

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 763**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2015** **PCT/EP2015/000261**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015** **WO15120971**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2015** **E 15705198 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017** **EP 2997613**

54 Título: **Pila de flujo redox para el almacenaje de energía eléctrica y su empleo**

30 Prioridad:

13.02.2014 DE 102014001816

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

06.03.2018

73 Titular/es:

JENABATTERIES GMBH (100.0%)
Botzstrasse 5
07743 Jena, DE

72 Inventor/es:

HAGER, MARTIN;
JANOSCHKA, TOBIAS y
SCHUBERT, ULRICH S.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 657 763 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

Pila de flujo redox para el almacenaje de energía eléctrica y su empleo

5 La invención se refiere a una pila de flujo redox, también llamada batería de flujo redox o batería de inducción magnética en el uso del lenguaje general, para el almacenaje de energía eléctrica. La pila de flujo redox contiene dos cámaras de electrodos, en las que se presentan respectivamente electrolitos líquidos que contienen o están constituidos por compuesto(s) químico(s) redox activo(s) seleccionado(s), y que están en comunicación con acumuladores de líquido. De este modo se forman dos circuitos independientes para los compuestos redox activos disueltos en agua o en el disolvente orgánico, que están separados por una membrana entre las cámaras de polaridad específica. A través de esta membrana se efectúa un intercambio iónico entre ambas cámaras.

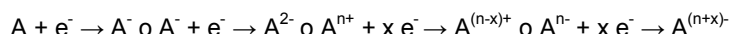
10 En las pilas de flujo redox según la invención, los espacios anódico y catódico están separados entre sí mediante membranas seleccionadas.

El espacio anódico y catódico en el sentido de esta invención se definen como sigue: el espacio catódico contiene los catolitos como electrolito y está limitado por el cátodo y aquella superficie de membrana que está orientada hacia el cátodo. El espacio anódico contiene los anolitos como electrolito y está limitada por el ánodo y aquella superficie de membrana que está orientada hacia el ánodo.

En el cátodo tiene lugar la reducción en la descarga y la oxidación del componente redox activo en la carga. En el ánodo tiene lugar la oxidación en la descarga, y la reducción del componente redox activo en la carga (véase la Figura 2).

Descripciones ejemplares de las reacciones en una pila de flujo redox durante el proceso de carga:

20 Ánodo



En este caso, A es el componente redox activo, y n y x pueden adoptar un número natural ≥ 1 . Los electrones se simbolizan a través de e^- .

Cátodo

25 $K \rightarrow K^+ + e^- \text{ o } K^- \rightarrow K + e^- \text{ o } K^{n+} \rightarrow K^{(n+y)+} + y e^- \text{ o } K^{n-} \rightarrow K^{(n-y)-} + y e^-$

En este caso, K es el componente redox activo, y n e y pueden adoptar un número natural ≥ 1 . Los electrones se simbolizan a través de e^- .

En la descarga de las pilas, las reacciones anteriores se invierten.

30 Las cargas iónicas producidas en la carga o la descarga se compensan mediante contraiones correspondientes. Son posibles contraiones aniones inorgánicos, como iones halogenuro (ion fluoruro, ion cloruro, ion bromuro, ion yoduro), iones hidroxilo o aniones de ácidos inorgánicos (por ejemplo iones fosfato, iones sulfato, iones nitrato, iones hexafluorofosfato, iones tetrafluorborato, iones perclorato, iones clorato, iones hexafluorantimoniato, iones hexafluorarseniato, iones cianuro), o aniones orgánicos, como aniones de ácidos orgánicos (por ejemplo iones acetato, iones formiato, iones trifluoracetato, ion trifluormetanosulfonato, iones pentafluoretanosulfonato, iones nonafluorbutanosulfonato, iones butirato, iones citrato, iones fumarato, iones glutarato, iones lactato, iones malato, iones malonato, iones oxalato, iones piruvato, iones tartrato). Además, como cationes inorgánicos entran en consideración iones metálicos mono- o polivalentes, o cationes orgánicos, como amonio, imidazolio, piridinio, guanidinio, uronio, tiouronio, piperidinio, morfolinio o fosfonio.

40 En las pilas se emplean preferentemente compuestos que contienen iones halogenuro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato o iones tetrafluorborato, así como preferentemente cationes seleccionados a partir del grupo de iones hidrógeno (H^+), cationes metálicos alcalinos o alcalinotérreos (por ejemplo litio, sodio, potasio, magnesio, calcio), así como los cationes amonio substituidos o no substituidos (por ejemplo tetrabutilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio), pudiendo ser los substituyentes en general grupos alquilo.

Las pilas de flujo redox son apropiadas especialmente para aplicaciones de acumuladores estacionarias, por ejemplo como batería tampón para instalaciones eólicas, o bien como reservas de potencia y regulación para la compensación de carga en redes de corriente, pero también como acumuladores de energía móviles, por ejemplo para el funcionamiento de automóviles eléctricos y aparatos electrónicos.

- 5 Las baterías de flujo redox existentes (RFB) – según el estado de la técnica – son acumuladores de energía electroquímicos. Los compuestos necesarios para el ajuste de potencial en los electrodos son especies disueltas, redox activas, que se transforman respectivamente en su otra etapa redox en el proceso de carga, o bien descarga en un reactor electroquímico. A tal efecto, las disoluciones electrolíticas (católito, anólito) se extraen de un tanque y se bombean activamente a los electrodos. Los espacios anódico y catódico están separados en el reactor mediante una membrana selectiva para iones, que muestra una selectividad elevada para protones. Mientras se bombea disolución electrolítica se puede extraer corriente. El proceso de carga es entonces sencillamente la inversión del proceso. De este modo, la cantidad de energía que se puede almacenar en un RFB es directamente proporcional al tamaño del tanque de reserva. Por el contrario, la potencia extraíble es una función del tamaño del reactor electroquímico.
- 10
- 15 Las RFB tienen una técnica de sistema compleja (BoP – Balance of Plant), que corresponde aproximadamente a la de una pila de combustible. Los tamaños constructivos habituales de los reactores aislados se mueven en el intervalo de aproximadamente 2 a 50 kW. Los reactores se pueden combinar modularmente de manera muy sencilla, asimismo el tamaño de tanque se puede adaptar casi a voluntad. En este caso corresponde un significado especial a RFBs que funcionan con compuestos de vanadio como par redox en ambos lados (VRFB). Este sistema se describió por primera vez en 1986 (AU 575247 B), y representa actualmente el estándar técnico.
- 20

- Se investigaron otros pares redox inorgánicos, de bajo peso molecular, entre otros a base de cerio (B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, M. Kumagai: "A study of the Ce(III)/Ce(IV) redox couple for redox flow battery application", *Electrochimica Acta* 47, 2002, 3971-3976), rutenio (M. H. Chakrabarti, E. Pelham, L. Roberts, C. Bae, M. Saleem: "Ruthenium based redox flow battery for solar energy storage", *Energy Conv. Manag.* 52, 2011, 2501-2508], Crom (C-H. Bae, E. P. L. Roberts, R. A. W. Dryfe: "Chromium redox couples for application to redox flow batteries", *Electrochimica Acta* 48, 2002, 279-87), uranio (T. Yamamura, Y. Shiokawa, H. Yamana, H. Moriyama: "Electrochemical investigation of uranium β -diketonates for all-uranium redox flow battery", *Electrochimica Acta* 48, 2002, 43-50), manganeso (F. Xue, Y. Wang, W. Hong Wang, X. Wang: "Investigation on the electrode process of the Mn(II)/Mn(III) couple in redox flow battery", *Electrochimica Acta* 53, 2008, 6636-6642) y hierro (Y. Xu, Y. Wen, J. Cheng, G. Cao, Y. Yang: "A study of iron in aqueous solutions for redox flow battery application", *Electrochimica Acta* 55, 2010, 715-720). Sin embargo, estos sistemas se basan en electrolitos que contienen metal, que son tóxicos, o bien contaminantes.
- 25
- 30

- Los reactores VRFB se encuentran disponibles actualmente en bloques de 1 a 20 kW. Mediante conexión modular se obtienen mayores rendimientos. Cada bloque aislado contiene varias pilas planas, que están conectadas en serie para la consecución de una tensión más elevada. Este modo de construcción denominado bipolar corresponde sensiblemente al modo de construcción de una pila de combustible PEM. Como membrana se utiliza un polímero perfluorado con grupos ácido sulfónico, en la mayor parte de los casos DuPont Nafion® 117. Se describieron otros polímeros, como por ejemplo a base de SPEEK (Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, D. You, C. Sun, Y. Zhang: "Nafion/SPEEK composite: Preparation and characterization of Nafion/SPEEK layered composite membrane and its application in vanadium redox flow battery", *J. Memb. Sci.* 325, 2008, 553-558), PVDF (J. Qiu, J. Zhang, J. Chen, J. Peng, L. Xu, M. Zhai, J. Li, G. Wei: "Amphoteric ion exchange membrane synthesized by radiation-induced graft copolymerization of styrene and dimethylaminoethyl methacrylate into PVDF film for vanadium redox flow battery applications", *J. Memb. Sci.* 334, 2009, 9-15), QPPEK (S. Zhang, C. Yin, D. Xing, D. Yang, X. Jian: "Preparation of chloromethylated/ quaternized poly(phthalazinone ether ketone) anion exchange membrane materials for vanadium redox flow battery applications", *J. Memb. Sci.* 363, 2010, 243-249), poliarileno sulfonado exento de flúor (D. Chen, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng: "Synthesis and properties of novel sulfonated poly(arylene ether sulfone) ionomers for vanadium redox flow battery", *Energy Conv. Manag.* 51, 2010, 2816-2824), o materiales compuestos inorgánicos-orgánicos con SiO₂ (J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, L. Chen: "Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery", *J. Pow. Sour.* 166, 2007, 531-536), pero, en contrapartida con membranas de Nafion, que dejan pasar los protones del electrolito ácido y retienen las sales de vanadio (Hongzhang Zhang, Huamin Zhang, Xianfeng Li, Zhensheng Mai, Jianlu Zhang: "Nanofiltration (NF) membranes: the next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)", *Energy & Environmental Science*, 2011, 4, 1676-1679). Independientemente de esto, también en este caso se considerarían los mismos inconvenientes, como gasto elevado y carga medioambiental elevada en el caso de avería, así como baja durabilidad de la pila.
- 35
- 40
- 45
- 50

- 55 En el actual estado de la técnica, el empleo de membranas conductoras de iones limita la comercialización ulterior, ya que las membranas de Nafion® estándar son caras, contienen flúor, y no son estables mecánicamente; además, éstas se hinchan en gran medida y son propensas a un cortocircuito electroquímico mediante difusión final de iones vanadio.

Hasta el momento apenas se emplearon compuestos redox puramente orgánicos en RFB. De este modo se empleó 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilo de bajo peso molecular (TEMPO) y N-metilftalimida en una RFB con una membrana conductora de electrones (Z. Li, S. Li, S. Q. Liu, K. L. Huang, D. Fang, F. C. Wang, S. Peng: "Electrochemical properties of an all-organic redox flow battery using 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy and N-methyl-phthalimide", *Electrochem. Solid State Lett.* 14, 2011, A171-A173). Además se descarta rubreno debido a los costes elevados y a la muy baja solubilidad, a pesar de buenas propiedades electroquímicas (véase H. Charkrabarthi, R. A. W. Dryfe, E. P. L. Roberts, *Jour. Chem. Soc. Pak.* 2007, 29, 294-300 "Organic Electrolytes for Redox Flow Batteries"). Por lo demás se desarrolló una RFB exenta de metal a base de un derivado de antraquinona de bajo peso molecular (ácido 9,10-antraquinon-2,7-disulfónico – AQDS) y bromo (B. Huskinson, M. P. Marshak, C. Suh, S. Er, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz: "A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery", *Nature* 2013, 505, 195-198). Sin embargo, este sistema debe recurrir también a membranas conductoras de iones convencionales. Además, el electrolito bromo/bromuro de hidrógeno es muy corrosivo.

