRANÇOIS y
KOSTJUK, SERGEI VICTOROVICH**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 537 185 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros fosfonados específicos y partículas inorgánicas injertadas mediante dichos copolímeros

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a copolímeros específicos destinados a injertarse en la superficie de partículas inorgánicas.

10 Estas partículas tienen la característica de presentar, una vez efectuada, si existe la necesidad, la hidrólisis de determinados grupos de dichos copolímeros, una capacidad de intercambio iónico que puede ser modulable y particularmente elevada.

15 Por ello, estas partículas encuentran aplicación en la elaboración de materiales conductores protónicos, en particular de materiales destinados a participar en la constitución de membranas conductoras de protones para pilas de combustible, tales como las pilas que funcionan con H₂/aire o con H₂/O₂ (conocidas con la abreviatura PEMFC que significa "Proton Exchange Membrane Fuel Cell" (pila de combustible con membrana de intercambio de protones)) o que funcionan con metanol/aire (conocidas con la abreviatura DMFC que significa "Direct Methanol Fuel Cell" (pila de combustible de metanol directo)).

20 Así, el campo técnico de la invención puede definirse, de manera general, como el de los materiales que pueden participar en la constitución de electrolito para pila de combustible.

25 **Estado de la técnica anterior**

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

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

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

Las membranas estructuran el núcleo de la pila y deben presentar, por consiguiente, buenos rendimientos en cuanto a la conducción protónica, así como una pequeña permeabilidad a los gases reactantes (H₂/aire o H₂/O₂ para las pilas PEMFC y metanol/aire para las pilas DMFC). Las propiedades de los materiales que constituyen las membranas son esencialmente la estabilidad térmica, la resistencia a la hidrólisis y a la oxidación así como una determinada flexibilidad mecánica.

45 Membranas usadas comúnmente y que cumplen estas exigencias son membranas obtenidas a partir de polímeros constituidos por una cadena principal lineal perfluorada y por cadenas laterales que portan grupos ácido sulfónico. Entre las más conocidas, pueden mencionarse las membranas comercializadas con la denominación NAFION® de la empresa Dupont de Nemours o con la denominación DOW®, FLEMION® o Aciplex® de las empresas Dow Chemicals y Asahi Glass. Estas membranas presentan buenos rendimientos electroquímicos y una duración de vida interesante pero no obstante insuficiente para las aplicaciones de PEMFC. Además, su coste sigue siendo prohibitivo para la comercialización. Para las aplicaciones de DMFC, presentan una permeabilidad al metanol elevada, lo que limita también su uso con este tipo de combustible. Finalmente, estas membranas presentan una importante sensibilidad a temperaturas superiores a 80°C, lo que las excluye de un uso en pilas que funcionan con temperaturas elevadas, concretamente de entre 80°C y 150°C.

50 Para las aplicaciones de DMFC, presentan una permeabilidad al metanol elevada, lo que limita también su uso con este tipo de combustible. Es más, los monómeros que las constituyen presentan una estructura de tipo hidrófilo/hidrófobo, que las hace particularmente sensibles a los fenómenos de hidratación y de deshidratación. Así, su temperatura de funcionamiento se sitúa normalmente hacia los 80°C, puesto que por encima las inestabilidades de hidratación envejecen prematuramente las membranas.

60 Por tanto, existía una necesidad real de estabilizar la conducción protónica de estas membranas alrededor de 100°C. Para ello, determinados autores se han orientado al desarrollo de membranas más complejas que comprenden además de una matriz de polímero orgánico conductor, compuestos o partículas susceptibles de aportar una conductividad complementaria. Cuando las partículas son partículas minerales, estas membranas se designan concretamente mediante la terminología "membranas híbridas inorgánicas-orgánicas".

65 Así, las patentes US 2005/0227135 y US 2005/0244697 describen la introducción de compuestos inorgánicos hidrófilos, con el fin de mejorar el nivel de hidratación de las membranas a alta temperatura (siendo los compuestos

inorgánicos aglomerados de partículas de óxidos metálicos o de fosfatos metálicos para el documento US 2005/0227135 o materiales de intercambio de cationes a base de arcilla para el documento US 2005/0244697).

5 No obstante, aunque estas formulaciones de membranas compuestas mejoran las conductividades protónicas de las membranas alrededor de 100°C, siguen siendo insuficientes para satisfacer los criterios de funcionamiento de una pila de combustible a estas temperaturas.

10 Una alternativa a las membranas híbridas inorgánicas-orgánicas puede consistir en injertar directamente sobre partículas inorgánicas de compuestos orgánicos que portan grupos de intercambio de protones, tal como se describe en los documentos WO 2005/101552, US 2005 0175880, en los que los grupos de intercambio de protones son grupos ácido sulfónico, pudiendo las membranas fabricadas a partir de tales partículas funcionar a temperaturas superiores a 80°C pero limitadas a 95°C. Para funcionar a temperaturas más elevadas que 95°C, una solución puede consistir en injertar, en la superficie de partículas inorgánicas, compuestos orgánicos, tales como cadenas de poli(ácido vinilfosfónico), que portan grupos ácido fosfónico, pudiendo consistir este injerto en polimerizar los monómeros correspondientes (por ejemplo, el ácido vinilfosfónico o el vinilfosfonato de dietilo) sobre partículas inorgánicas, lo que tiene como inconveniente que esta etapa de polimerización aniónica requiere el uso de butil-litio como iniciador de polimerización en condiciones de temperatura muy estrictas (concretamente, de aproximadamente -78°C).

20 El documento US 2005/112439 A1 describe un método de preparación de un copolímero de silicona mediante hidrólisis y condensación de alcoxisilanos y dialquifosfonato-alcoxisilano. Este método conduce a un copolímero que comprende a la vez motivos hidroxil-siloxano y motivos fosfonato-siloxano. Este copolímero se usa para la preparación de pilas de combustible.

25 Con respecto a lo ya existente, los autores de la presente se propusieron poner a punto una solución de sustitución de las partículas inorgánicas injertadas existentes en la técnica anterior, y que no requieran condiciones drásticas de preparación concretamente en cuanto a la temperatura, de modo que pueda conferirse a la invención un carácter fácilmente extrapolable a escala industrial y que permite acceder a propiedades de conducción iónica modulables.

30 Para ello, los autores de la presente invención diseñaron concretamente copolímeros innovadores destinados a injertarse en la superficie de partículas inorgánicas, fabricándose estos copolímeros y estas partículas injertadas también según procedimientos de preparación innovadores.

35 Descripción de la invención

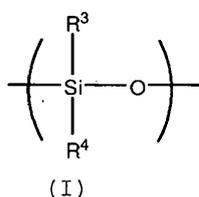
La invención se refiere así a un copolímero que comprende una cadena de motivos de repetición de siloxano de al menos dos tipos diferentes, un primer tipo de motivo de repetición de siloxano que comprende al menos un grupo -OH en el átomo de silicio del motivo de repetición de siloxano y un segundo tipo de motivo de repetición que comprende al menos una cadena colgante en el átomo de silicio de dicho motivo de repetición, consistiendo esta

40 cadena colgante en una cadena polimérica que comprende una cadena de motivos de repetición que portan al menos un grupo de fórmula $-PO_3R^1R^2$, en la que R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, por ejemplo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo isopropilo) o un catión (tal como un catión alcalino, un catión amonio).

45 Por motivo de repetición de siloxano, se entiende un motivo de repetición que comprende un grupo -Si-O-, estando unido el átomo de silicio, además de a un átomo de oxígeno del mismo motivo y a otro átomo de oxígeno del motivo adyacente, a otros dos grupos.

50 Tal como se mencionó anteriormente, los copolímeros de la invención comprenden, en su cadena, al menos dos tipos de motivos de siloxano, de los que un primer tipo consiste en un motivo de repetición de siloxano que comprende al menos un grupo -OH unido directamente al átomo de silicio de dicho motivo y de los que un segundo tipo consiste en un motivo de repetición de siloxano que comprende al menos una cadena colgante directamente unida al átomo de silicio de dicho motivo de repetición, consistiendo dicha cadena colgante en una cadena polimérica que comprende una cadena de motivos de repetición que portan al menos un grupo $-PO_3R^1R^2$, siendo R^1 y R^2 tal como se definieron anteriormente.

