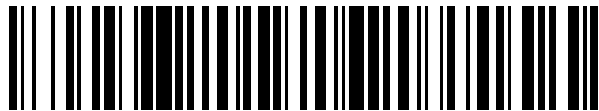


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 182**

21 Número de solicitud: 201431090

51 Int. Cl.:

H01M 2/16 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

21.07.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.01.2016

Fecha de la concesión:

27.10.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

04.11.2016

73 Titular/es:

**JOFEMAR, S.A. (100.0%)
Ctra. Marcilla, Km. 2
31350 Peralta (Navarra) ES**

72 Inventor/es:

GUINDULAIN BUSTO, Félix

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Membrana polimérica para su utilización como separador en baterías de flujo**

57 Resumen:

Membrana polimérica para su utilización como separador en baterías de flujo.

La presente invención se refiere a una membrana polimérica porosa caracterizada porque comprende al menos un 90% en peso de una resina polimérica fluorada; entre un 0,1% en peso y un 2% de un polímero hidrofílico y entre un 2% y un 9,9% en peso de un tensioactivo no iónico.

ES 2 557 182 B1

Membrana polimérica para su utilización como separador en baterías de flujo

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a membranas poliméricas para su uso como separador de baterías. Por tanto, la presente invención se encuadra en el campo técnico de elementos para baterías, en especial baterías de flujo.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10

Hoy en día se comercializan varios separadores porosos, basados sobre todo en poliolefinas y que se están utilizando en baterías de flujo redox y en otros dispositivos de almacenamiento energético. Estos separadores comerciales pueden ser membranas separadoras microporosas extruidas, nanofibras obtenidas por *electrospinning* o membranas de intercambio iónico.

15

El separador ideal para las baterías de flujo Zn-Br debe permitir el transporte de iones de zinc y bromuro pero no el transporte de otras sustancias que se forman durante la reacción. Las membranas de intercambio iónico son las más eficientes en bloquear el transporte de las especies no deseadas, sin embargo son más caras, duran menos y son más difíciles de manejar, además pueden producir problemas con el balance de agua entre ambos electrolitos. La otra alternativa son las membrana microporosas, que tienen la ventaja de ser más baratas y estables al electrolito, sin embargo contribuyen a que se produzcan pérdidas en la eficiencia energética de la batería debido al paso por ella de otras especies como complejos de bromo. Por ello es necesario el desarrollo de separadores microporosos mejorados para este tipo concreto de baterías de flujo redox que permitan un menor transporte de especies no deseadas y mayor conductividad electrolítica para aumentar la eficiencia energética de la celda. Este es el objetivo de la presente invención.

20

25

30

35

Dentro de las membranas de intercambio iónico comentadas anteriormente, las más utilizadas comercialmente para este tipo de baterías son las de Nafion o Speak. Las membranas del estado de la técnica microporosas más conocidas son tres: Celgard (USA), DreamWeaver (USA) y Bolloré (Francia). A continuación se muestran las propiedades de una membrana de cada una de estas empresas, destacando la de Celgard porque es específica para baterías con zinc:

La membrana de Celgard(US6479190) es una membrana de polipropileno recubierta de 25 μm de espesor, con una porosidad del 40% y con un tamaño de poro de 640 nm. Esta membrana es específica para baterías con electrodos de zinc, por ejemplo para baterías de níquel-zinc o de plata-zinc. Se utilizan para baterías de flujo redox Zn-Br pero no aportan todas las propiedades necesarias (capacidad, eficiencia, vida útil), ya que no son específicas para la química del bromo. Por ello es necesario el desarrollo de una membrana concreta para este tipo de baterías secundarias.

La membrana de DreamWeaver (US2012295165) es una membrana de nanofibras y microfibras de 40 μm de espesor, con una porosidad del 60% y con un tamaño de poro de 500 nm. Esta membrana es específica para baterías de ion litio, por ello aunque se pueda utilizar en baterías de flujo redox Zn-Br, no aporta todos los parámetros requeridos.