También las baterías basadas en 2,3,6-trimetilquinoxalina utilizan membranas de Nafion® selectivas para iones (F. R. Brushett, J. T. Vaughney, A. N. Jansen: "An All-Organic Non-aqueous Lithium-Ion Redox Flow Battery", *Adv. Energy Mater.* 2012, 2, 1390-1396).

Las cianoazacarbonas basadas en pirazina (US 8,080,327 B1) se emplearon tanto como anolito como también a modo de catolito, empleándose las membranas conductoras de iones que separan los espacios de electrodos a base de intercambiadores catiónicos e intercambiadores aniónicos. Estas membranas son caras y permeables respectivamente sólo para una determinada clase de iones. Esto se muestra en especial en una estructura de sistema desfavorable, que debe utilizar aún una reserva de electrolito entre el circuito de anolito y catolito. Esto es necesario para la compensación de carga/mezclado de los aniones, que se difunden a través de la membrana de intercambio aniónico, y los cationes, que se difunden a través de la membrana de intercambio catiónico.

Además de los compuestos redox orgánicos, se describen compuestos organometálicos de bajo peso molecular (M.H. Chakrabartia, R.A.W. Dryfe, E.P.L. Roberts: "Evaluation of electrolytes for redox flow battery applications", *Electrochimica Acta*, 52, 2007, 2189-2195). En este caso se emplean ligandos orgánicos, que complejan las sales metálicas inorgánicas. Tales ligandos son, por ejemplo, dipiridilo, terpiridilo, fenantrolina o imidazoles (US 2012/0171541 A1). También para estos sistemas se deben emplear costosas membranas conductoras de iones, como Nafion® o derivados de poliestireno funcionalizados con amina. Lo mismo se considera para baterías de flujo redox a base de complejos de rutenio-bipiridina de bajo peso molecular, que utilizan, por ejemplo, las membranas de intercambio aniónico Neoccepta®. Por el contrario, otras membranas son permeables para este complejo y conducen a un bajo grado de acción de la batería (Y. Matsuda, K. Tanaka, M. Okada, Y. Takasu, M. Morita, T. Matsumura-Inoue: "A rechargeable redox battery utilizing ruthenium complexes with non-aqueous organic electrolyte", *J. Applied Electrochem.* 18, 1988, 909-914).

El documento EP 2 650 947 A1 describe una pila de flujo redox para el almacenaje de energía eléctrica, en el que se emplea una membrana porosa a partir de al menos un material sintético orgánico de peso molecular elevado. Como componentes redox activos se dan a conocer compuestos de vanadio.

Por la anterior solicitud no prepublicada PCT/EP2013/002206, publicada como EP 2 785 442, perteneciente al estado de la técnica según 54(3) EPÜ, son conocidas pilas de flujo redox para el almacenaje de energía eléctrica, que contienen una pila de reacción con dos cámaras de polaridad específica para catolito y anolito, que están comunicadas con un acumulador de líquido y están separadas a través de una membrana para el intercambio iónico, estando cargadas las cámaras respectivamente con componentes redox activos, disueltos o dispersados en un disolvente electrolítico, así como sales conductoras disueltas en el mismo y aditivos posteriores eventuales. Estas pilas de flujo redox están caracterizadas por que como componentes redox activos están previstos compuestos de peso molecular elevado, y como membrana está prevista una membrana de exclusión por tamaños para la separación de los componentes redox activos de peso molecular elevado presentes en forma dispersada.

La invención toma como base la tarea de crear, mediante el empleo de nuevos electrolitos, en especial basados en polímero, con el menor gasto posible, una pila de flujo redox económica y duradera, que sea poco contaminante con sus compuestos redox activos, incluso en el caso de avería eventual.

Esta tarea se soluciona mediante la puesta a disposición de una pila de flujo redox para el almacenaje de energía eléctrica. Ésta contiene una pila de reacción con dos cámaras de electrodos (1, 2) para catolito y anolito, que están comunicadas respectivamente con al menos un acumulador de líquido, que están separados a través de una membrana para el intercambio iónico, y que están equipadas con los electrodos (10, 11), estando cargadas las cámaras (1, 2) respectivamente con componentes redox activos según la reivindicación 1, o conteniendo éstos, que se presentan en substancia, disueltos o dispersados en un disolvente electrolítico, así como, en caso dado, sales conductoras disueltas en el mismo, y eventualmente otros aditivos, siendo la membrana una membrana de exclusión

por tamaños (3) con una selectividad de al menos 400 g/mol, presentando ambos componentes redox activos un peso molecular de al menos 400 g/mol, preferentemente al menos 500 g/mol, de modo especialmente preferente al menos 600 g/mol, de modo muy especialmente preferente de 600-25000 g/mol, y en especial preferentemente de 600-15000 g/mol, y conteniendo una de las unidades estructurales, definidas a continuación, de la fórmula I y de la fórmula II, o de la fórmula I, de la fórmula II y de la fórmula III, o de la fórmula IV, con la condición de que se excluya poli(4,4'-bipiridin-co-poli(etilenglicol)) como componente redox activo en el anolito.

En general, el potencial redox del componente redox activo contenido en el catolito se sitúa en el intervalo de 0,0 V a +3,0 V; preferentemente de 0,3 V a +2,0 V, y el del componente redox activo contenido en el anolito se sitúa en el intervalo de +0,5 V a -3,1 V, preferentemente de +0,3 V a -2,5 V, respectivamente frente al electrodo de hidrógeno estándar.

En la pila de flujo redox según la invención, en ambas cámaras (1, 2) se emplean componentes redox activos seleccionados con un peso molecular de los valores citados anteriormente, que están separados entre sí a través de una membrana de exclusión por tamaño, y que se presentan en las cámaras en substancia, en forma disuelta o en forma emulsionada, o bien dispersada, como nano- o microgel. Los microgeles son típicamente partículas de polímero en la escala de micrómetros reticuladas, que están hinchadas en el disolvente (S. Seiffert: "Functional Microgels Tailored by Droplet-Based Microfluidics", Macromol. Rapid Commun. 2011, 32, 1600-1609).

El electrolito contiene el polímero u oligómero redox activo con un peso molecular M_N de > 400 g/mol. Además se puede emplear un disolvente orgánico y/o agua. Por otra parte, el electrolito puede contener al menos una sal conductora. Se puede prescindir de ésta si el oligómero o polímero redox activo es un polielectrolito. En este caso, los contraiones del polielectrolito adoptan la compensación de carga necesaria. Adicionalmente se pueden emplear también aditivos. Son ejemplos agentes tensioactivos, modificadores de viscosidad, pesticidas, tampones, estabilizadores, catalizadores, aditivos conductores, agentes anticongelantes, estabilizadores de temperatura.

La selección de los componentes redox activos se efectúa de modo que el componente redox activo en el catolito presenta un potencial redox diferente, preferentemente más elevado, más positivo que el componente redox activo en el anolito. En este caso, se debe entender por componente redox activo todos los estados redox pertenecientes a este componente, o bien todas sus estados de reducción/oxidación. El componente redox activo puede adoptar ≥ 2 estados de oxidación y/o reducción. La diferencia de potencial entre las reacciones redox que se desarrollan respectivamente en el anolito y en el catolito de los componentes redox, se sitúa según la invención entre más de 0 V y 4,0 V; preferentemente entre 0,5 y 2,5 V; de modo especialmente preferente entre 0,9 y 1,5 V. En función de los componentes seleccionados en cada caso, un compuesto se puede emplear en un caso como catolito, y en otro caso como anolito, o un compuesto se puede emplear simultáneamente como catolito y como anolito.

El potencial redox del componente redox activo se puede determinar, por ejemplo, por medio de ciclovoltametría. Este procedimiento es conocido por el especialista (véase Allen J. Bard y Larry R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", 2001, 2ª edición, John Wiley & Sons; Richard G. Compton, Craig E. Banks, "Understanding Voltammetry", 2010, 2ª edición, Imperial College Press).

Preferentemente se emplean pilas de flujo redox en las que las cámaras (1, 2) están cargadas respectivamente con componentes redox activos, que se presentan en substancia, o disueltos en agua, o bien en un disolvente orgánico.

Bajo el concepto "membrana de exclusión por tamaños" en el ámbito de esta descripción se debe entender una membrana que presenta al menos las siguientes características.

- separación de espacio anódico y catódico,
- retención de ambos componentes redox activos,
- permeabilidad para las sales conductoras del electrolito, que sirven para la compensación de carga, es decir, para aniones y cationes de la sal conductora, o bien para los soportes de carga contenidos en el electrolito.

Según una forma de realización adicional, la membrana puede ser permeable para moléculas orgánicas de bajo peso molecular.

El principio de retención de la membrana empleada según la invención se basa en el principio de exclusión por tamaños geométrica, es decir, la membrana diferencia entre los componentes redox activos geoméricamente "grandes", y los iones de la sal conductora geoméricamente "pequeños" en base a su tamaño, que se puede describir, por ejemplo, mediante el peso molecular (media numérica), el número de unidades recurrentes, el radio iónico y/o el radio de giro.

En el ámbito de esta descripción, se entiende por selectividad el límite de separación en el que las moléculas ya no pueden pasar eficientemente a través de la membrana. Esto significa que, con un peso molecular de molécula predeterminado, al menos un 90 % de las moléculas son retenidas por la membrana.

- 5 La membrana de exclusión por tamaño propuesta, a modo de ejemplo una membrana semipermeable o una membrana de diálisis, separa estos componentes redox activos de peso molecular elevado en ambas cámaras, preferentemente con una selectividad de al menos 400 g/mol, encontrando empleo como componentes de peso molecular elevado substancias orgánicas, o bien organometálicas, redox activas con un peso molecular de más de 400 g/mol, que presentan correspondientemente un peso molecular de al menos la selectividad de la membrana de exclusión por tamaños.
- 10 Los materiales de la membrana de exclusión por tamaños pueden estar constituidos, según caso de aplicación, por materiales sintéticos, cerámicas, vidrios, metales o tejidos textiles. Son ejemplos de materiales polímeros orgánicos, como celulosa o celulosa modificada, a modo de ejemplo éteres de celulosa o ésteres de celulosa, polietersulfona, polisulfona, fluoruro de polivinilideno, poliésteres, poliuretanos, poliamidas, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, poliestireno, alcohol polivinílico, óxido de polifenileno, poliimidas, politetrafluoretileno y sus derivados,
- 15 o además cerámicas, vidrios o fieltros. También son posibles membranas de exclusión por tamaños constituidas por diversos materiales (composites).