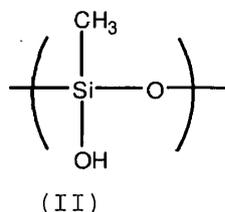
Motivos de repetición de siloxano del primer tipo mencionado anteriormente pueden responder a la siguiente fórmula (I):



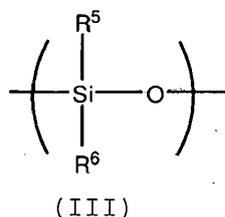
60

en la que uno de los R^3 y R^4 representa un grupo -OH, mientras que el otro grupo representa un grupo alquilo, por ejemplo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, tal como un grupo metilo.

- 5 Más específicamente, un motivo de repetición según la definición facilitada anteriormente puede ser un motivo de la siguiente fórmula (II):



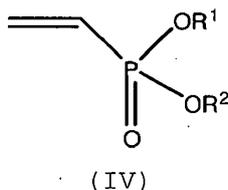
- 10 Motivos de repetición del segundo tipo mencionado anteriormente pueden responder a la siguiente fórmula (III):



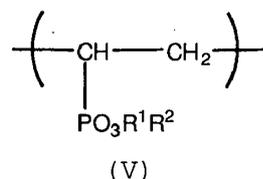
- 15 en la que uno de los R^5 y R^6 representa una cadena polimérica que comprende una cadena de al menos un motivo de repetición que porta al menos un grupo $-\text{PO}_3\text{R}^1\text{R}^2$, siendo R^1 y R^2 tal como se definieron anteriormente, mientras que el otro grupo representa un grupo alquilo, por ejemplo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, tal como un grupo metilo.

- 20 En particular, R^6 puede representar una cadena polimérica que comprende una cadena de motivos de repetición procedentes de la polimerización de al menos un monómero vinílico (concretamente, un monómero que porta al menos un doble enlace carbono-carbono) que porta un grupo $-\text{PO}_3\text{R}^1\text{R}^2$, siendo R^1 y R^2 tal como se definieron anteriormente.

- 25 Entre los monómeros vinílicos susceptibles de ser convenientes, pueden mencionarse los monómeros de la siguiente fórmula (IV):



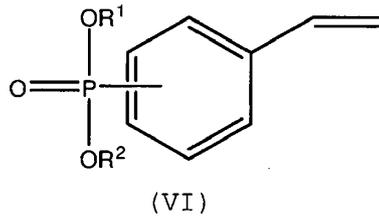
- 30 siendo R^1 y R^2 tal como se definieron anteriormente, en cuyo caso el motivo de repetición procedente de la polimerización de dichos monómeros responde a la siguiente fórmula (V):



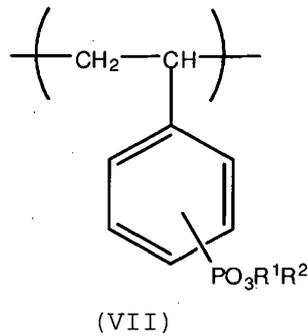
- 35 siendo R^1 y R^2 tal como se definieron anteriormente.

Monómeros específicos según esta definición pueden ser ésteres del ácido vinilfosfónico tales como el vinilfosfonato de dietilo o el vinilfosfonato de dimetilo.

- 40 Entre otros monómeros vinílicos susceptibles de ser convenientes, pueden mencionarse los monómeros de la siguiente fórmula (VI):

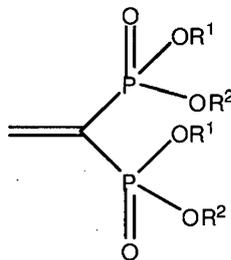


5 siendo R¹ y R² tal como se definieron anteriormente, pudiendo estar el grupo -PO₃R¹R² en posición meta, para u orto con respecto al grupo -CH=CH₂, en cuyo caso el motivo de repetición procedente de la polimerización de dichos monómeros responde a la siguiente fórmula (VII):



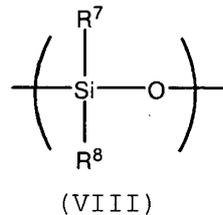
10 Monómeros específicos según esta definición pueden ser el ácido 4-vinilbencenofosfónico o el ácido 3-vinilbencenofosfónico.

Finalmente, entre otros monómeros vinílicos susceptibles de ser convenientes, pueden mencionarse los monómeros de la siguiente fórmula:



15 en la que los R¹ y R² son tal como se definieron anteriormente. Un ejemplo específico de este tipo de monómero es el vinilfosfonato de diisopropilo.

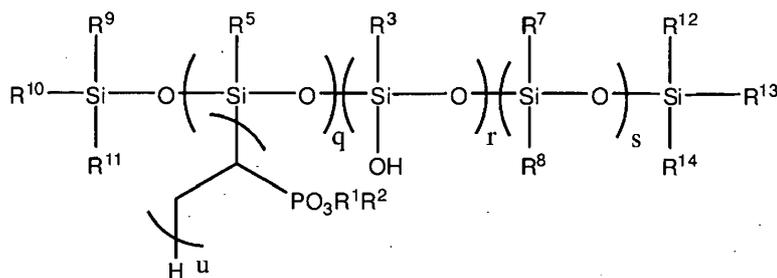
20 Además de los motivos de siloxano del primer tipo y del segundo tipo mencionados anteriormente, los copolímeros de la invención pueden comprender motivos de repetición de siloxano de un tercer tipo, que pueden responder a la siguiente fórmula (VIII):



25 en la que R⁷ y R⁸ representan un grupo alquilo, por ejemplo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, tal como un grupo metilo.

Desde un punto de vista estructural, los copolímeros de la invención pueden ser copolímeros de bloque.

30 Un copolímero de bloque específico según la invención puede responder a la siguiente fórmula general (IX):



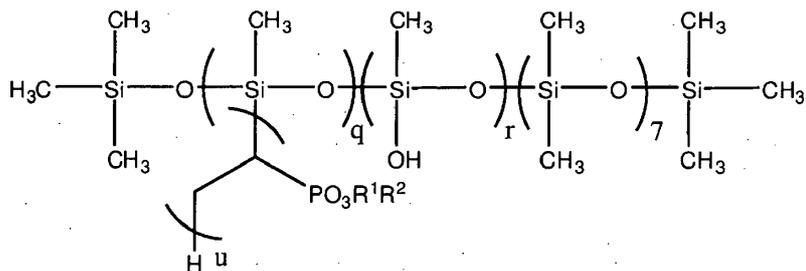
(IX)

en la que:

- 5
- los R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^7 y R^8 responden a las mismas definiciones que las facilitadas anteriormente;
 - los R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo, por ejemplo un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, tal como un grupo metilo;
- 10
- q , r , s y u representan el número de repetición del motivo que aparece entre paréntesis, siendo q , r y u superiores a 1 y siendo s superior o igual a 0.

Un copolímero particular que responde a la definición facilitada anteriormente es un copolímero que responde a la siguiente fórmula (X):

15



(X)

en la que:

- 20
- * q y r corresponden al número de repetición del motivo que aparece entre paréntesis y la suma ($q+r$) es igual a 8;
 - * u corresponde al número de repetición del motivo que aparece entre paréntesis y es superior a 1;
 - * R^1 y R^2 son tal como se definieron anteriormente.
- 25

Los copolímeros de la invención pueden comprender al menos el 0,1% molar del motivo de repetición del primer tipo, por ejemplo, del 0,1 al 99,9% molar; al menos el 0,1% molar del motivo de repetición del segundo tipo, por ejemplo del 0,1 al 99,9% molar y eventualmente del 0 al 99,8% molar del motivo de repetición del tercer tipo.