La membrana de Bolloré (US2013052539) es una membrana de polipropileno y polietileno con un espesor de 30 μm y 65% de porosidad. Esta membrana está desarrollada para utilizar en baterías y capacitadores en general, pero no es específica para baterías redox Zn-Br por lo que tiene sus limitaciones (eficiencia, capacidad, ciclo de vida) para el uso en este tipo de celdas debido principalmente a su alta porosidad.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Las membranas de la presente invención presentan numerosas ventajas respecto a las membranas del estado de la técnica:

- se pueden obtener en un solo paso;
- son hidrofílicas a pesar de que su matriz polimérica es un material hidrofóbico (fluoruro de polivinilideno, PVDF), por tanto evitan la adsorción de solutos que implica una disminución del flujo;
- presentan una distribución de poros estrecha centrada en un tamaño de poro de 500-600 nm. Esto permite el transporte a través de ella de las especies iónicas deseadas e impide el paso del resto de especies.
- tiene menor pérdida de peso con la temperatura y mayor resistencia a altas temperaturas que las membranas del estado de la técnica actuales;
- permite alcanzar una mayor capacidad (Ah) a las baterías de Zn/Br.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una membrana polimérica porosa caracterizada porque comprende:

5 a) al menos un 90% en peso de una resina polimérica fluorada seleccionada de polifluoruro de vinilideno, politetrafluoroetileno, polihexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) y poli(fluoruro de vinilideno-co-tetrafluoroetileno);

10 b) entre un 0,1% en peso y un 2% de un polímero hidrofílico seleccionado de acetato de celulosa, propionato-acetato de celulosa y butirato-acetato de celulosa;

c) entre un 2% y un 9,9 % en peso de un tensioactivo no iónico.

15 Por resina polimérica fluorada se entiende una resina polimérica que comprende átomos de flúor en su estructura.

Por polímero hidrofílico se entiende un polímero que tiene afinidad por el agua.

20 Por acetato de celulosa se entiende el polímero obtenido por la sustitución de los grupos OH de la celulosa por grupos acetato. El diacetato y el triacetato de celulosa son casos particulares de acetatos de celulosa. El diacetato de celulosa tiene un grado de sustitución aproximado de 1,9, es decir, en cada uno de los anillos de la cadena de celulosa queda como mínimo un grupo OH que no ha sido sustituido. El
25 triacetato de celulosa tiene un grado de sustitución aproximado de 2,7, es decir, que la mayoría de los anillos de la cadena de celulosa tienen sus tres OH sustituidos por grupos acetato.

30 Un tensioactivo no iónico es un tensioactivo que no comprende grupos funcionales disociables (ionizables) y por tanto no se disocian en el agua en iones. Se componen de una parte no polar y una parte polar. La parte polar es principalmente una cadena alifática. Los grupos polares suelen ser un grupo alcohol éter. Ejemplos no limitantes de tensioactivos no iónicos son (C₆-C₄₀)alcoholes polialcoxilados, (C₆-C₄₀) glicol éteres, (C₆-C₄₀) alquilfenoles polialcoxilados, (C₆-C₄₀)ácidos grasos polialcoxilados,
35 ésteres de ácidos grasos polialcoxilados, (C₆-C₄₀)alcanolamidas y (C₆-C₄₀)alquilpoliglucósidos.

En una realización del primer aspecto de la presente invención, la membrana polimérica tal y como se ha descrito anteriormente comprende entre un 93% y un 97% en peso de resina polimérica fluorada.

5 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la membrana polimérica tal y como se ha descrito anteriormente comprende entre un 0,5% y un 1,2% en peso de polímero hidrofílico.

10 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la membrana polimérica tal y como se ha descrito anteriormente comprende entre un 3% y un 7% en peso de un tensioactivo no iónico.

15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la resina polimérica fluorada se selecciona de polifluoruro de vinilideno, poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) y poli(fluoruro de vinilideno-co-tetrafluoroetileno), preferiblemente la resina polimérica fluorada es poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno).

20 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el polímero hidrofílico es un acetato de celulosa, preferiblemente el polímero hidrofílico se selecciona de diacetato de celulosa y triacetato de celulosa, preferiblemente el polímero hidrofílico es diacetato de celulosa.

25 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el tensioactivo no iónico es un (C₆-C₄₀) glicol éter, preferiblemente glicol de decaetileno monododecil éter.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, donde el tamaño medio de poro de la membrana está entre 500 nm y 600 nm.

30 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de la membrana polimérica porosa tal y como se ha descrito anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

a) preparación de una disolución en un disolvente orgánico que comprende:

35 i) entre un 4% y un 10% en peso de una resina polimérica fluorada seleccionada de polifluoruro de vinilideno, politetrafluoroetileno,

polihexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) y poli(fluoruro de vinilideno-co-tetrafluoroetileno);

5 ii) entre un 0,05% y 1% en peso de un polímero hidrofílico seleccionado de acetato de celulosa, diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato-acetato de celulosa, butirato-acetato de celulosa;

iii) entre un 1% y un 2,5% en peso de un tensioactivo no iónico; y

10 iv) entre un 4% y un 10% en peso de un oligoetilenglicol seleccionado de trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol y hexaetilenglicol;

b) aplicación de la disolución en película de espesor entre 50 y 100 μm , preferiblemente entre 60 μm y 80 μm

15 c) evaporación del disolvente; y

d) lavado de la membrana obtenida en la etapa (c).