Según la invención, la membrana puede contener las siguientes substancias o los siguientes grupos de substancias ulteriores:

- 20 - materiales inorgánicos, por ejemplo óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de circonio, fosfato de circonio, óxido de titanio, trióxido de wolframio, dióxido de plomo, zeolita (alumosilicatos), o combinaciones de los mismos,
- composites inorgánicos-orgánicos, que contienen al menos uno de los componentes citados anteriormente, por ejemplo para posibilitar membranas flexibles mecánicamente,
- 25 - celulosa, preferentemente modificada, como acetato de celulosa (CA), celulosa regenerada (RC) o nitrocelulosa,
- preferentemente polietersulfona,
- siliconas o compuestos que contienen grupos silicona, como poliamida de silicona PA 6, poliamida de silicona PA 6.6, poliamida de silicona PA 6.10, poliamida de silicona PA 6.12, poliamida de silicona PA 11, poliamida de silicona PA 12, carbonato de silicona, propileno de silicona, sulfona de silicona, o
- 30 - polímeros filmógenos, como nylon, polipiperazinamida (EP-A-451353) o membrana de película delgada que contiene una capa de apoyo de acetato de celulosa y un revestimiento filtrante de poliamida (DE60212637).

Se encuentra un inventario extenso de materiales de membrana posibles y empleables en <http://www.polyquick.de/DE/unternehmen/>.

- 35 Como membrana se pueden aplicar también membranas de ósmosis inversa, de nano- o ultrafiltración, que son ya conocidas, por ejemplo, en la preparación de agua, y que pueden contener componentes orgánicos y/o inorgánicos.

- Como membrana en el sentido de la presente invención se puede emplear además el producto cerámico, mecánicamente flexible, conocido bajo el nombre comercial SEPARION®, que se aplica en baterías de iones de litio (véase <http://nano.evonik.de/sites/nanotechnology/de/technologie/anwendung/separion/pages/default.aspx> http://www.membrane-guide.com/firmenlisten/produkte/membrane-battery-separator_europe.htm).
- 40

Las membranas de exclusión por tamaños y las pilas de flujo redox resultantes de las mismas se pueden emplear en diferentes formas de presentación. Son ejemplos a tal efecto membranas planas, construcciones de filtros de bolsa, módulos arrollados y construcciones en módulos de fibras huecas. Estas formas de realización son conocidas por el especialista. Preferentemente se emplean membranas planas.

- 45 Para una mayor estabilidad, la membrana de exclusión por tamaños empleada según la invención puede estar soportada, por ejemplo, por un material o tejido de material sintético en forma de tamiz o perforado.

El grosor de la membrana de exclusión por tamaños empleada según la invención puede oscilar en amplios intervalos. Los grosores típicos se sitúan en el intervalo entre 1 μm y 5 mm, de modo especialmente preferente entre 10 μm y 200 μm .

Según la invención, el límite de separación de la membrana se selecciona de modo que las sustancias redox activas, que se encuentran en el electrolito de ambos espacios para el electrodo positivo y negativo, se mezclen lo menos posible. El límite de separación de la membrana, que corresponde sensiblemente al diámetro de poro, se sitúa típicamente entre 0,0001 μm y 10,0 μm ; preferentemente entre 0,0005 μm y 0,1 μm . El límite de separación de la membrana se puede ajustar selectivamente con anterioridad, de modo que se consiga la retención de iones o partículas que se encuentren en el electrolito – de tamaño determinado en cada caso-. Por otra parte se posibilita el paso a través de la membrana a aquellas partículas cuya migración a través de la membrana es efectivamente deseable. Por consiguiente, la membrana puede actuar como membrana de exclusión por tamaños, como se describe en el documento PCT/EP2013/002206, así como en la presente solicitud.

Los componentes redox activos empleados según la invención presentan una unidad estructural de la fórmula I y de la fórmula II, o de la fórmula I, de la fórmula II y de la fórmula III, o de la fórmula IV, descrita a continuación, que se pueden presentar en al menos dos diferentes estados de oxidación estables. Los componentes redox activos empleados según la invención presentan un peso molecular de al menos 400 g/mol, de modo que no pueden pasar a través de la membrana de exclusión por tamaños empleada según la invención.

Son ejemplos de componentes redox activos los compuestos según la reivindicación 1 con un peso molecular de al menos 400 g/mol, que presentan como unidad activa los siguientes restos: compuestos que forman radicales nitróxido o radicales 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo, sales de Wurster, quinonas, compuestos que pueden formar radicales galvinoxilo, radicales fenoxilo, radicales triarilmetilo, radicales policlorofenilmetilo, radicales fenalenilo, radicales ciclopentadienilo, radicales iminoxilo, radicales verdazilo, radicales nitronilnitróxido o radicales tiazilo, índigo, disulfuros, tiafulvalenos, tioéteres, tiolanos, tiofenos, viológeno, tetracetopiperazina, quinoxalina, triarilamina, calix[4]areno, sulfuro de antraquinolilo, ftalacina, cinolina, ferroceno, carbazol, poliindol, polipirrol, polianilina, politiofeno, poli-N,N'-dialil-2,3,5,6-tetracetopiperazina, 2,5-di-terc-butil-4-metoxifenoxipropiléster, poli-2-fenil-1,3-ditiolano, poli[metan-tetriltetratiometilen], poli-2,4-ditio-pentanileno, polietilen-1,1,2,2-tetratiol, poli-3,4-etilendioxitiofeno, 5,5-bismetiltio-2,2-bitiofeno, poli-1,2,4,5-tetraquis-propiltiobenceno, poli-5-amino-1,4-dihidrobenzo[d]-1',2'-ditiadien-co-anilina, poli-5,8-dihidro-1H,4H-2,3,6,7-tetratia-antraceno, poliantra[1',9',8'-b,c,d,e][4',10',5'-b',c',d',e']bis-[1,6,6a6a-SIV-tritia]-pentaleno, polienoligosulfuro, poli-1,2-bistiofen-3-ilmetildisulfano, poli-3-tienilmetildisulfuro-co-bencildisulfuro, politetratonaftalina, polinafto[1,8-cd] [1,2]-ditiol, poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, polisulfuro, politiocianógeno, poliazuleno, polifluoreno, polinaftalina, poliantraceno, polifurano, tetratiafulvaleno o polioxifenazina, y sus isómeros y derivados.

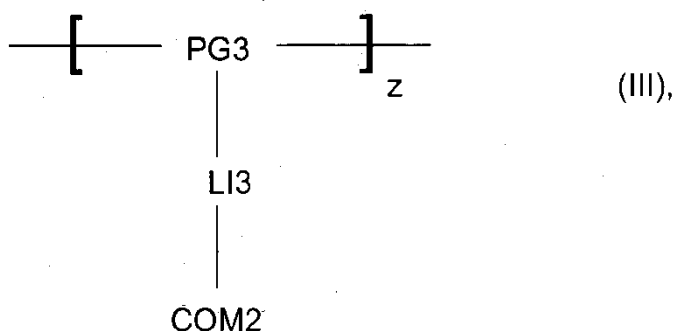
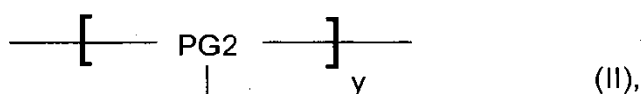
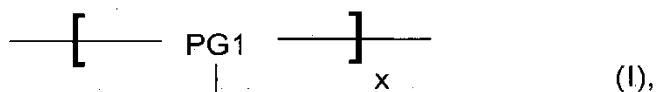
Los componentes redox activos empleados según la invención pueden ser polímeros u oligómeros, entendiéndose por oligómeros compuestos con un peso molecular de 400 a 5000 g/mol (media numérica), y por polímeros compuestos con un peso molecular de más de 5000 g/mol (media numérica).

El peso molecular medio (media numérica) de los componentes redox activos es típicamente al menos 400 g/mol, preferentemente al menos 500 g/mol, de modo especialmente preferente al menos 600 g/mol, y asciende de modo especialmente preferente a 600 hasta 50000 g/mol, más preferentemente a 600 - 25000 g/mol, y de modo aún más preferente a 600 hasta 15000 g/mol.

En una forma de realización preferente se emplean oligómeros, o bien polímeros con un peso molecular medio de 600-800 g/mol y/o con un peso molecular medio de 800-1500 g/mol y/o con un peso molecular medio de 1500-3500 g/mol y/o con un peso molecular medio de 3500-8000 g/mol y/o con un peso molecular medio de 8000-15000 g/mol y/o con un peso molecular medio de 15000-25000 g/mol.

En otra forma de realización preferente, en catolitos y anolitos se emplean oligómeros, o bien polímeros, que presentan respectivamente los mismos intervalos de peso molecular descritos anteriormente, o que proceden de intervalos de peso molecular diferentes a los descritos anteriormente.

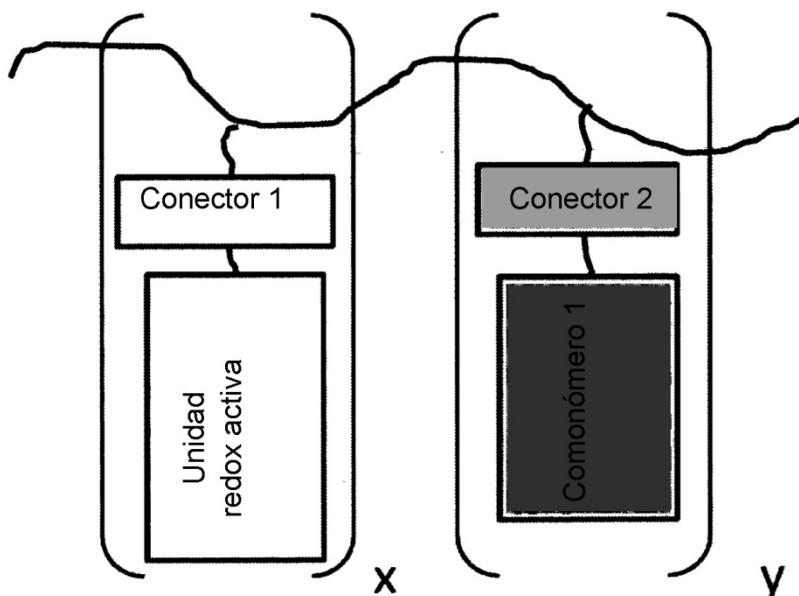
En el caso de un grupo de componentes redox activos empleados en la pila de flujo redox según la invención se trata de oligómeros o polímeros con un peso molecular de al menos 400 g/mol, que contienen al menos una unidad estructural de la fórmula I y de la fórmula II, o de la fórmula I, de la fórmula II y de la fórmula III



donde PG1, PG2 y PG3, independientemente entre sí, representan estructuras de polímeros orgánicos según la reivindicación 1 (en este caso entran en consideración polímeros tanto lineales como ramificados, dendríticos, altamente ramificados y reticulados), RAE1 significa un grupo redox activo monovalente, LI1, LI2 y LI3 significan, independientemente entre sí, enlaces covalentes entre átomos de PG1 y RAE1 o PG2 y COM1 o PG3 y COM2, o grupos puente orgánicos divalentes seleccionados a partir de las estructuras L1 a L26 definidas a continuación, COM1 y COM2, independientemente entre sí, son diferentes restos monovalentes según la reivindicación 1,

x es un número entero de ≥ 1 , en especial al menos 2, y de modo especialmente preferente de 2 a 10000, y es un número entero de ≥ 0 , en especial al menos 1, y de modo especialmente preferente de 1 a 10000, und z es un número entero de ≥ 0 , en especial al menos 1, y de modo especialmente preferente de 1 a 10000.