- 30
- La masa molar de los copolímeros de la invención puede ir de 104 a 300000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Los copolímeros de la invención pueden prepararse mediante un procedimiento de preparación que comprende una etapa de reacción, en presencia de agua y de al menos un disolvente orgánico, de un (co)polímero de base del tipo polisiloxano que comprende una cadena de motivos de repetición, de la que un primer motivo de repetición de siloxano comprende al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de silicio de dicho motivo, en presencia de un ácido de Lewis del tipo borano con un monómero vinílico (concretamente, un monómero vinílico que porta al menos un doble enlace carbono-carbono) que porta un grupo $-\text{PO}_3\text{R}^1\text{R}^2$, siendo R^1 y R^2 tal como se definieron anteriormente, por medio de lo cual se forma un copolímero que comprende una cadena de al menos dos tipos de motivos de siloxano, de la que un primer tipo consiste en un motivo de repetición de siloxano que comprende al menos un grupo $-\text{OH}$ unido directamente al átomo de silicio de dicho motivo y de la que un segundo tipo consiste en un motivo de repetición de siloxano que comprende al menos una cadena colgante directamente unida al átomo de silicio de dicho motivo, consistiendo dicha cadena colgante en una cadena polimérica que comprende una cadena de motivos de repetición que portan al menos un grupo $-\text{PO}_3\text{R}^1\text{R}^2$, siendo R^1 y R^2 tal como se definieron anteriormente.

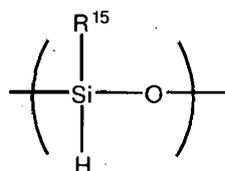
35

40

Sin limitarse por la teoría, el procedimiento de preparación de los copolímeros de la invención puede explicarse mediante los siguientes mecanismos:

- 5
- el ácido de Lewis del tipo borano, si se simboliza mediante la fórmula BX_3 , forma en contacto con el (co)polímero de base a nivel de los grupos Si-H un complejo intermedio $-Si^{\delta+} \cdots \delta^- HBX_3$;
- 10
- el agua presente en el medio reacciona con una parte de los grupos en forma de complejo $-Si^{\delta+} \cdots \delta^- HBX_3$ para formar dihidrógeno y liberar el ácido de Lewis del tipo borano BX_3 , dejando que permanezcan en el copolímero de base grupos -Si-OH, lo que significa, en otras palabras, que una parte de los grupos -Si-H presentes inicialmente en el copolímero de base se transforman en grupos -Si-OH;
- 15
- la otra parte de los grupos en forma de complejo $-Si^{\delta+} \cdots \delta^- HBX_3$ que no han reaccionado con el agua sirven como punto de partida para la polimerización aniónica de los monómeros vinílicos mencionados anteriormente, por medio de lo cual se forman cadenas poliméricas unidas al átomo de silicio, comprendiendo dichas cadenas poliméricas una cadena de motivos de repetición procedentes de la polimerización de dichos monómeros vinílicos.

20 Tal como se mencionó anteriormente, el (co)polímero de base del tipo polisiloxano comprende una cadena de motivos de repetición, de la que un primer motivo de repetición de siloxano comprende al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de silicio de dicho motivo, pudiendo responder este primer motivo a la siguiente fórmula general (XI):

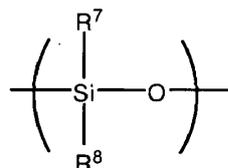


(XI)

25 en la que R^{15} es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.

Además de estos motivos, este (co)polímero de base puede comprender otros motivos de repetición, tales como por ejemplo, un motivo de repetición de la siguiente fórmula (XII):

30

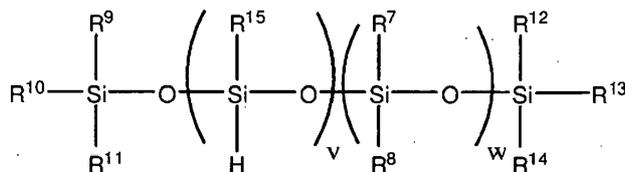


(XII)

en la que R^7 y R^8 representan un grupo alquilo, por ejemplo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, tal como un grupo metilo.

35

Un copolímero de base específico según la invención puede responder a la siguiente fórmula general (XIII):



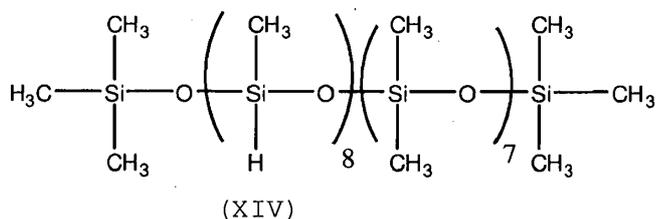
(XIII)

40 en la que:

- los R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^7 y R^8 son tal como se definieron anteriormente; y
- v y w representan el número de repetición del motivo que aparece entre paréntesis.

45

Un copolímero de base particular que responde a la definición facilitada anteriormente es un copolímero que responde a la siguiente fórmula (XIV):



5 La etapa de reacción entre un (co)polímero de base y los monómeros vinílicos se realiza en presencia de un ácido de Lewis del tipo borano, pudiendo ser este ácido de Lewis, un ácido de Lewis perteneciente a la familia de los triarilboranos, eventualmente perfluorados, tales como, por ejemplo, el tris(pentafluorofenil)borano.

10 La etapa de reacción, además de en presencia de agua, se realiza en presencia de un disolvente orgánico aprótico, tal como un disolvente aromático, como el tolueno, y esto a una temperatura que puede ir de 0 a 100°C con una duración que puede ir de 1 minuto a 24 horas.

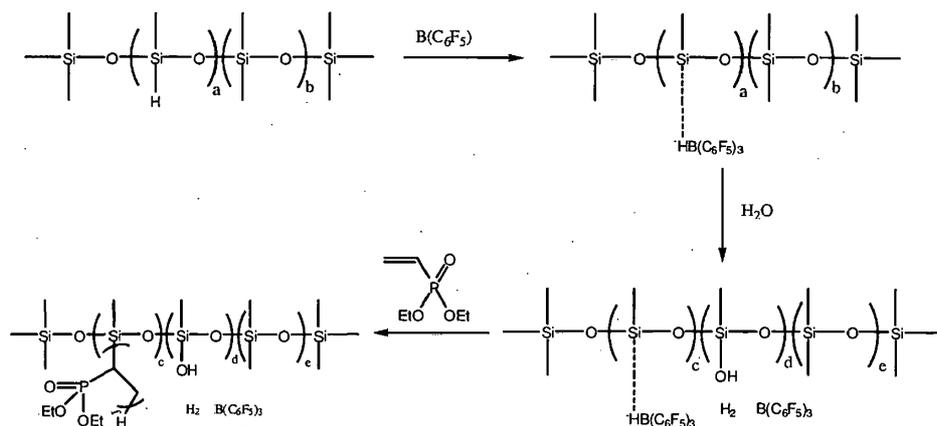
15 Según un modo particular de realización de la invención, cuando se desea concretamente controlar en el copolímero según la invención la cantidad de grupos Si-OH, lo que puede consistir en el control de la cantidad de agua presente en el medio de reacción en el que va a transcurrir la etapa de reacción mencionada anteriormente.

20 Para ello, antes de la puesta en contacto del (co)polímero de base con el medio de reacción, puede añadirse, en el medio de reacción que comprende un disolvente orgánico, agua y el ácido de Lewis del tipo borano, un compuesto de monosilano en una cantidad predeterminada, que puede escalonarse del 5 al 50% molar con respecto al número de moles del motivo que porta grupo Si-H, preferiblemente del 20 al 35% molar.

Este compuesto de monosilano puede ser, por ejemplo, el pentametilsiloxano.

25 Sin limitarse por la teoría, el compuesto de monosilano forma un complejo con el ácido de Lewis del tipo borano, el cual va a reaccionar con una parte del agua presente en el medio, por medio de lo cual se forma dihidrógeno y un monosilanol (procedente del compuesto de monosilano), que siguen siendo inertes frente a la etapa de reacción mencionada anteriormente. El consumo de agua en el medio no debe ser total, de modo que se deje una cantidad específica de agua que será adecuada para generar las funciones silanol en el (co)polímero de base, pudiendo estas funciones silanol aprovecharse posteriormente para el injerto de partículas inorgánicas.