En una realización del segundo aspecto de la presente invención, el disolvente orgánico se selecciona de acetona, metanol, etanol y cualquiera de sus mezclas.

20

En una realización del segundo aspecto de la presente invención, la resina polimérica fluorada se selecciona de polifluoruro de vinilideno, poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) y poli(fluoruro de vinilideno-co-tetrafluoroetileno), preferiblemente la resina polimérica fluorada es poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno).

25

En una realización del segundo aspecto de la presente invención, el polímero hidrofílico es acetato de celulosa, preferiblemente el polímero hidrofílico se selecciona de diacetato de celulosa y triacetato de celulosa, más preferiblemente el polímero hidrofílico es diacetato de celulosa.

30

En una realización del segundo aspecto de la presente invención, el tensioactivo no iónico es un (C₆-C₄₀) glicol éter, preferiblemente glicol de decaetileno monododecil éter.

35

En una realización del segundo aspecto de la presente invención, el oligoetilenglicol es tetraetilenglicol.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de la membrana polimérica tal y como se ha descrito anteriormente como separador en baterías, preferiblemente en baterías de flujo ZnBr.

5 Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a una batería que comprende la membrana polimérica tal y como se ha descrito anteriormente.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o
10 pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

15 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1. Distribución de tamaño de poro de la membrana de la invención (M1) y las membranas de los ejemplos comparativos 2(M2) y 3 (M3). PD: diámetro de poro en nm; DI_{log} : Logaritmo de intrusión diferencial (*Differential Intrusion*) en mL/g.

20

FIG. 2. Micrografía de los poros de la membrana de la invención (M1) y las membranas de los ejemplos comparativos 2 (M2) y 3 (M3).

FIG. 3. Análisis termogravimétrico de la membrana de la invención (M1) y de las
25 membranas de los ejemplos comparativos 2 (M2) y 3 (M3). T: temperatura en °C, PP%: pérdida de peso.

FIG. 4. Capacidad de una batería de flujo ZnBr con la membrana de la invención (M1) y con las membranas de los ejemplos comparativos 2 (M2) y 3 (M3). C (A.h):
30 Capacidad en amperios.hora; n: número de ciclos.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los
35 inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1. Procedimiento de obtención de una membrana polimérica de la invención

En acetona, se preparó una disolución que comprendía:

5

8% en peso de PVDF-HPF

8% en peso de tetraetilenglicol

2% en peso de glicol de decaetileno monododecil éter (Brij L23);

1% en peso de diacetato de celulosa

10

La disolución anterior se depositó en forma de película con un espesor 70 μm mediante la técnica *knife casting*.

Posteriormente se dejó que se evaporara el disolvente, y luego se lavó la membrana obtenida con agua y se secó.

15

La membrana obtenida tiene la siguiente composición:

95% de PVDF-HPF;

20

4% de glicol de decaetileno monododecil éter (Brij L23)

1% de diacetato de celulosa;

y tiene un tamaño medio de poro de 500-600 nm.

25

Ejemplo 2. Ejemplo comparativo. Membrana polimérica del estado del arte de PP y PE

Es una membrana comercial desarrollada por Celgard con las siguientes propiedades:

Membrana	PP recubierta con acetato de celulosa
Espesor	25 μm
Porosidad	40%
Tamaño de poro	640 nm

30

Esta membrana está formada por dos partes:

- 5
1. Una membrana microporosa hidrofóbica recubierta. La base de la membrana es un material polimérico, concretamente una poliolefina (polipropileno, PP o polietileno, PE). El recubrimiento es de acetato de celulosa (0,05 a 0,15 mg/cm²) y surfactante (0,1 a 0,5 mg/cm²) utilizando etil cetona como disolvente. El surfactante es nonilfenol etoxilado (6 moles) y está comercialmente disponible como IGEPAL CO-530
 2. Una membrana microporosa con base polimérica que tiene un tamaño de poro efectivo de menos de 0,045 μm.
- 10

Ejemplo 3. Ejemplo comparativo

15 Siguiendo un procedimiento de obtención parecido al del ejemplo 1, se preparó una disolución en acetona de PVDF-HFP y Pluronic F-127, que es un tensioactivo no iónico, con un peso molecular de aproximadamente 12500 Daltons. Es un copolímero en bloque que consiste en un bloque central hidrofóbico de polipropilenglicol, flanqueado por dos bloques hidrofílicos de polietilenglicol.

También se conoce por Poloxamer 407 o Synperonic PE/F 127.