Los componentes redox activos que contienen las unidades estructurales de las fórmulas I y II, o de las fórmulas I, II y III, forman las siguientes estructuras generales:



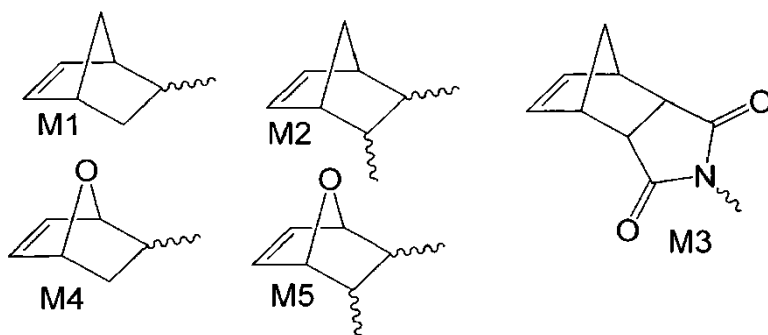
Estos oligómeros o polímeros presentan generalmente al menos un tipo de una unidad redox activa en la cadena lateral, y portan uno o varios tipos de cadenas laterales solubilizadoras, o bien funcionalidades derivadas del comonómero 1, y en caso dado del comonómero 2. En las figuras anteriores se muestran bi- y terpolímeros ejemplares.

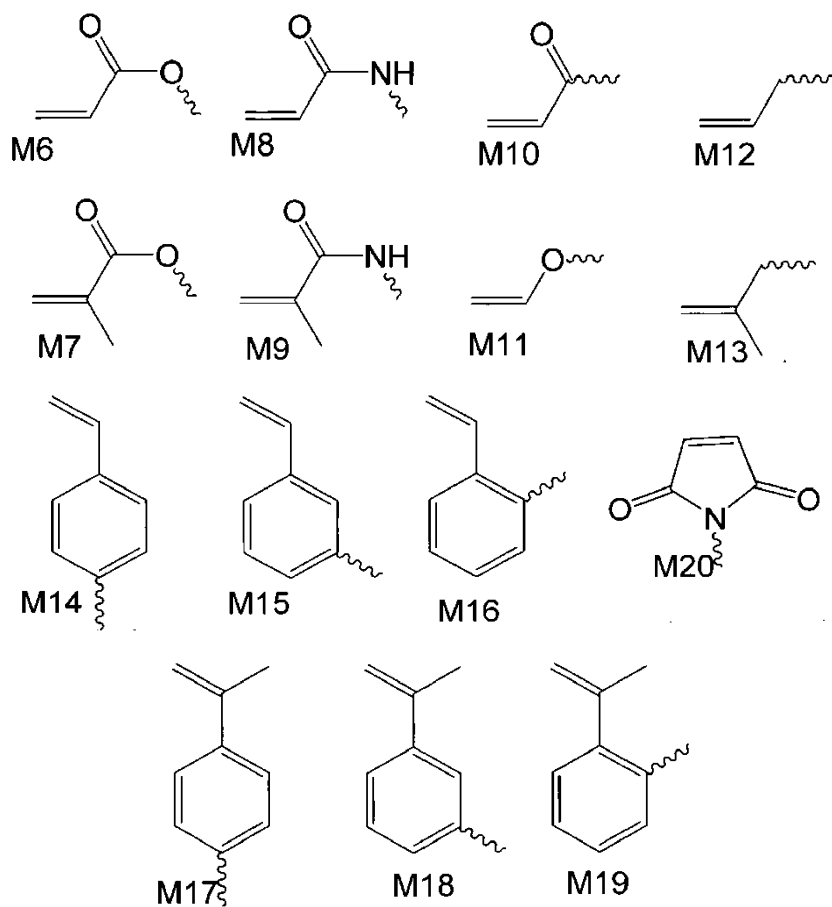
Para la disposición de unidades recurrentes entran en consideración tanto copolímeros estadísticos como también copolímeros en bloques, polímeros estrictamente alternantes, así como copolímeros en gradiente.

Las unidades denominadas PG1, PG2 y PG3 forman el esqueleto polimérico o partes del mismo.

Entre las unidades estructurales preferentes PG1, PG2 y PG3 cuentan aquellas que son derivadas de monómeros para la polimerización por apertura de anillo, de monómeros para la copulación oxidativa, de monómeros para la policondensación, o de monómeros para la polimerización por metátesis con apertura de anillo, para polimerización radicalaria o polimerizaciones iónicas.

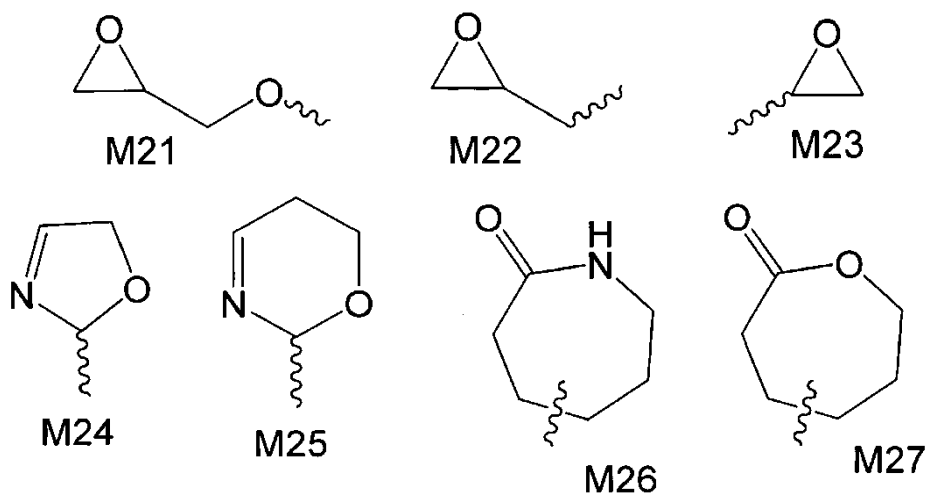
Monómeros para la polimerización por metátesis con apertura de anillo son aquellos de las fórmulas M1 a M5 enumeradas a continuación, para polimerizaciones radicalarias e iónicas M6 a M20:



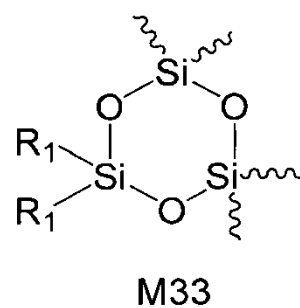
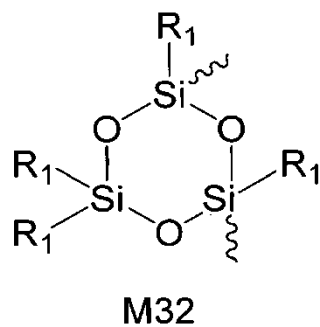
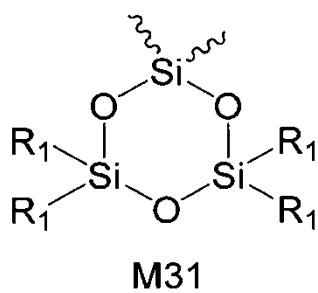
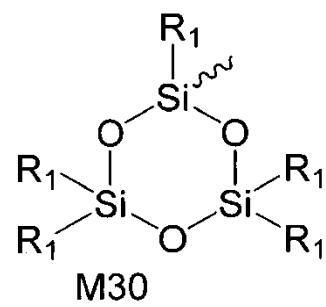
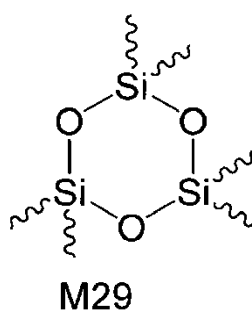
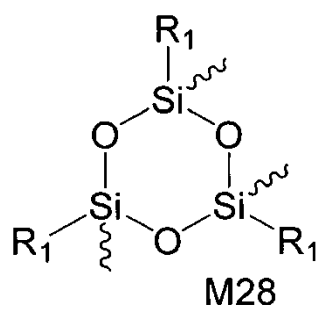


5

Monómeros para la polimerización por apertura de anillo son aquellos de las fórmulas M21 a M33 enumeradas a continuación:

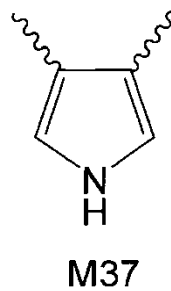
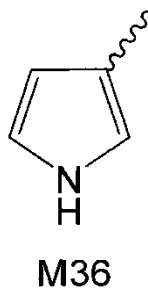
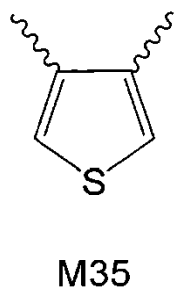
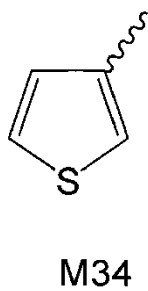