A modo de ejemplo, se propone el siguiente esquema de reacción con reactivos específicos:



35 correspondiendo Y al grupo etilo, correspondiendo a, b, c, d, e y f al número de repetición del motivo que aparece entre paréntesis.

40 Los copolímeros de la invención, tal como se mencionó anteriormente, están destinados ventajosamente a injertarse en partículas inorgánicas de modo que se confiera a estas partículas, una funcionalidad relacionada con las características del copolímero, concretamente características de conducción protónica relacionadas con la presencia de los grupos $-\text{PO}_3\text{R}^1\text{R}^2$.

45 Así, la invención se refiere a partículas inorgánicas injertadas mediante al menos un copolímero tal como se definió anteriormente a través de al menos un grupo $-\text{Si}-\text{OH}$ de dicho copolímero para formar un grupo de enlace $-\text{Si}-\text{O}-$

entre dicho copolímero y dichas partículas.

Se precisa que, por injerto, se entiende de manera clásica la inmovilización de copolímeros en la superficie de partículas por medio de enlaces covalentes entre dichos copolímeros y dichas partículas, resultando estos enlaces covalentes de la formación de grupos que forman un puente -Si-O- entre los copolímeros y las partículas.

Gracias al injerto de copolímeros según la invención, es posible, cuando los grupos $-PO_3R^1R^2$ son adecuados para intercambiar protones (lo que es el caso cuando R^1 y R^2 son átomos de hidrógeno o cationes), aumentar de modo significativo la capacidad de intercambio iónico, que está directamente relacionada con el número de grupos ácidos de intercambio de protones presentes en la cadena polimérica. Así, es posible prever el uso de estas partículas como cargas en materiales que no presentan propiedades de conducción protónica. Por otro lado, será posible ajustar el nivel de conducción protónica de los materiales que los incorporan, controlando el número de motivos de repetición que comprenden grupos ácido de intercambio de protones presentes en los copolímeros injertados en la superficie de las partículas.

Las partículas inorgánicas pueden ser partículas de zeolitas, de fosfatos o fosfonatos de zirconio, de arcillas, de óxidos tales como partículas de sílice, de alúmina, de zircona, de óxido de titanio, injertadas mediante copolímeros tal como se definieron anteriormente.

En particular, las partículas inorgánicas pueden ser partículas de óxidos, tales como partículas de sílice injertadas mediante copolímeros tal como se definieron anteriormente.

Estas partículas, antes del injerto, comprenden grupos adecuados para reaccionar con las funciones -Si-OH presentes a nivel del copolímero para formar un grupo que forman un puente -Si-O-, pudiendo ser estos grupos adecuados para reaccionar, grupos -OH, lo que es el caso de manera clásica de las partículas de óxidos, tales como las partículas de sílice.

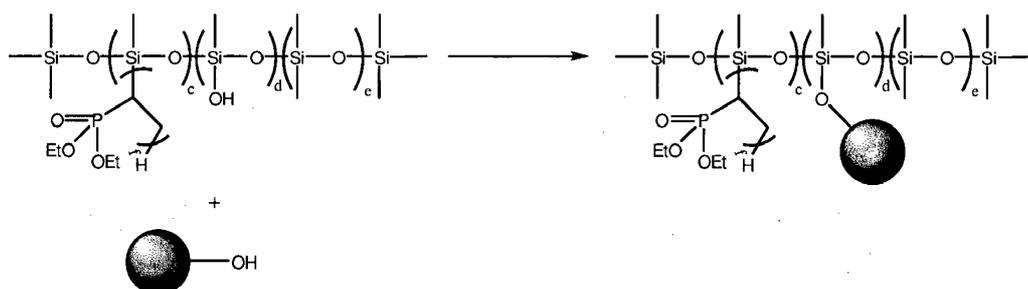
Las partículas inorgánicas injertadas según la invención pueden prepararse mediante un procedimiento de preparación que comprende una etapa de puesta en contacto de un copolímero según la invención con partículas inorgánicas que comprenden al menos un grupo adecuado para reaccionar con los grupos -Si-OH presentes a nivel de dicho copolímero para formar un grupo que forma un puente -Si-O-, por medio de lo cual se forman dichas partículas injertadas.

La etapa de puesta en contacto puede realizarse poniendo en contacto el copolímero en disolución orgánica (por ejemplo, en un disolvente orgánico aprótico, tal como el tolueno) con partículas inorgánicas dispersadas previamente en un disolvente orgánico aprótico (tal como, tolueno), pudiendo calentarse la mezcla resultante a una temperatura de reflujo de la mezcla de reacción con una duración eficaz para obtener el injerto de los copolímeros en las partículas inorgánicas.

El procedimiento puede comprender, tras el injerto, si hay necesidad, una etapa de hidrólisis de los grupos $-PO_3R^1R^2$ (cuando R^1 y R^2 representan un grupo alquilo) para hacerlos conductores de protones, lo que es el caso cuando R^1 y R^2 representan un átomo de hidrógeno o un catión.

Al final de la reacción entre los copolímeros de la invención y las partículas inorgánicas y la eventual etapa de hidrólisis, las partículas obtenidas pueden someterse a una o varias etapas de lavado, por ejemplo mediante centrifugación, para eliminar los copolímeros que no hayan reaccionado con las partículas, el ácido de Lewis del tipo borano y, dado el caso, el compuesto de monosilano y los eventuales oligómeros formados a partir del mismo.

A modo de ejemplo, la reacción de injerto de partículas inorgánicas con copolímeros de la invención puede ilustrarse, con reactivos específicos, mediante el siguiente esquema de reacción:



correspondiendo la esfera rellena a una partícula inorgánica de la que se representa un solo grupo -OH colgante, correspondiendo Y al grupo etilo, correspondiendo c, d, e y f al número de repetición del motivo que aparece entre paréntesis.

Las partículas de la invención pueden presentar, tal como se indicó anteriormente, una conducción protónica debido a la naturaleza de los copolímeros injertados en su superficie, conducción protónica que puede ajustarse en función del número de motivos de repetición que portan al menos un grupo de intercambio de protones.

5 Por consiguiente, estas partículas encuentran naturalmente aplicación en el campo de los materiales conductores de protones, tales como las membranas de pila de combustible.

10 Así, la invención también se refiere a un material conductor de protones que comprende partículas tal como se definieron anteriormente y eventualmente una matriz polimérica, en la que se dispersan dichas partículas.

Según una primera alternativa, la matriz de polímero puede ser una matriz de polímero(s) no conductor(es) de protones, en cuyo caso las partículas aportarán propiedades de conducción protónica al material.

15 Tales polímeros pueden ser polímeros fluorados tales como un politetrafluoroetileno (PTFE), un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (ETFE) y sus derivados. Los polímeros fluorados tienen concretamente la ventaja de presentar una buena resistencia mecánica así como una buena resistencia química.

20 Tales polímeros pueden ser también polímeros aromáticos o heterocíclicos. Se precisa que, por polímeros aromáticos o heterocíclicos, se entiende un polímero cuya cadena principal comprende una cadena de motivos aromáticos (por ejemplo, fenileno) o heterocíclicos (por ejemplo, bencimidazol). Entre estos polímeros, pueden mencionarse las polisulfonas, las poliariletercetonas, las poliimididas, los polibencimidazoles, los poli(óxidos de fenileno), los policarbonatos. Tales polímeros tienen la particularidad de conferir al material compuesto, en el que se integran, una rigidez y una resistencia química y térmica elevadas, sin requerir la incorporación en el material compuesto del aporte de refuerzo o de carga.

25 En este caso, las propiedades electroquímicas aportadas de manera única por las partículas inorgánicas injertadas dependen directamente de la calidad de la dispersión de las mismas en la matriz.