20 Se obtuvo una membrana polimérica microporosa de espesor 83 μm con la siguiente composición:

- 95% de PVDF-HFP
- 5% Pluronic F-127

Ejemplo 3. Comparativa de las membranas de los ejemplos 1, 2 y 3

Porosimetría

30 Tal y como se puede ver en la figura 1, la membrana de la invención tiene una distribución de tamaño de poro simétrica centrada en el valor 500 nm y con muy poca desviación estándar. La membrana del ejemplo 2 tiene una distribución de tamaño de poro multimodal, con tamaños de poro muy variados. La membrana del ejemplo 3 una distribución de poros ancha entre 400 y 800 nm.

35 En la fig. 2. se pueden observar micrográficas de los poros de las tres membranas. En el caso de la membrana del ejemplo 3, la estructura facial es de aspecto entrecruzado

y con agregados esféricos y en el corte transversal se ve una estructura esponjosa con huecos grandes y rellenos de material poroso. La porosimetría de Hg muestra una distribución de poros ancha centrada en un tamaño de poro de 283 nm.

5 Análisis termogravimétrico

En la fig. 3 se muestra el análisis termogravimétrico de la membrana objeto de esta invención (M1) y de las membranas de los ejemplos comparativos 2(M2) y 3 (M3). Se puede observar que la membrana de la invención tiene menor pérdida de peso con el aumento de la temperatura, por lo que es más resistente térmicamente que las de los ejemplos comparativos.

Comportamiento en batería de flujo ZnBr

15 En la figura 4 se pueden observar los resultados de capacidad en Ah de batería de ZnBr empleando membrana de la invención (M1) y las membranas de los ejemplos comparativos 2 (M2) y 3 (M3). Cada punto de los representados en la figura 5 se corresponde con la media de al menos 3 experimentos realizados.

20 La capacidad de la batería de Zn/Br obtenida con la membrana a patentar es mayor que la capacidad obtenida con las membranas de los ejemplos comparativos para una aplicación similar. Es decir, la batería de Zn/Br con la membrana objeto de la invención es capaz de almacenar mayor cantidad de electricidad manteniendo las mismas dimensiones y condiciones de operación de la batería.

REIVINDICACIONES

1. Membrana polimérica porosa caracterizada porque comprende:

5 a) al menos un 90% en peso de una resina polimérica fluorada seleccionada de polifluoruro de vinilideno, politetrafluoroetileno, polihexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) y poli(fluoruro de vinilideno-co-tetrafluoroetileno);

10 b) entre un 0,1% en peso y un 2% de un polímero hidrofílico seleccionado de acetato de celulosa, propionato-acetato de celulosa y butirato-acetato de celulosa;

c) entre un 2% y un 9,9% en peso de un tensioactivo no iónico.

15

2. Membrana polimérica según la reivindicación anterior que comprende entre un 93% y un 97% en peso de resina polimérica fluorada.

20 3. Membrana polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende entre un 0,5% y un 1,2% en peso de polímero hidrofílico.

4. Membrana polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende entre un 3% y un 7% en peso de un tensioactivo no iónico.

25 5. Membrana polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la resina polimérica fluorada se selecciona de polifluoruro de vinilideno, poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) y poli(fluoruro de vinilideno-co-tetrafluoroetileno), preferiblemente la resina polimérica fluorada es poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno).

30

6. Membrana polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polímero hidrofílico se selecciona de diacetato de celulosa y triacetato de celulosa, preferiblemente el polímero hidrofílico es diacetato de celulosa.

35 7. Membrana polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el tensioactivo no iónico es un (C₆-C₄₀) glicol éter.

8. Membrana polimérica según la reivindicación anterior, donde el tensioactivo no iónico es glicol de decaetileno monododecil éter.

5 9. Membrana polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el tamaño medio de poro está entre 500 nm y 600 nm.

10. Procedimiento de obtención de la membrana polimérica porosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas:

10

a) preparación de una disolución en un disolvente orgánico que comprende:

i) entre un 4% y un 10% en peso de una resina polimérica fluorada seleccionada de polifluoruro de vinilideno, politetrafluoroetileno, polihexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) y poli(fluoruro de vinilideno-co-tetrafluoroetileno);

15

ii) entre un 0,05% y 1% en peso de un polímero hidrofílico seleccionado de diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato-acetato de celulosa, butirato-acetato de celulosa;

20

iii) entre un 1% y un 2,5% en peso de un tensioactivo no iónico; y

iv) entre un 4% y un 10% en peso de un oligoetilenglicol seleccionado de trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol y hexaetilenglicol;

25

b) aplicación de la disolución en película de espesor entre 50 y 100 μm ,

c) evaporación del disolvente; y

d) lavado de la membrana obtenida en la etapa (c).