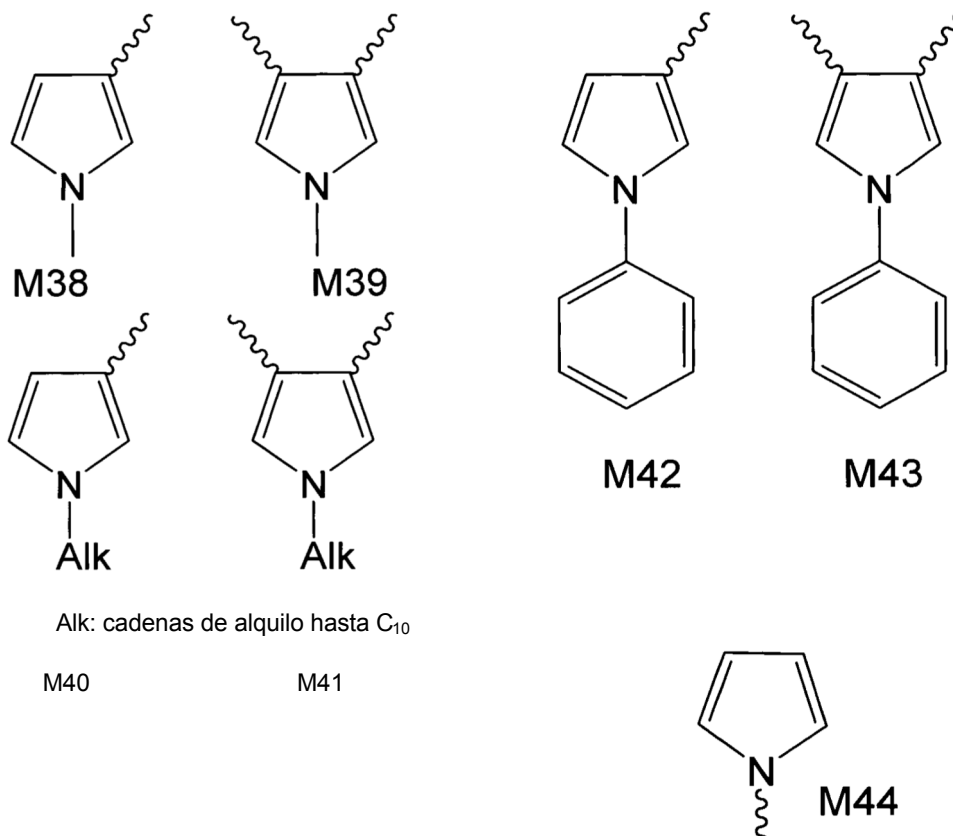
10



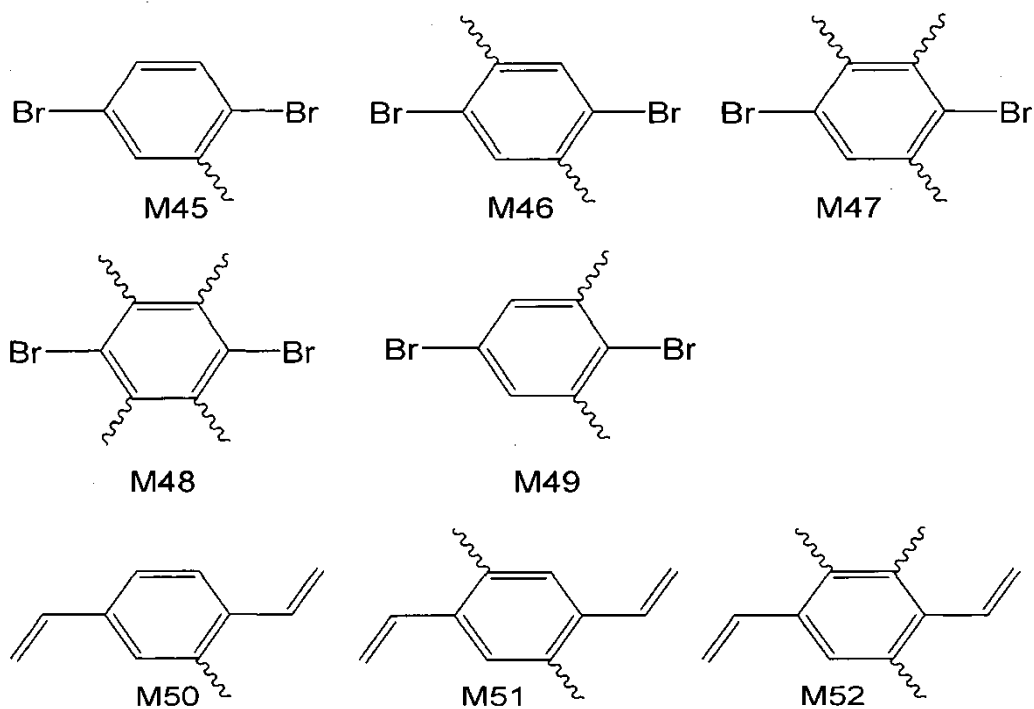
R₁ = metilo, etilo, fenilo

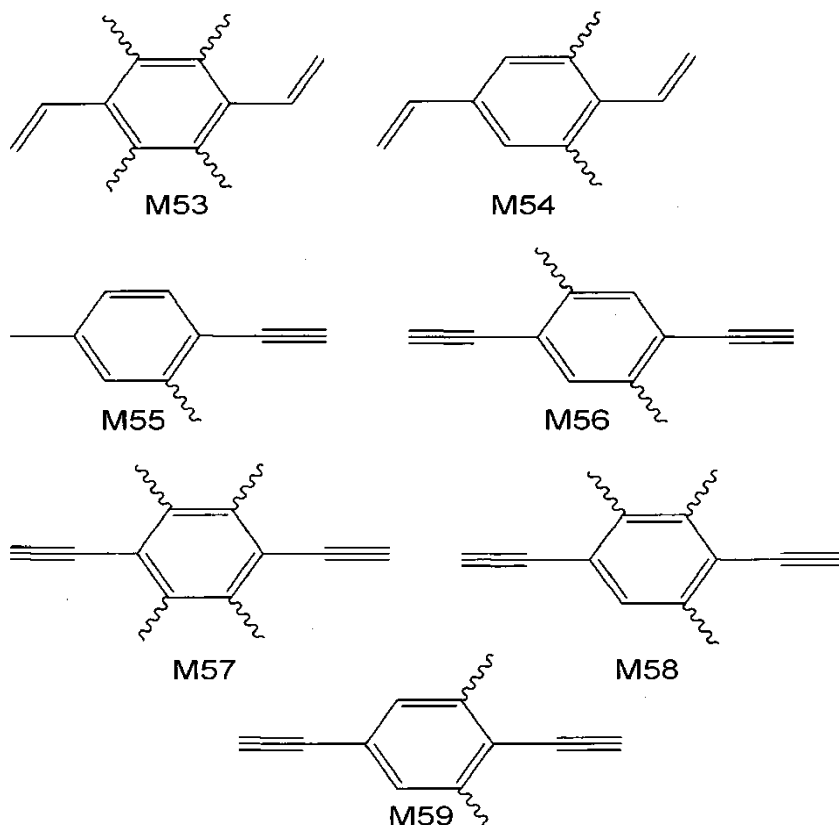
5 Monómeros para la copulación oxidativa son aquellos de las fórmulas M34 a M44 enumeradas a continuación:





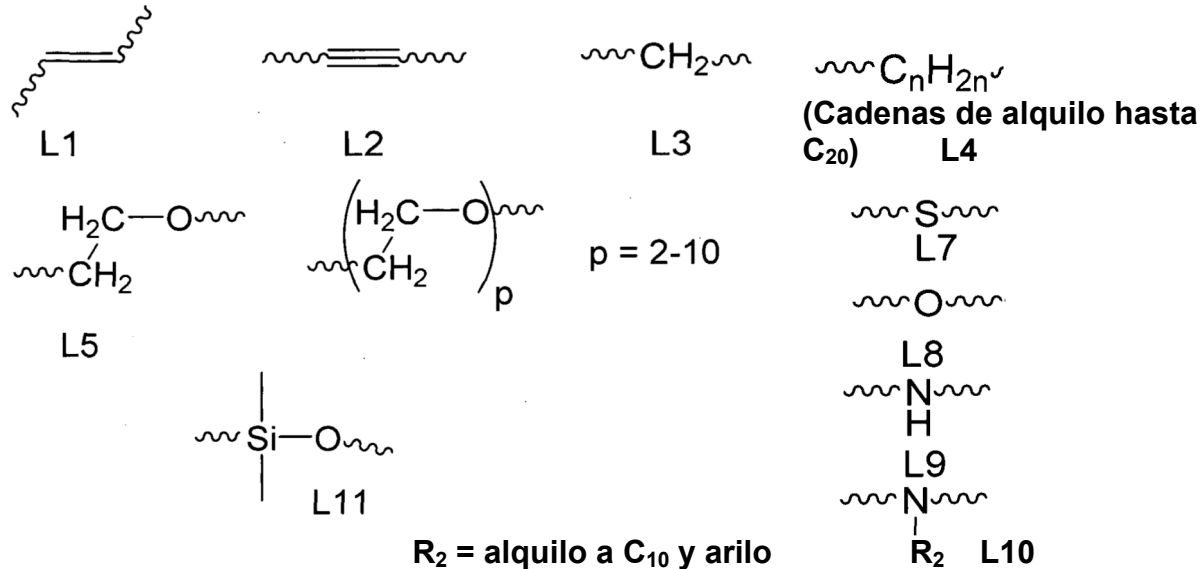
Monómeros para la policondensación son aquellos de las fórmulas M45 a M59 enumeradas a continuación, de las que son muy especialmente preferentes los monómeros M50 a M59:



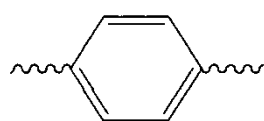


5

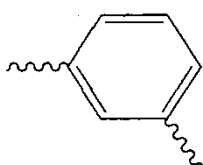
El esqueleto polimérico PG1 está unido a la unidad redox activa RAE1 a través de un conector LI1. En este caso se puede tratar de un enlace covalente entre dos átomos o de un grupo puente orgánico de los grupos L1 a L26 citados a continuación.



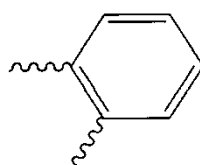
10



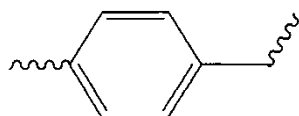
L12



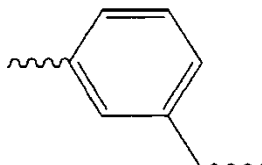
L13



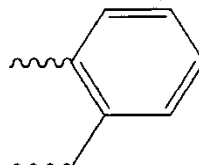
L14



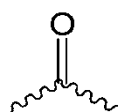
L15



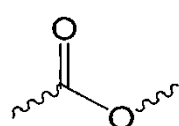
L16



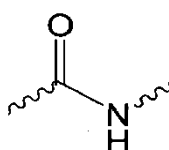
L17



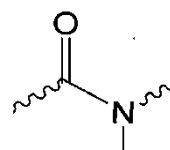
L18



L19

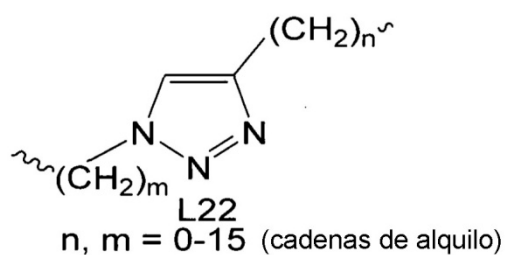


L20

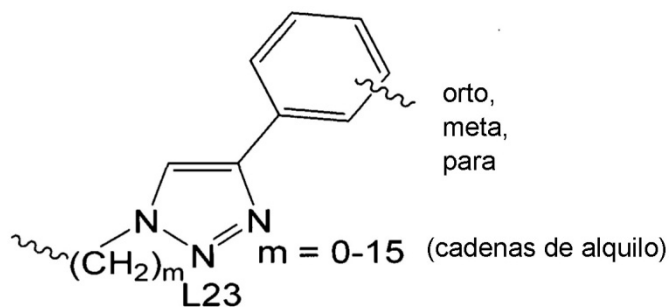


L21

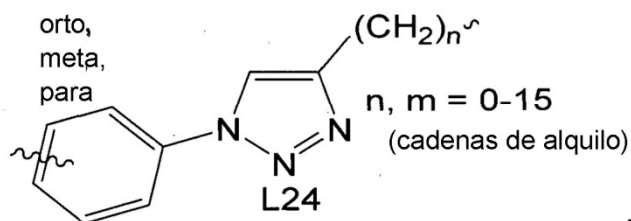
5



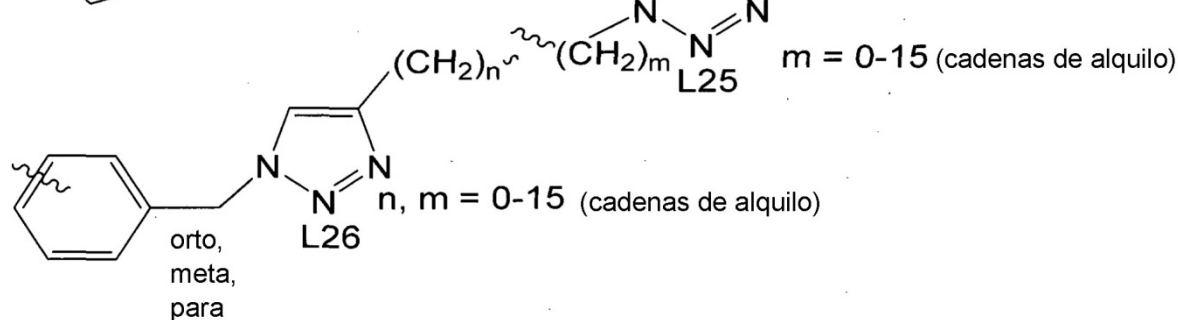
L22



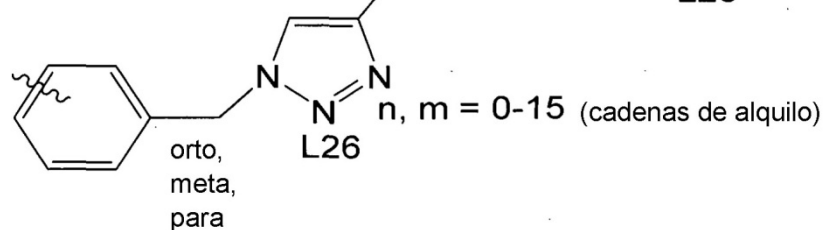
L23



L24



L25



L26

10 Son ejemplos de unidades redox activas RAE1 especialmente preferentes los grupos RE1 a RE6 descritos a continuación:

Los oligómeros o polímeros redox activos empleados preferentemente en la pila de flujo redox de la presente invención contienen unidades estructurales de la fórmula I con las unidades monoméricas indicadas en la siguiente tabla para la producción del esqueleto polimérico RG1 y las unidades conector LI1 y unidad redox activa RAE1.