30 Según una segunda alternativa, la matriz de polímero puede ser una matriz de polímero(s) conductor(es) de protones.

35 Tales polímeros pueden ser polímeros perfluorados sulfonados. Se precisa que, por polímeros perfluorados sulfonados, se entienden polímeros que comprenden una cadena principal lineal perfluorada y cadenas laterales que portan grupos ácido sulfónico. Tales polímeros están concretamente disponibles en el comercio con la marca registrada NAFION® de la empresa Dupont de Nemours, o ACIPLEX-S® de la empresa Asahi Chemical.

40 Polímeros conductores de protones pueden ser también polímeros aromáticos o heterocíclicos que portan funciones ácido elegidas de $-SO_3H$, $-PO_3H_2$ y $-CO_2H$. Tales polímeros pueden ser polisulfonas, poliariletercetonas, poliimididas, polibencimidazoles, poli(óxidos de fenileno) o policarbonatos.

45 El material según la invención se presenta ventajosamente en forma de una película, que presenta, por ejemplo, un grosor que va de 20 a 200 μm .

Los materiales de la invención, cuando se presentan en forma de película, pueden prepararse mediante un procedimiento denominado de colada/evaporación, lo que implica la puesta en práctica de las siguientes etapas:

- 50 • una etapa de deposición sobre un soporte de una mezcla que comprende dichas partículas de la invención y un disolvente orgánico y eventualmente uno o varios polímeros destinado(s) a constituir una matriz polimérica; y
- una etapa de evaporación de dicho disolvente orgánico.

55 Si esto no se ha realizado ya durante la formación de las partículas injertadas, puede ponerse en práctica, tras la etapa de evaporación, una etapa de hidrólisis de los grupos $-PO_3R^1R^2$ (cuando R^1 y R^2 representan un grupo alquilo) para hacerlos conductores de protones, lo que es el caso cuando R^1 y R^2 representan un átomo de hidrógeno o un catión.

60 El soporte, por ejemplo, puede ser de vidrio, de alúmina o incluso de polietileno. Al final de este procedimiento denominado de colada/evaporación, se obtiene un material en forma de película depositada sobre el soporte. La película obtenida puede desolidarizarse fácilmente del soporte, para dar una película conductora protónica autosoportada.

65 Se precisa que los disolventes susceptibles de usarse en el marco de este procedimiento pueden elegirse de los

disolventes polares apróticos tales como la N-metil-2-pirrolidinona, la dimetilformamida, la dimetilacetamida, el tetrahidrofurano, el dimetilsiloxano, o incluso de disolventes clorados como el cloroformo, pero también de disolventes tales como los alcoholes, los éteres, la acetona.

5 Debido a sus propiedades mecánicas, estos materiales pueden ponerse en práctica eficazmente y conducir a películas delgadas suficientemente resistentes como para usarse como membranas para pila de combustible.

Así, la invención tiene como objeto una membrana para pila de combustible que comprende partículas tal como se definieron anteriormente.

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

15 Estas membranas presentan ventajosamente una impermeabilidad suficiente a los gases reactantes (tales como H_2 y O_2) y son estables, preferiblemente, hasta una temperatura de al menos 150°C .

Las membranas tal como se definieron anteriormente pueden incorporarse ventajosamente en dispositivos de pila de combustible.

20 Así, la invención también se refiere a un dispositivo que comprende al menos un conjunto electrodo-membrana-electrodo, en el que la membrana es tal como se definió anteriormente y se dispone entre dos electrodos.

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

25 Para preparar un conjunto de este tipo, la membrana puede colocarse entre dos electrodos, por ejemplo de tejido o de papel de carbono impregnado con un catalizador. El conjunto formado por la membrana dispuesta entre los dos electrodos se prensa a continuación a una temperatura adecuada con el fin de obtener una buena adhesión entre electrodo-membrana.

30 El conjunto electrodo-membrana-electrodo se coloca a continuación entre dos placas que garantizan la conducción eléctrica y la alimentación de reactivos a los electrodos. Estas placas se designan comúnmente con el término de placas bipolares.

35 La invención va a describirse a continuación con referencia a los siguientes ejemplos, facilitados de modo ilustrativo y no limitativo.

Breve descripción de los dibujos

40 La figura 1 representa un espectro de ^{29}Si -RMN de partículas de sílice antes del injerto (curva a) y tras el injerto (curva b) obtenidas según el ejemplo 4.

La figura 2 representa un espectro de ^{13}C -RMN de partículas de sílice obtenidas tras el injerto según el ejemplo 4.

45 La figura 3 representa un espectro de ^{31}P -RMN de partículas de sílice obtenidas tras el injerto según el ejemplo 4.

La figura 4 representa un termograma que ilustra la evolución de la pérdida másica P (%) en función de la temperatura T ($^\circ\text{C}$) (respectivamente, curvas a, b y c para las partículas injertadas con el copolímero del ejemplo 1, el copolímero del ejemplo 2 y el copolímero del ejemplo 3).

50 Descripción detallada de modos de realización particulares

En los ejemplos que siguen, se utilizaron los siguientes reactivos:

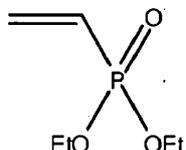
- 55 • vinilfosfonato de dietilo (simbolizado mediante la abreviatura DEVP) y tolueno proporcionado por Aldrich;
- pentadimetilsiloxano, poli(hidrometil-co-dimetil)siloxano (simbolizado mediante la abreviatura PHM-co-DMS) y tris(pentafluorofenil)borano proporcionado por ABCR.

Se secó el tolueno durante 24 horas con hidruro de calcio, después se destiló.

60 Las etapas de polimerización se realizan en tubos de Schlenk de 10 ml bajo atmósfera inerte de argón dotados de un agitador magnético y de un septo. Se efectúan tres ciclos de vacío/argón antes de la introducción de los reactivos.

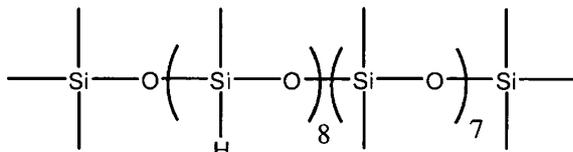
65 EJEMPLO 1

El presente ejemplo se refiere a la preparación de un polímero según la invención resultante de la polimerización de vinilfosfonato de dietilo de la siguiente fórmula:



5

a partir de un copolímero de base, el poli(hidrometil-co-dimetil)siloxano de la siguiente fórmula:



10

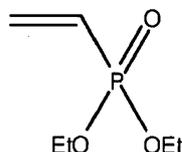
Se añade vinilfosfonato de dietilo (0,704 g; $4,3 \cdot 10^{-3}$ mol) al tubo. En paralelo, se solubiliza tris(pentafluorofenil)borano (210 mg; $4,3 \cdot 10^{-4}$ mol) en tolueno. Se añade a continuación la disolución al tubo. Después, se introduce pentadimetilsiloxano (0,190 g; $1,28 \cdot 10^{-3}$ mol). Entonces se fija la temperatura en 50°C. Aproximadamente 15 minutos tras la adición del pentadimetilsiloxano, se observa un fuerte desprendimiento gaseoso y comienza a atenuarse aproximadamente 30 minutos más tarde. Se añade poli(hidrometil-co-dimetil)siloxano (1 g; $2,13 \cdot 10^{-3}$ mol) en este momento preciso. La reacción tiene lugar durante 16 horas a 85°C. Al final de la reacción, se conserva la mezcla de reacción.