30

11. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el disolvente orgánico se selecciona de acetona, metanol, etanol y cualquiera de sus mezclas

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 o 11 donde el espesor de la película está entre 60 μm y 80 μm

35

13. Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde la resina polimérica fluorada se selecciona de polifluoruro de vinilideno, poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) y poli(fluoruro de vinilideno-co-tetrafluoroetileno), preferiblemente la resina polimérica fluorada es poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno).
- 5
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, donde el polímero hidrofílico se selecciona de diacetato de celulosa y triacetato de celulosa, preferiblemente el polímero hidrofílico es diacetato de celulosa.
- 10
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, donde el tensioactivo no iónico es un (C₆-C₄₀) glicol éter.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, donde el tensioactivo no iónico es glicol de decaetileno monododecil éter.
- 15
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16 donde el oligoetilenglicol es tetraetilenglicol.
- 20
18. Uso de la membrana polimérica según las reivindicaciones 1 a 9 como separador en baterías, preferiblemente en baterías de flujo ZnBr.
19. Batería que comprende la membrana polimérica según las reivindicaciones 1 a 9.

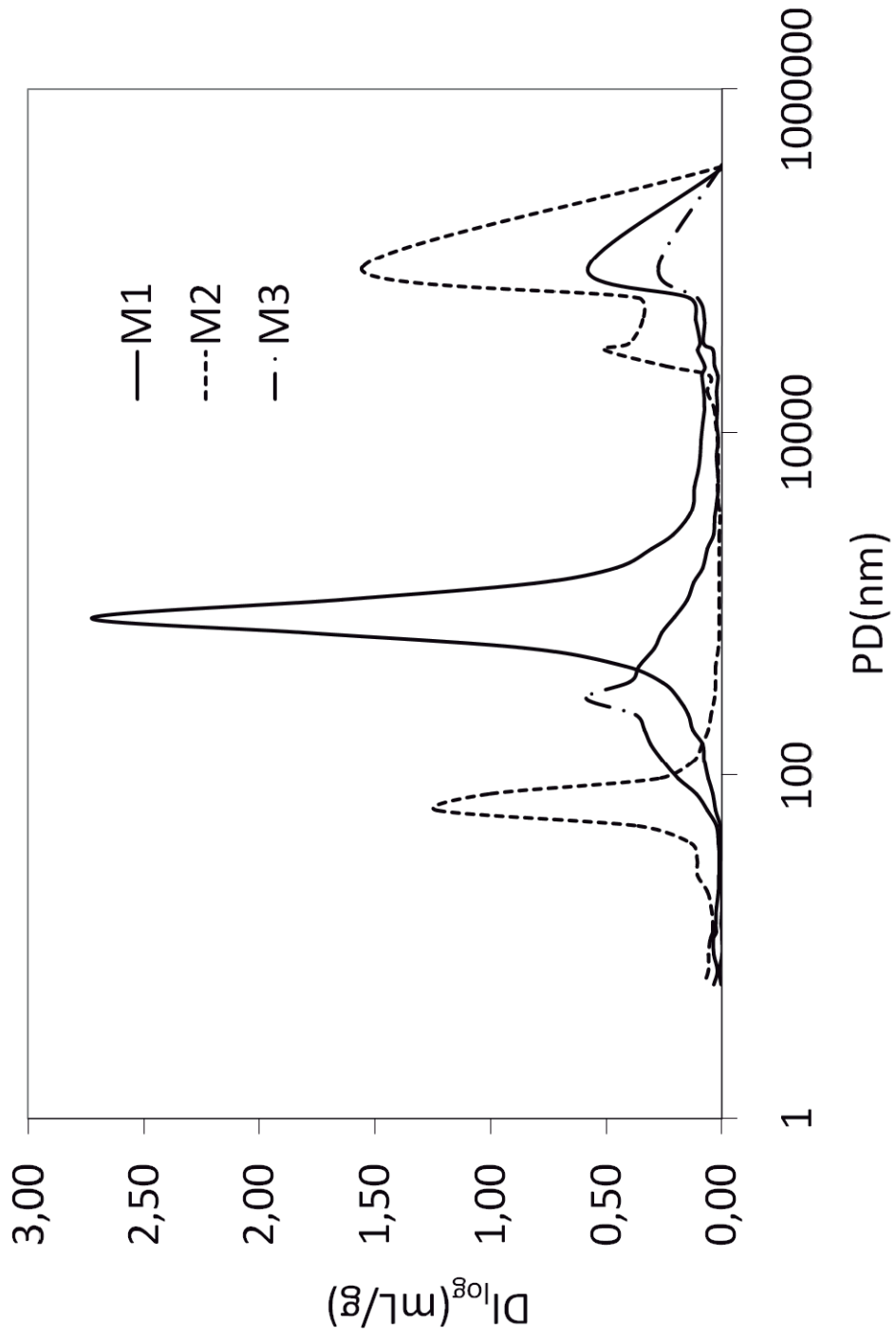


FIG. 1

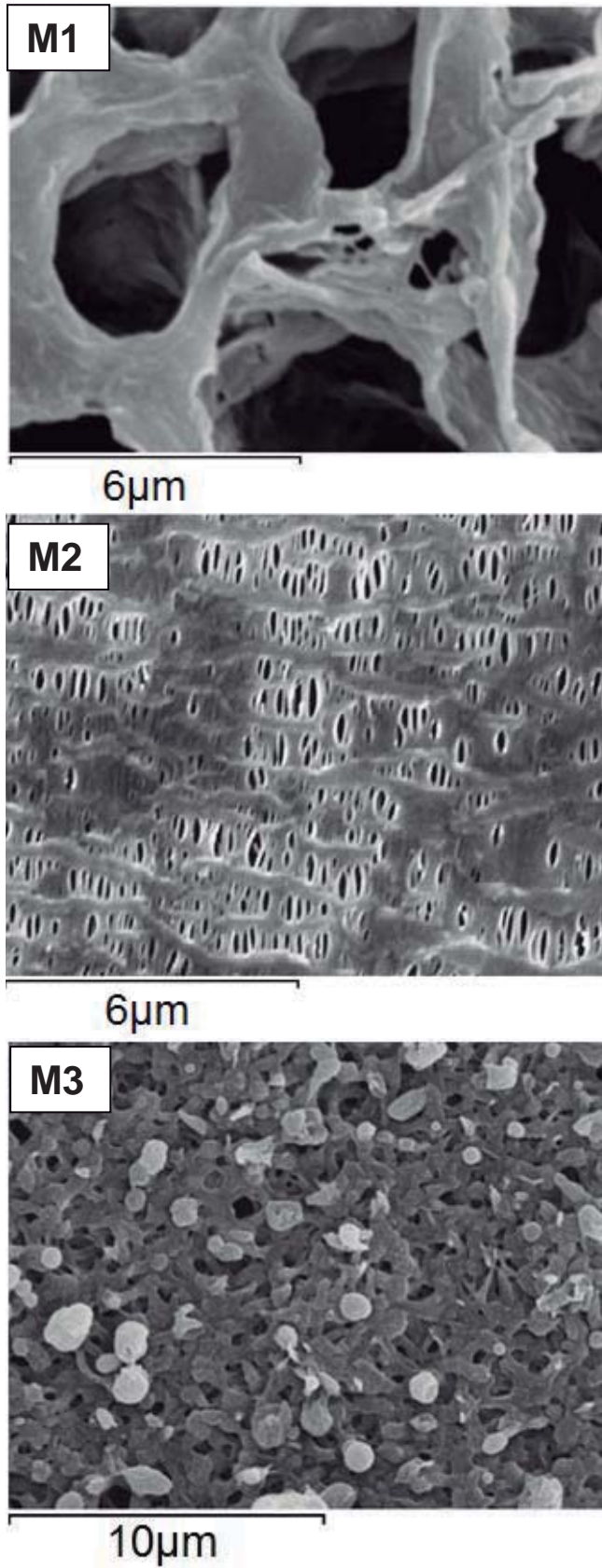


FIG. 2

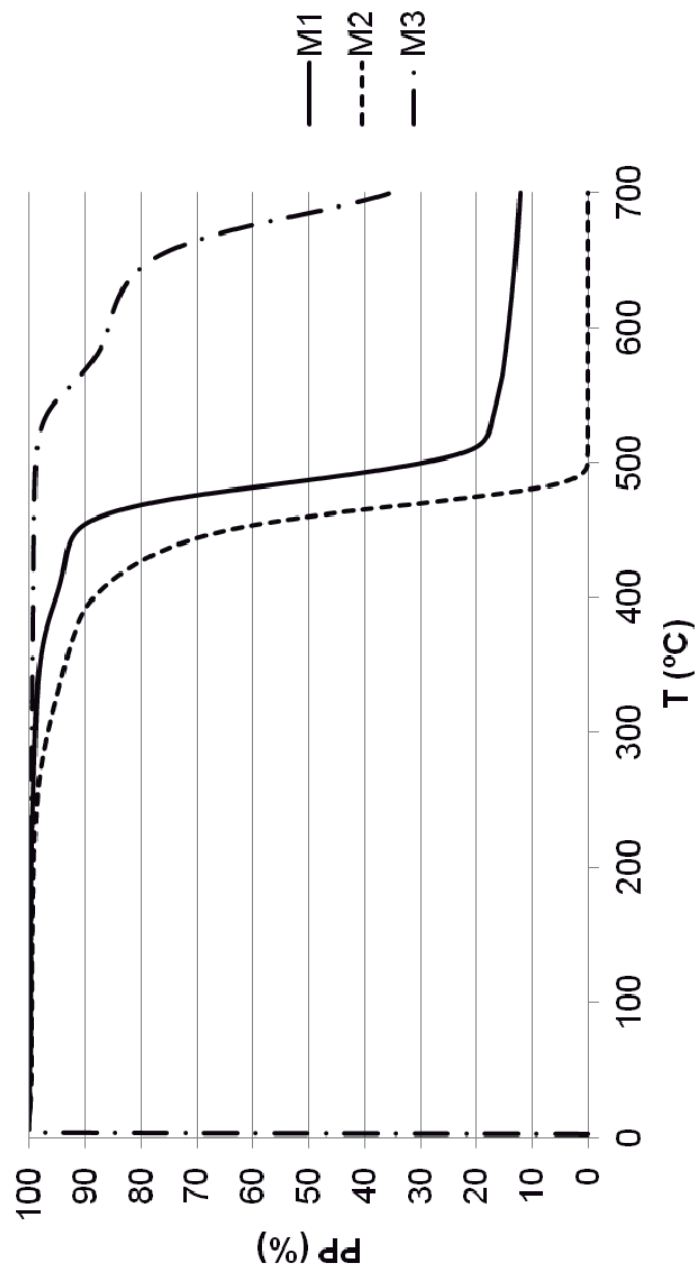


FIG. 3

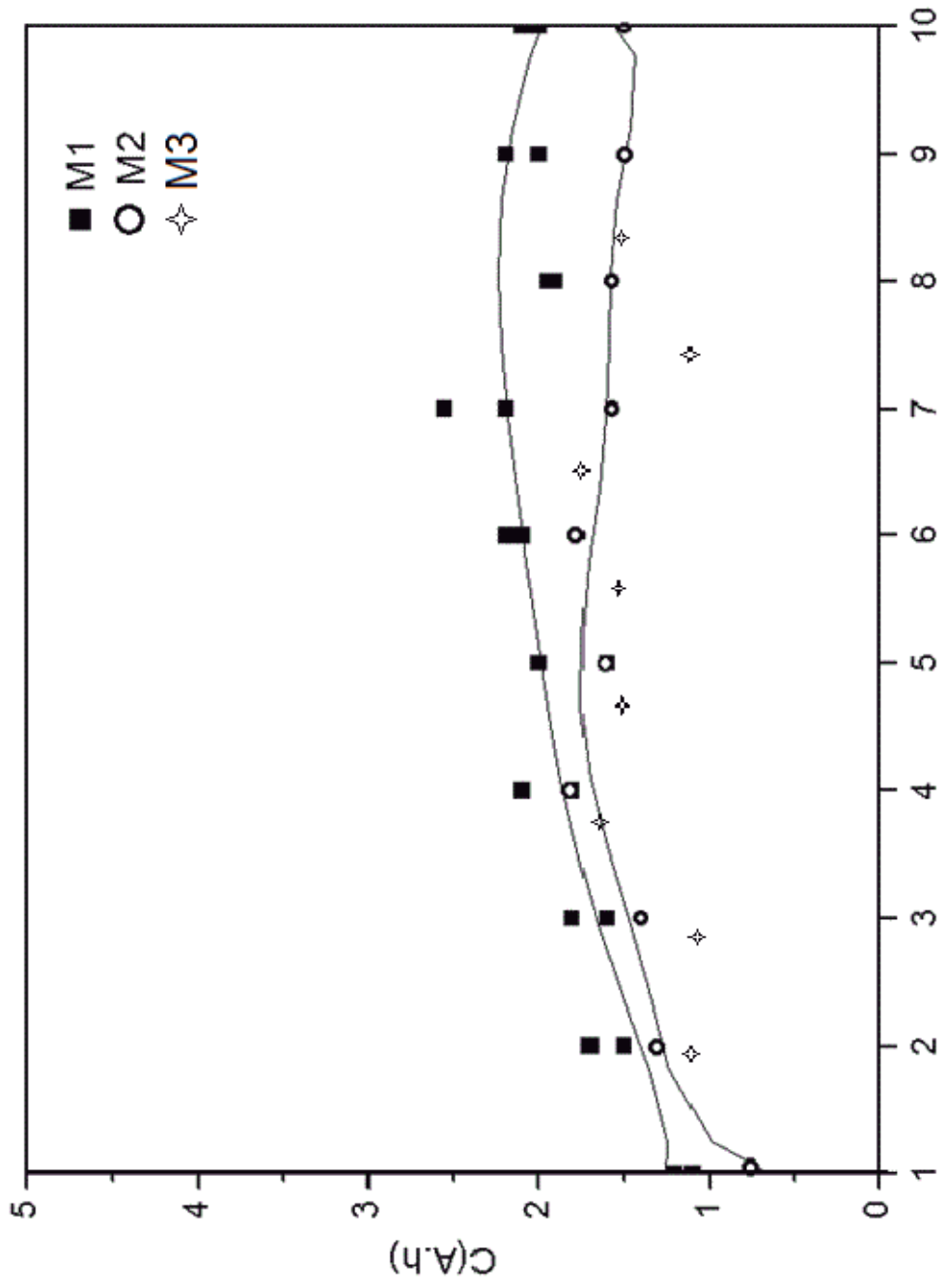


FIG. 4



- ②¹ N.º solicitud: 201431090
 ②² Fecha de presentación de la solicitud: 21.07.2014
 ③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **H01M2/16** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	YVONNE, T. et al. Properties of electrospun PVDF/PMMA/CA membranes lithium based battery separator. Cellulose 08.06.2014, Vol 21, Nº 4, pp. 2811-2818. Ver página 2812, Experimental: Preparación de la membrana.	1-19
A	US 2012141858 A1 (CHUNG LI-HAN et al.) 07.06.2012, ejemplos.	1-19
A	WO 2014021293 A1 (TEIJIN LTD) 06.02.2014, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 11.12.2015]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW201414, Número de acceso 2014-C47486. Ver resumen WPI, párrafos [0089], [0090].	1-19
A	KARABELLI, D. et al. Poly (vinylidene fluoride)-based macroporous separators for supercapacitors. Electrochimica Acta, 2011, Vol. 57, pp. 98-103. Ver experimental, Tabla 1.	1-19

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
16.12.2015