	Conector LI1																						Unidad redox activa RAE					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	16	17	18	19	20	21	22	a	26	1	2	3	4	5	6
Grupo polimerizable PG 1 derivado de												a																
M1, M2, M4, M5	x	X	x	X	X	x		x			X	x	x	X	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
M3			x	X	X	x						x	x	X	x						x			x	x	x	x	x
M6, M7			x	X	X	x						x	x	X	x						x			x	x	x	x	x
M8, M9			x	X	X	x						x	x	X	x						x			x	x	x	x	x
M10			x	X	X	x						x	x	X	x						x			x	x	x	x	x
M11			x	X	X	x						x	x	X	x						x			x	x	x	x	x
M12, M13			x	X								x	x	X	x						x			x	x	x	x	x
M14 - M19	x	X	x	X	X	x	x	x	x	X	x	x	x	X	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
M20			x	X	X	x						x	x	X	x						x			x	x	x	x	x
M21			x	X	X	x					x	x	x	X	x	x					x			x	x	x	x	x
M22			x	X								x	x	X	x	x					x			x	x	x	x	x
M23			x	X								x	x	X	x	x					x			x	x	x	x	x
M24, M25			x	X								x	x	X	x						x			x	x	x	x	x
M26, M27			x	X																			x	x	x	x	x	x

X	x	x	x	x	x
x	x	x	x	x	x
x	x	x	x	x	x
x	x	x	x	x	x
x	x	x	x	x	x
x	x	x	x	x	x
	x	x	x	x	x
	x	x		x	x
	x	x		x	x
	x	x		x	x
	x	x			
x	x	x	x	x	x
x	x	x	x	x	x
x	x	x	x	x	X
x	x	x	x	x	x
x					
	X	x		x	x
					x
	x	x		x	x
	x	x	x	x	
	X	X	X	X	
X	X	X	X	X	X
x	x	x	x	x	x
				X	
				x	
M28-M33					
M34, M35					
M36-M43					
M44					
M45-M49					
M50-M59					

5 Los oligómeros y polímeros redox activos empleados según la invención contienen, adicionalmente a la unidad estructural de la fórmula I, otras unidades estructurales de la fórmula II, y en caso dado de la fórmula III, con cadenas laterales, o bien funcionalidades solubilizadoras.

Las unidades denominadas PG2 en la fórmula II forman partes del esqueleto polimérico, además de las unidades PG1, que proceden de las unidades de la fórmula I.

Anteriormente, en la descripción de las unidades PG1 se enumeran ejemplos de unidades PG2 preferentes.

Anteriormente, en la descripción del conector LI1 se enumeran ejemplos de conectores LI2 preferentes que se presentan en las unidades estructurales de la fórmula II.

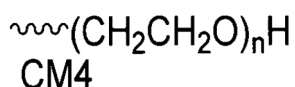
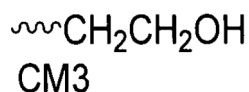
5 Son ejemplos de grupos laterales solubilizadores COM1 especialmente preferentes, que se presentan en las unidades estructurales de la fórmula II, los grupos CM1 a CM9 y CM15 a CM27 citados a continuación.



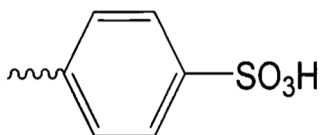
$\sim$ Alquilo

CM2

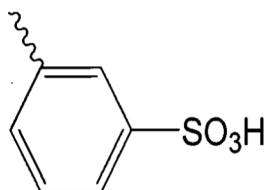
Alquilo hasta C₂₀



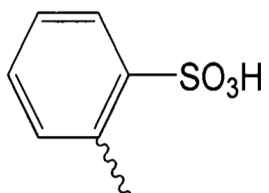
n =
2-20



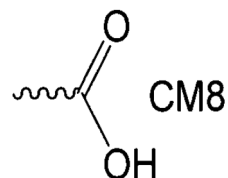
CM5



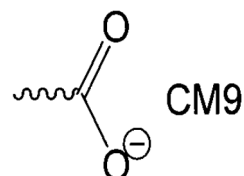
CM6



CM7



CM8



CM9

(Con contraión, como por ejemplo Na⁺, K⁺, sales amónicas, sales alquilamónicas)



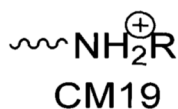
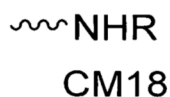
CM15



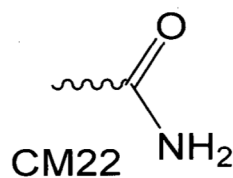
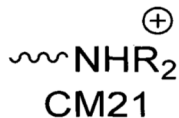
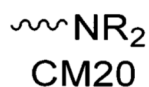
CM16



CM17

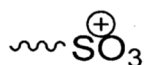


R = alquilo hasta C₂₀

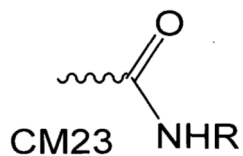




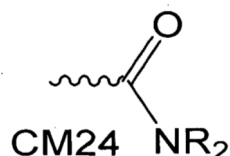
CM25



CM26

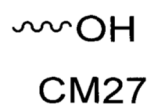


CM23



CM24

(Con contraión, como por ejemplo Na⁺, K⁺, sales amónicas, sales alquilamónicas)



CM27

Los oligómeros o polímeros redox activos empleados de modo muy especialmente preferente en la pila de flujo redox de la presente invención contienen, además de las unidades de la fórmula I citadas anteriormente, las unidades de la fórmula II con las unidades de monómero indicadas en la siguiente tabla (M) para la producción del esqueleto de polímero RG2 y las unidades conector LI2 (L) y unidad de comonómero COM1 (CM).

5 Unidad estructural de la fórmula II: (L0 enlace covalente)

M1, M2, M3, M5	L0, L3, L4	CM1, CM2, CM3, CM4, CM15 a CM17
	L19, L20, L21	CM1, CM2, CM3, CM4, CM15 a CM17
M1, M2, M3, M5	L0	CM8, CM9, CM22 a CM 24
M3	L0, L3 a L6	CM1 a CM4, CM5 a CM7, CM8 a CM9, CM15 a CM24
M3	L12 a L14	CM8 a CM9, CM15 a CM24
M6, M7	L0	CM1 a CM4
M6, M7	L3, L4	CM1 a CM4, CM8 a CM9, CM15 a CM24
M8, M9	L0	CM1 a CM4
M8, M9	L3, L4	CM1 a CM4, CM8 a CM9, CM15 a CM24
M6 a M9	L22 a 26	CM1 a CM4, CM8 a CM9, CM15 a CM27
M10	L0	CM1 a CM4
M10	L3, L4	CM1 a CM4
M11	L3, L4	CM1 a CM4
M12, M13	L0	CM1
M12, M13	L3, L4	CM1 a CM4

ES 2 657 763 T3

M12, M13	L0	CM1
M14, M17	L0	CM1
M14 a M19	L0	CM8 a CM9, CM15 a CM26
M14 a M19	L3	CM15 a CM21, CM27
M14 a M19	L22	CM1 a CM4, CM8 a CM9, CM15 a CM27
M20	L0, L3, L4	CM1, CM2, CM3, CM4
M20	L12 a L14	CM1, CM2, CM8 a CM9, CM15 a CM27
M21	L0	CM1, CM2, CM3, CM4
M21	L12	CM1
M22	L0	CM1 a CM4
M22	L12	CM1
M23	L0	CM1
M23	L12 a L17	CM1 a CM4
M23	L12 a L17	CM15 a CM21
M24, M25	L0	CM2
M24, M25	L12, L15 a L17	CM1, CM2
M26, M27	L0	CM1
M28 a M33	L3	CM1
M28 a M33	L12	CM1
M34	L0	CM1
M34 a M44	L0	CM2
M34 a M44	L0, L3, L4	CM15 a CM21
M44	L0	CM5 a CM7
M45 a M49	L0	CM1

M45 a M49	L0	CM2
M50 a M59	L0	CM2

5 Otros oligómeros o polímeros redox activos empleados de modo muy especialmente preferente en la pila de flujo redox de la presente invención contienen, además de las unidades estructurales de las fórmulas I y II citadas anteriormente, otras unidades estructurales de la fórmula III con cadenas laterales, o bien funcionalidades solubilizadoras.

Las unidades estructurales de la fórmula III están constituidas, como las unidades estructurales de la fórmula II, por el esqueleto polimérico PG3, el conector LI3 y grupos laterales solubilizadores COM2.

Los grupos PG3 de la fórmula III se seleccionan preferentemente a partir de las definiciones de los grupos PG2 de la fórmula II citados anteriormente.

10 Los conectores LI3 de la fórmula III se seleccionan preferentemente a partir de las definiciones de los conectores LI2 de la fórmula II citados anteriormente.

Los grupos laterales solubilizadores COM2 de la fórmula III se seleccionan preferentemente a partir de las definiciones de los grupos laterales solubilizadores COM1 de la fórmula II citados anteriormente.

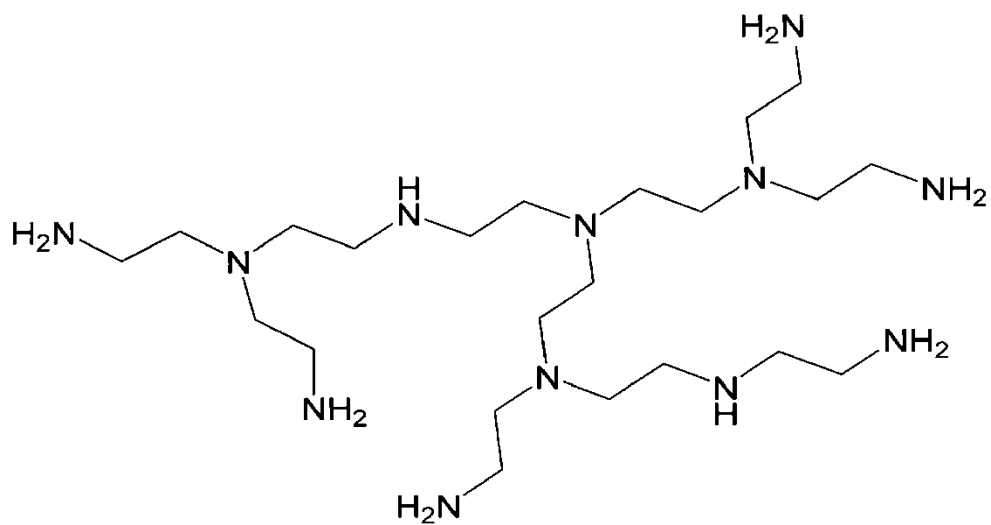
15 Grupos laterales solubilizadores COM1 y COM2 especialmente preferentes se derivan de ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, acrilatos y metacrilatos de oligoetileno, estireno, sulfonato de estireno y sus sales, cloruro (vinilbencil)trimetilamónico y sales comparables, butadieno, isopreno, óxido de etileno, óxido de propileno, vinilmetiléter, viniletiléter, tiofeno, 3-hexiltiofeno, 3,4-etilendioxitiofeno y pirrol.