15

EJEMPLO 2

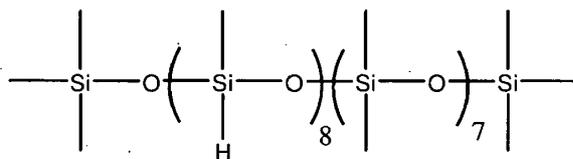
20

El presente ejemplo se refiere a la preparación de un polímero según la invención resultante de la polimerización de vinilfosfonato de dietilo de la siguiente fórmula:



25

a partir de un copolímero de base, el poli(hidrometil-co-dimetil)siloxano de la siguiente fórmula:



30

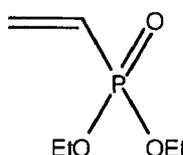
Se añade vinilfosfonato de dietilo (0,704 g; $4,3 \cdot 10^{-3}$ mol) al tubo. En paralelo, se solubiliza tris(pentafluorofenil)borano (210 mg; $4,3 \cdot 10^{-4}$ mol) en tolueno. Se añade a continuación la disolución al tubo. Después, se introduce pentadimetilsiloxano (0,190 g; $1,28 \cdot 10^{-3}$ mol). Entonces se fija la temperatura en 50°C. Aproximadamente 15 minutos tras la adición del pentadimetilsiloxano, se observa un fuerte desprendimiento gaseoso y comienza a atenuarse aproximadamente 30 minutos más tarde. Se añade poli(hidrometil-co-dimetil)siloxano (2 g; $4,26 \cdot 10^{-3}$ mol) en este momento preciso. La reacción tiene lugar durante 16 horas a 85°C. Al final de la reacción, se conserva la mezcla de reacción.

35

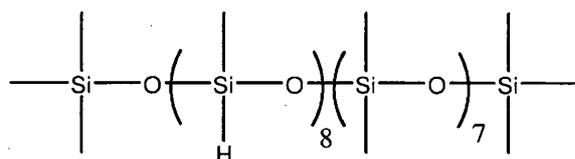
EJEMPLO 3

40

El presente ejemplo se refiere a la preparación de un polímero según la invención resultante de la polimerización de vinilfosfonato de dietilo de la siguiente fórmula:



a partir de un copolímero de base, el poli(hidrometil-co-dimetil)siloxano de la siguiente fórmula:



5 Se añade vinilfosfonato de dietilo (0,704 g; $4,3 \cdot 10^{-3}$ mol) al tubo. En paralelo, se solubiliza tris(pentafluorofenil)borano (210 mg; $4,3 \cdot 10^{-4}$ mol) en tolueno. Se añade a continuación la disolución al tubo. Después, se introduce pentadimetilsiloxano (0,190 g; $1,28 \cdot 10^{-3}$ mol). Entonces se fija la temperatura en 50°C. Aproximadamente 15 minutos tras la adición del pentadimetilsiloxano, se observa un fuerte desprendimiento gaseoso y comienza a atenuarse aproximadamente 30 minutos más tarde. Se añade poli(hidrometil-co-dimetil)siloxano (4 g; $4,56 \cdot 10^{-3}$ mol) en este momento preciso. La reacción tiene lugar durante 16 horas a 85°C. Al final de la reacción, se conserva la mezcla de reacción.

EJEMPLO 4

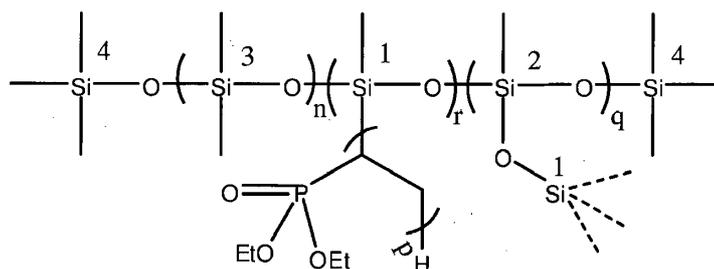
15 El presente ejemplo ilustra la preparación de partículas de sílice injertadas mediante copolímeros preparados según los ejemplos 1 y 3 expuestos anteriormente.

20 Para ello, se prepara una suspensión de 2 g de nanopartículas de sílice (secadas previamente a 130°C durante 24 horas bajo nitrógeno) en 120 ml de tolueno, en un matraz de tres bocas con agitación mecánica y ultrasonidos. Se pone la suspensión a reflujo en un baño de aceite durante 1 hora con agitación. Se añade la mezcla de reacción obtenida al final de la reacción del DEVP sobre el PHM-co-DMS según los ejemplos 1 a 3 y se mantiene el reflujo durante 16 horas complementarias. Se recuperan las nanopartículas de sílice funcionalizada y se lavan con tolueno (2 veces) gracias a ciclos de centrifugación, con el fin de eliminar el polímero que no ha reaccionado. Se seca la muestra obtenida (3,3 g) a 90°C durante 24 horas a vacío.

30 Se caracterizaron las partículas obtenidas al final de los diferentes experimentos mediante RMN de sólidos ^{29}Si -CP/MAS. Los espectros obtenidos con los copolímeros obtenidos según los ejemplos 1 a 3 no presentan diferencias significativas.

En la figura 1, se representan los espectros obtenidos, correspondiendo el espectro (a) al espectro obtenido con las partículas de sílice antes de cualquier modificación y correspondiendo el espectro (b) al espectro obtenido con las partículas de sílice tras la reacción de injerto.

35 Las partículas obtenidas al final del injerto pueden representarse mediante la siguiente fórmula:



40 representando n, r, q y p el número de repetición de los motivos que aparecen entre paréntesis, correspondiendo Y a un grupo etilo, correspondiendo el átomo de silicio unido a tres enlaces discontinuos a un átomo de silicio perteneciente a una partícula de sílice.

45 En comparación con el espectro (a), se observa en el espectro (b) una desaparición de la señal correspondiente a los átomos de silicio del tipo Q^2 que aparecen hacia -85 ppm combinada con la aparición de una señal del tipo Q^4 hacia -105 ppm. Los átomos de silicio Q^4 corresponden a aquéllos en la superficie de las partículas de sílice unidos al copolímero fosfonado, es decir los indicados con el número 1 en la fórmula anterior. Aparece una señal de resonancia hacia -65 ppm correspondiente a los átomos de silicio de tipo T^3 (indicándose éstos mediante el número 2 de la fórmula anterior), señal característica de los átomos de silicio unidos a 3 átomos de oxígeno. La señal que aparece a -35 ppm corresponde a los átomos de silicio de tipo D (indicándose éstos mediante el número 3 de la fórmula anterior), señal característica de los átomos de silicio unidos a dos átomos de oxígeno. Finalmente, la señal que se observa hacia -15 ppm corresponde a los átomos de silicio de tipo M (indicándose éstos mediante el número 4 de la fórmula anterior), señal característica de los átomos de silicio unidos a un átomo de oxígeno.

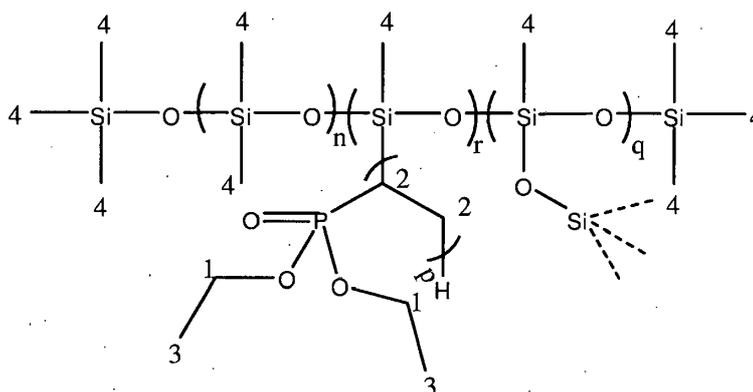
Se caracterizaron las partículas procedentes de los diferentes experimentos mediante RMN de sólidos ^{13}C -CP/MAS. Los espectros obtenidos con los copolímeros obtenidos según los ejemplos 1 a 3 no presentan diferencias significativas.

5

En la figura 2, se representan los espectros obtenidos.

La fórmula anterior es la de las partículas obtenidas al final del injerto con una numeración específica de los átomos de carbono:

10



representando n, r, q y p el número de repetición de los motivos que aparecen entre paréntesis, correspondiendo el átomo de silicio unido a tres enlaces discontinuos a un átomo de silicio perteneciente a una partícula de sílice.