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD texto completo TXP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.12.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-19	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-19	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	YVONNE, T. et al. Properties of electrospun PVDF/PMMA/CA membraneas lithium based battery separator. Cellulose 08.06.2014, Vol 21, Nº 4, pp. 2811-2818.	08.06.2014
D02	US 2012141858 A1 (CHUNG LI-HAN et al.)	07.06.2012
D03	WO 2014021293 A1 (TEIJIN LTD)	06.02.2014
D04	KARABELLI, D. et al. Poly (vinylidene fluoride)-based macroporous separators for supercapacitors. Electrochimica Acta, 2011, Vol. 57, pp. 98-103.	2011

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una membrana polimérica porosa, su procedimiento de obtención y el uso de la misma como separador en baterías de flujo ZnBr así como la batería que la contiene.

El documento D01 divulga una membrana polimérica porosa compuesta por polifluoruro de vinilideno como polímero fluorado y acetato de celulosa como polímero hidrofílico en relaciones 90-5 y 90-10 respectivamente, y su uso como separador en baterías. Para su procedimiento de obtención se disuelven ambos polímeros al 12% en una mezcla de disolventes dimetilacetamida:acetona y esta mezcla se electrohila. Ver página 2812, Experimental: Preparación de la membrana.

El documento D02 divulga un separador de baterías multicapa en el que una de las capas está formada por polifluoruro de vinilideno y celulosa en proporciones entre 90/10 y 40/60 o bien por polifluoruro de vinilideno y polietilenglicol en proporciones 99/1-85/15 (ejemplos).

Los documentos D03 y D04 recogen información sobre separadores de baterías formados a partir de membranas de polímeros fluorados y sus procedimientos de fabricación (D03: resumen WPI, párrafos [0089], [0090]; D04: Experimental, Tabla 1).

Aunque se conocen en el estado de la técnica membranas poliméricas porosas formadas por resinas poliméricas fluoradas y polímeros hidrofílicos (ver D01 y D02), no se ha encontrado divulgadas membranas separadores de baterías que además de estos polímeros incluyan en su composición un tensioactivo no iónico y, en el que éste se encuentre en porcentajes entre el 2 y el 9,9% como así está recogido en la reivindicación 1 de la solicitud, lo que puede influir en las propiedades finales de las membranas obtenidas y en su uso como separador de baterías.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1 a 19 cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva según los artículos 6.1. y 8.1. de la Ley 11/1986 de Patentes.