20 En el caso de un grupo de componentes redox activos empleados en la pila de flujo redox según la invención se trata de oligómeros y polímeros hiperramificados según la reivindicación 1, con un peso molecular de al menos 400 g/mol.

De modo especialmente preferente se emplean oligómeros o polímeros hiperramificados, que contienen unidades redox activas con las estructuras RE1 a RE6 descritas a continuación.

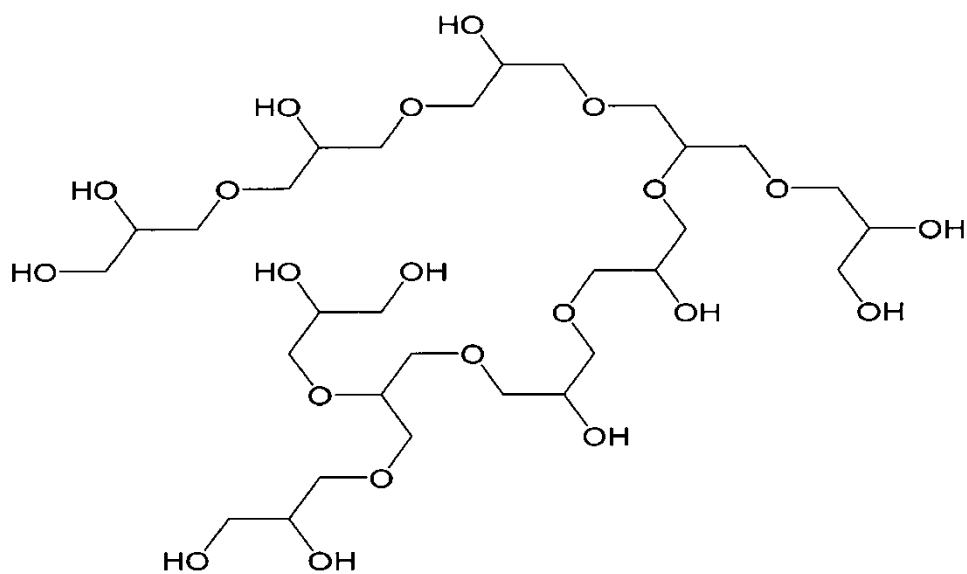
De modo especialmente preferente se emplean oligómeros o polímeros hiperramificados según la reivindicación 1, que contienen conectores con las estructuras L1 a L26 descritas anteriormente.

25 De modo especialmente preferente se emplean oligómeros o polímeros hiperramificados, que contienen esqueletos básicos poliméricos con las siguientes estructuras P1 a P9:

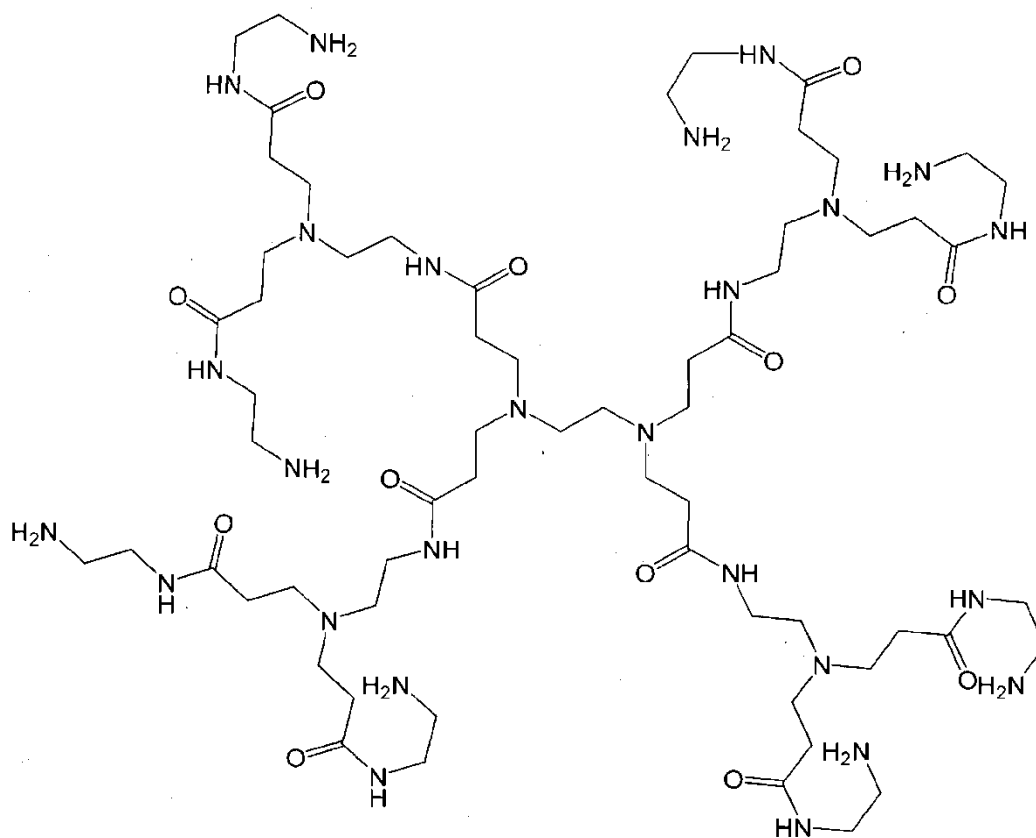


P1: polietilenimina hiperramificada

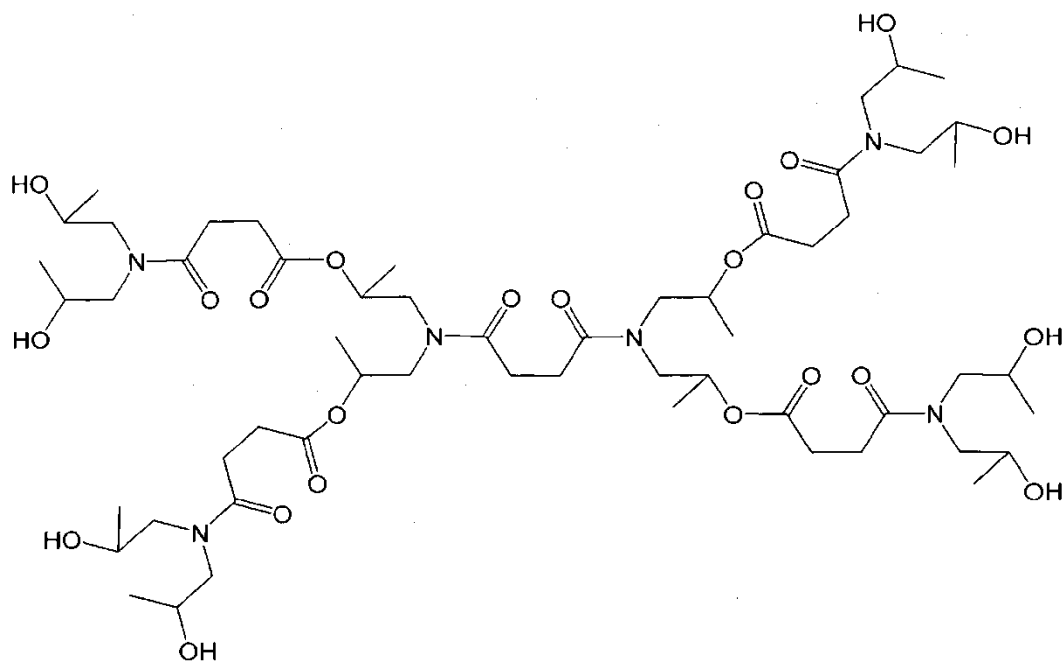
5



P2: poliglicerol hiperramificado

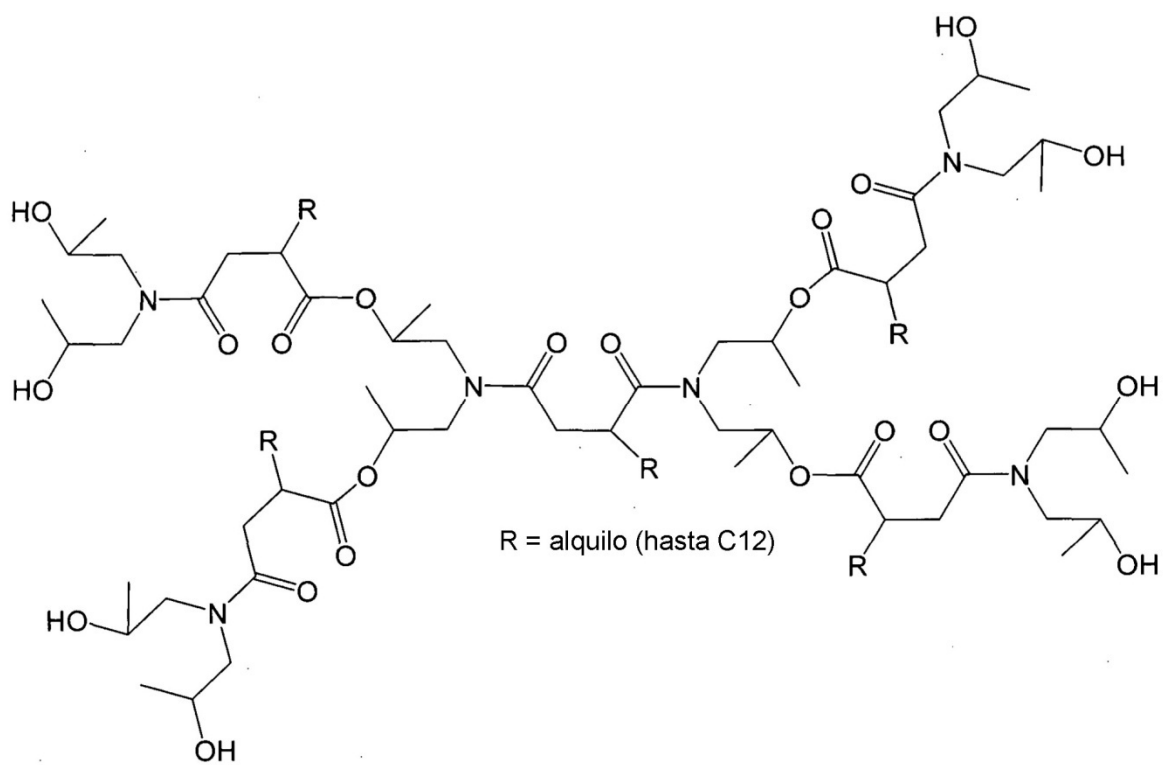


P3: dendrímeros PANAM (poliamidoaminas)