15

Se observa una señal de resonancia a 62 ppm correspondiente a los átomos de carbono numerados como 1. La señal a 36 ppm corresponde a los átomos de carbono 2 de la cadena alifática. La señal, que aparece a 18 ppm corresponde a los átomos de carbono numerados como 3. Finalmente, la señal a 0 ppm corresponde a los átomos de carbono 4, señal característica de átomos de carbono pertenecientes a una cadena de siloxano. Este espectro demuestra así el injerto de las partículas de sílice mediante los copolímeros de los ejemplos 1 a 3.

20

Se caracterizaron las partículas procedentes de los diferentes experimentos mediante RMN de sólidos ^{31}P -CP/MAS. Los espectros obtenidos con los copolímeros obtenidos según los ejemplos 1 a 3 no presentan diferencias significativas.

25

En la figura 3, se representa el espectro obtenido.

Se observa una sola señal de resonancia grande en este espectro centrada en 30 ppm, característica de los grupos fosfonato de dietilo.

30

También se caracterizaron las partículas aisladas mediante ATG, notificándose los resultados, en la figura 4, en forma de un gráfico que ilustra la evolución de la pérdida másica P (en %) en función de la temperatura T(°C) (respectivamente, curvas a, b y c para las partículas injertadas con el copolímero del ejemplo 1, el copolímero del ejemplo 2 y el copolímero del ejemplo 3). La fracción másica a 850°C es imputable a la parte inorgánica constituida por las partículas de sílice como tales. El complemento a 100 es imputable a la parte orgánica injertada en las partículas de sílice.

35

Para las partículas obtenidas a partir de los copolímeros de los ejemplos 1, 2 y 3, la parte orgánica representa el 35% másico.

40

La pérdida de masa comprendida en la zona situada entre 150 y 350°C corresponde a la salida de las funciones etilo de los grupos fosfonato, funciones que representan el 55% en masa del motivo de dietilvinilfosfonato. A partir de estos datos, es posible deducir el porcentaje másico de los motivos de dietilvinilfosfonato en los productos obtenidos.

45

Por ejemplo, para las partículas obtenidas mediante injerto de los copolímeros del ejemplo 1, se evalúa que la pérdida de masa en la zona situada de 150 a 350°C es de aproximadamente el 22%. Partiendo del principio mencionado anteriormente según el cual las funciones etilo representan el 55% en masa del motivo de dietilvinilfosfonato, se evalúa así en el 40% másico la fracción total de las cadenas de copolímero injertadas en las partículas de sílice. Sabiendo que queda el 65% en masa al final del análisis térmico y que la contribución de esta fracción sólo proviene de la parte inorgánica únicamente (en este caso, la sílice), el % de copolímero en cada partícula puede estimarse que es del 5%. A partir de estas diferentes fracciones, el número de repetición de motivo de vinilfosfonato de dietilo puede estimarse que es de 60, lo que puede permitir estimar que la capacidad de intercambio iónico es de 2,31 meq.g⁻¹.

50

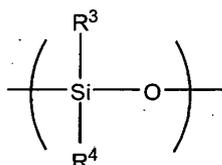
EJEMPLO 5

- 5 Este ejemplo ilustra la preparación de una membrana a partir de los productos obtenidos en el ejemplo 4 mediante un procedimiento denominado de colada/evaporación de una disolución de dichos productos. El disolvente usado es dimetilformamida. Tras la colada de la disolución sobre una placa de vidrio, se obtiene la membrana tras secado durante 24 horas a 60°C. Se sumerge a continuación en agua destilada y después se recupera. Para obtener la hidrólisis de los grupos fosfonato en grupos fosfónico, se sumerge la membrana en una disolución acuosa de ácido clorhídrico 12 M durante aproximadamente 70 horas. La valoración del elemento carbono antes y después de la
- 10 hidrólisis indica que la tasa de conversión es del 95%. Con el fin de eliminar cualquier traza de ácido, se lava la membrana llevándola varias veces a agua destilada.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero que comprende una cadena de motivos de repetición de siloxano de al menos dos tipos diferentes, un primer tipo de motivo de repetición de siloxano que comprende al menos un grupo -OH en el átomo de silicio del motivo de repetición de siloxano y un segundo tipo de motivo de repetición que comprende al menos una cadena colgante en el átomo de silicio de dicho motivo de repetición, consistiendo esta cadena colgante en una cadena polimérica que comprende una cadena de motivos de repetición que portan al menos un grupo de fórmula $-PO_3R^1R^2$, en la que R^1 y R^2 representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un catión.

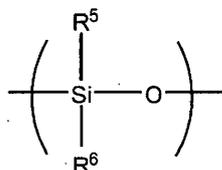
2. Copolímero según la reivindicación 1, en el que el motivo de repetición del primer tipo responde a la siguiente fórmula (I):



(I)

en la que uno de los R^3 y R^4 representa un grupo -OH, mientras que el otro grupo representa un grupo alquilo.

3. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el motivo de repetición del segundo tipo responde a la siguiente fórmula (III):

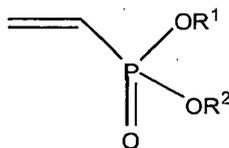


(III)

en la que uno de los R^5 y R^6 representa una cadena polimérica que comprende una cadena de al menos un motivo de repetición que porta al menos un grupo $-PO_3R^1R^2$, siendo R^1 y R^2 tal como se definieron en la reivindicación 1, mientras que el otro grupo representa un grupo alquilo.

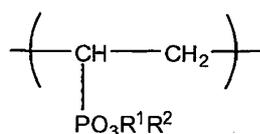
4. Copolímero según la reivindicación 3, en el que R^6 representa una cadena polimérica que comprende una cadena de motivos de repetición procedentes de la polimerización de al menos un monómero vinílico que porta un grupo $-PO_3R^1R^2$, siendo R^1 y R^2 tal como se definieron en la reivindicación 1.

5. Copolímero según la reivindicación 4, en el que el monómero vinílico responde a la siguiente fórmula (IV):



(IV)

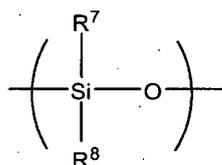
siendo R^1 y R^2 tal como se definieron en la reivindicación 1, en cuyo caso el motivo de repetición procedente de la polimerización de dicho monómero responde a la siguiente fórmula (V):



(V)

6. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además, al menos un motivo de repetición de siloxano de un tercer tipo, que responde a la siguiente fórmula (VIII):

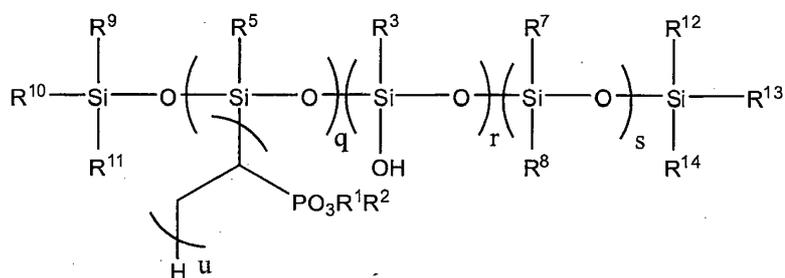
5



(VIII)

en la que R^7 y R^8 representan un grupo alquilo.

7. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un copolímero de bloque.
8. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que responde a la siguiente fórmula general (IX):



(IX)

15

en la que:

20

- los R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^7 y R^8 responden a las mismas definiciones que las facilitadas en las reivindicaciones 1, 2, 3 y 6;

- los R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo;

25

- representando q, r, s y u el número de repetición del motivo que aparece entre paréntesis, siendo q, r y u superiores a 1 y siendo s superior o igual a 0.

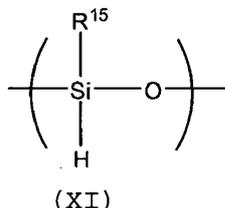
30

9. Procedimiento de preparación de un copolímero según la reivindicación 1, que comprende una etapa de reacción, en presencia de agua y de al menos un disolvente orgánico, de un (co)polímero de base del tipo polisiloxano que comprende una cadena de motivos de repetición, de la que un primer motivo de repetición de siloxano comprende al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de silicio de dicho motivo, en presencia de un ácido de Lewis del tipo borano con un monómero vinílico que porta un grupo $-\text{PO}_3\text{R}^1\text{R}^2$, siendo R^1 y R^2 tal como se definieron en la reivindicación 1, por medio de lo cual se forma un copolímero que comprende una cadena de al menos dos tipos de motivos de siloxano, de la que un primer tipo consiste en un motivo de repetición de siloxano que comprende al menos un grupo -OH unido directamente al átomo de silicio de dicho motivo y de la que un segundo tipo consiste en un motivo de repetición de siloxano que comprende al menos una cadena colgante directamente unida al átomo de silicio de dicho motivo, consistiendo dicha cadena colgante en una cadena polimérica que comprende una cadena de motivos de repetición que portan al menos un grupo $-\text{PO}_3\text{R}^1\text{R}^2$.

35

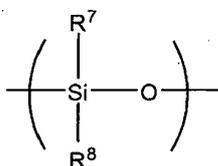
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el (co)polímero de base del tipo polisiloxano comprende una cadena de motivos de repetición, de la que un primer motivo de repetición de siloxano comprende al menos un átomo de hidrógeno en el átomo de silicio de dicho motivo, respondiendo este primer motivo a la siguiente fórmula general (XI):

5



en la que R¹⁵ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.

- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, en el que el copolímero de base comprende además, un motivo de repetición de la siguiente fórmula (XII):



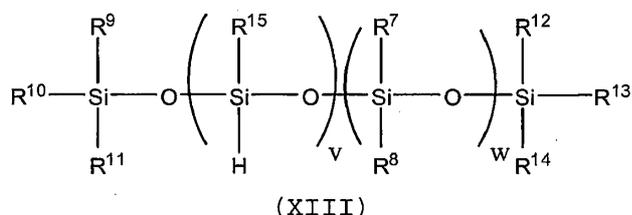
(XII)

15

en la que R⁷ y R⁸ representan un grupo alquilo.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el copolímero de base responde a la siguiente fórmula general (XIII):

20



en la que:

25

- los R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R⁷ y R⁸ son tal como se definieron en las reivindicaciones 8 y 10; y

- v y w representan el número de repetición del motivo que aparece entre paréntesis.

- 30 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que, puede añadirse, en el medio de reacción que comprende un disolvente orgánico, agua y el ácido de Lewis del tipo borano antes de la introducción del copolímero de base, un compuesto de monosilano.

- 35 14. Partícula inorgánica injertada mediante al menos un copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, a través de al menos un grupo -Si-OH de dicho copolímero para formar un enlace -Si-O- entre dicho copolímero y dicha partícula.

15. Partícula inorgánica según la reivindicación 14, que es una partícula de óxido.

- 40 16. Membrana de pila de combustible que comprende partículas inorgánicas según una cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15.

17. Dispositivo de pila de combustible que comprende al menos un conjunto electrodo-membrana-electrodo, en

el que la membrana es según la reivindicación 16.

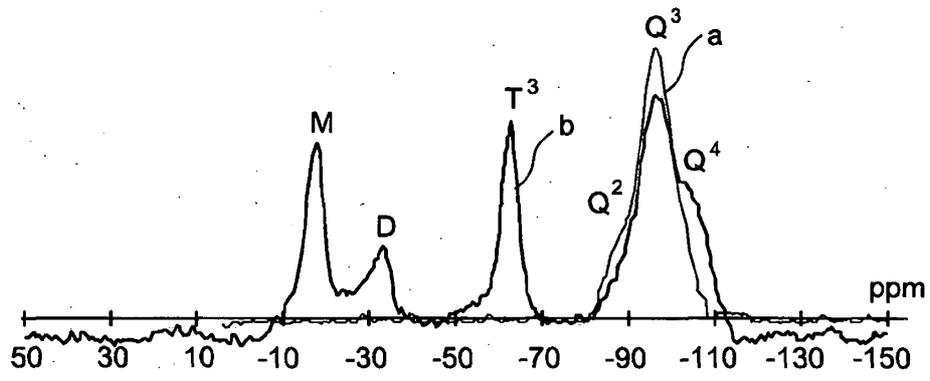


FIG. 1

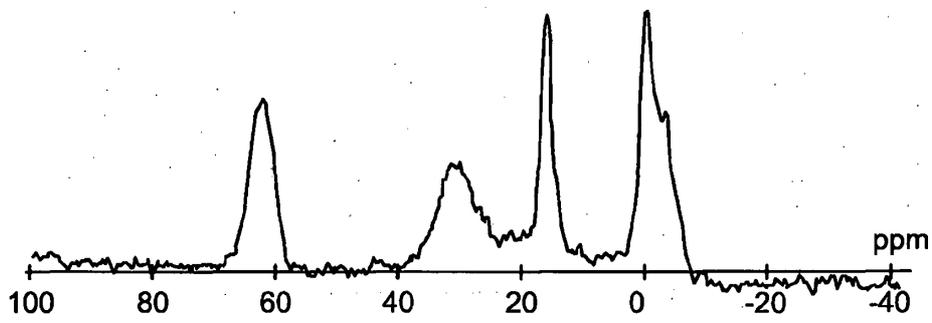


FIG. 2

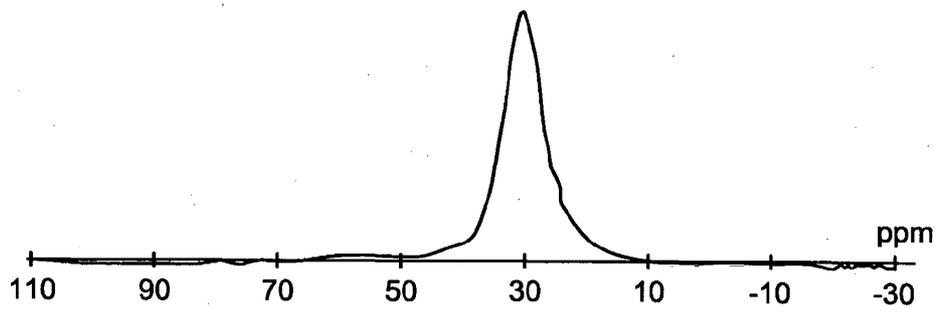


FIG.3

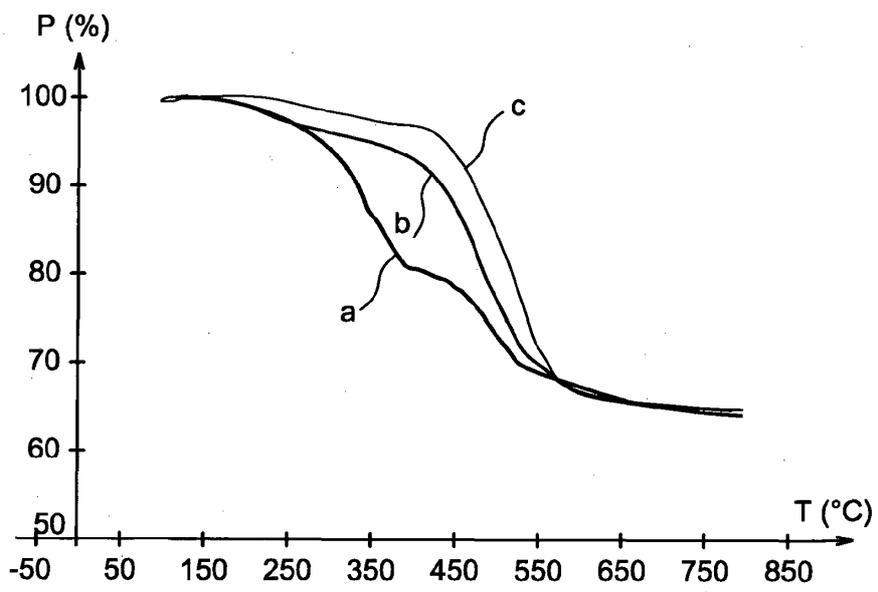


FIG.4