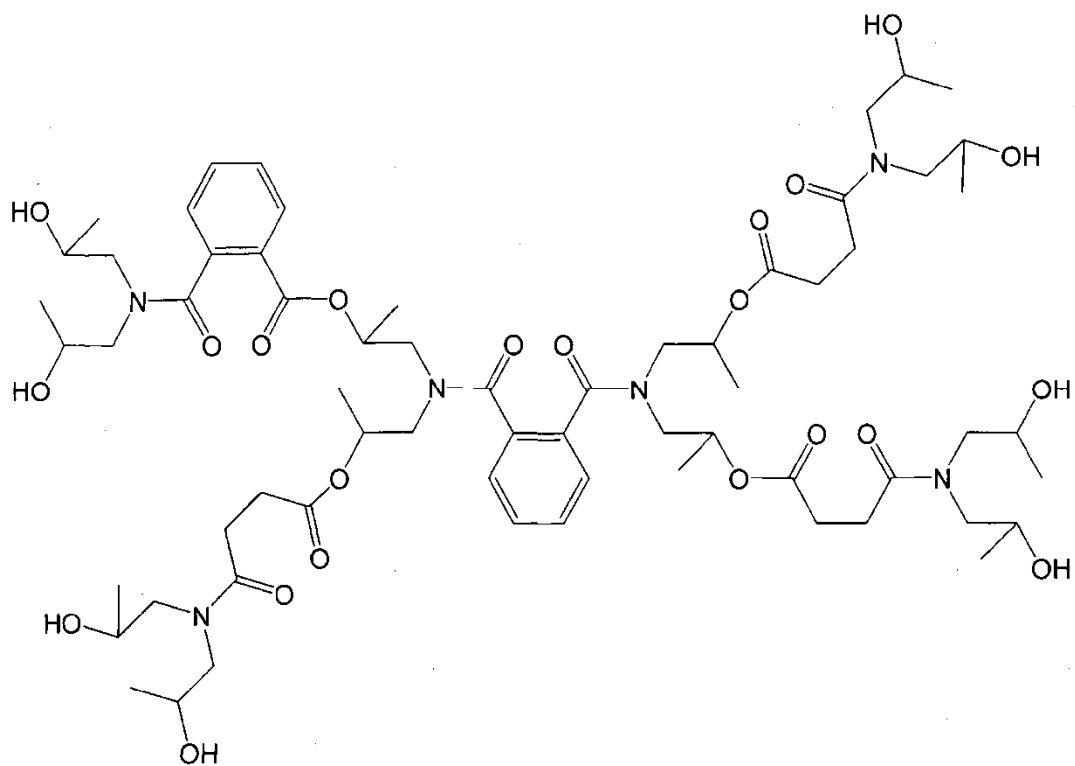


P4

5



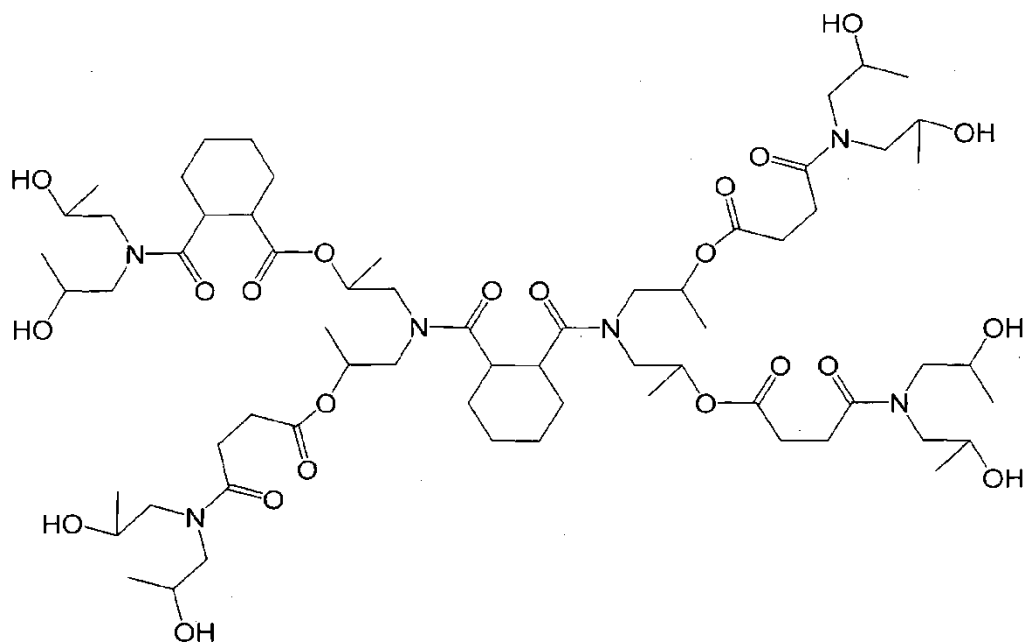
P5



5

P6

(Proporción monomérica de componentes ácidos: ácido ftálico respecto a ácido succínico = de 10:90 a 30:70, de modo especialmente preferente 20:80)

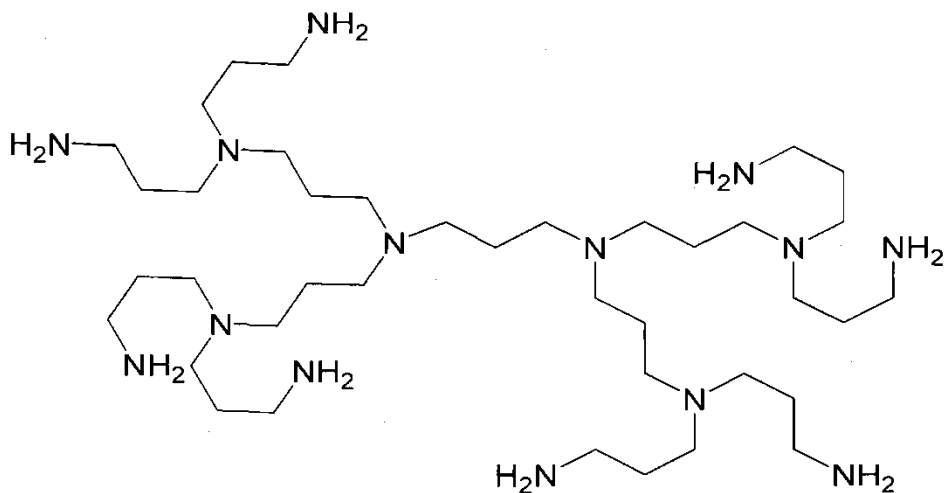


P7

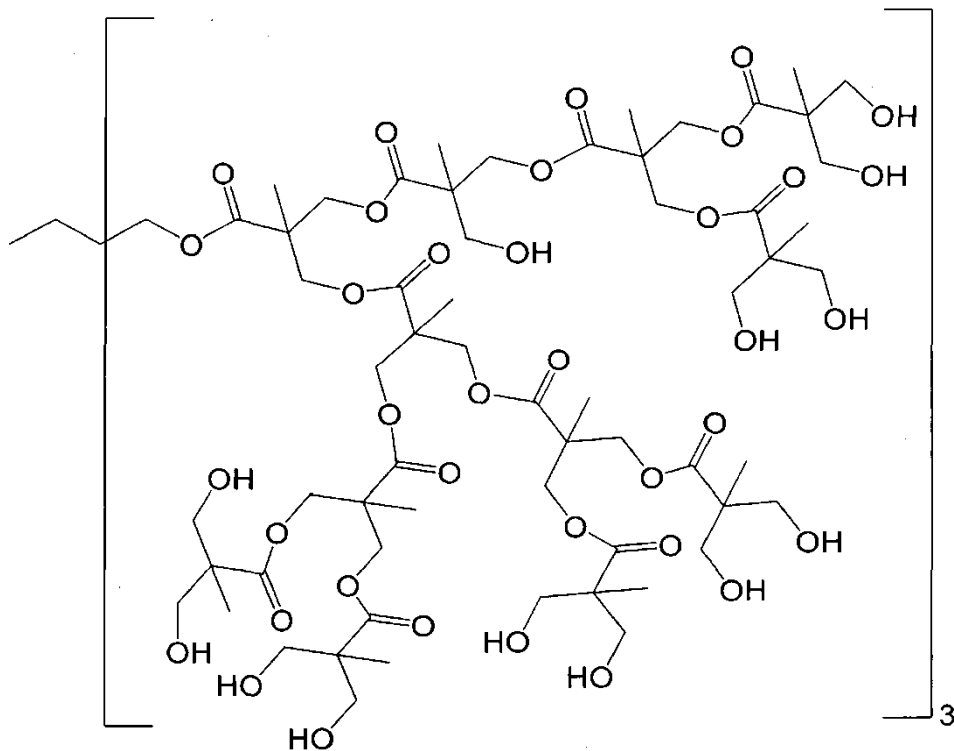
(Proporción monomérica de componentes ácidos: ácido hexahidroftálico respecto a ácido succínico = de 10:90 a 30:70, de modo especialmente preferente 20:80)

P4 a P7 : ejemplos de poliesteramidas (hiperramificada y dendrímica) (por ejemplo Hybrane de DSM)

5



P8: polipropilenimina hiperramificada o dendrímeros de polipropilenimina (por ejemplo Astramol de DSM)

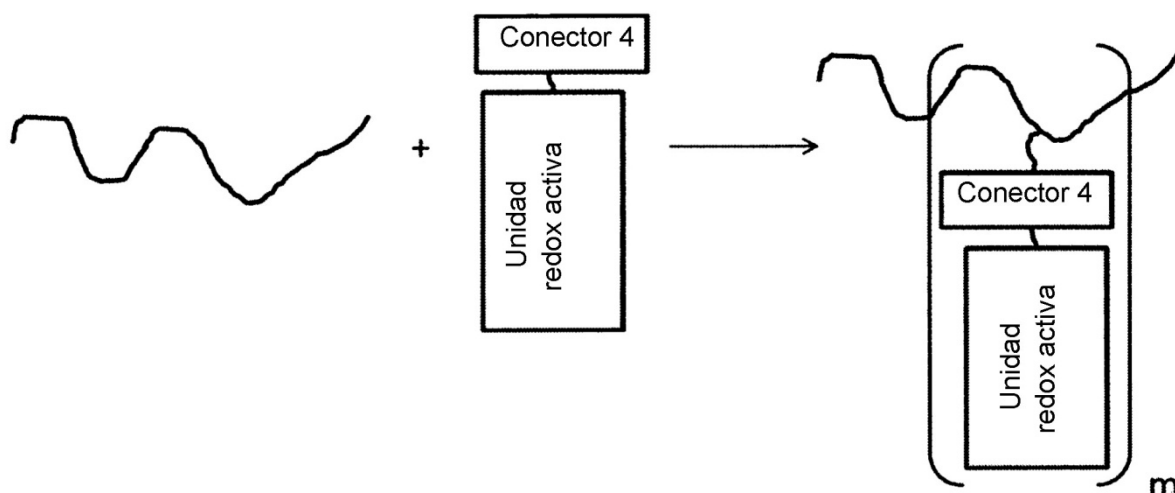


P9: poliésteres hiperramificados (por ejemplo sistemas comerciales de Boltorn)

Los oligómeros o polímeros con actividad redox empleados de modo muy especialmente preferente en la pila de flujo redox de la presente invención contienen las combinaciones de esqueletos básicos poliméricos, conectores y unidades redox activos indicadas en la siguiente tabla.

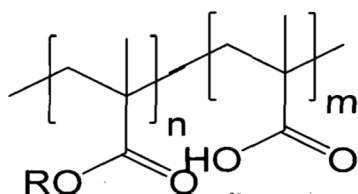
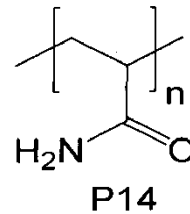
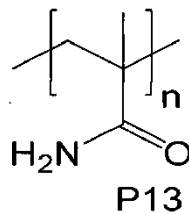
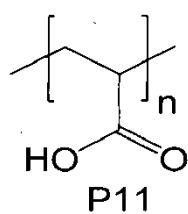
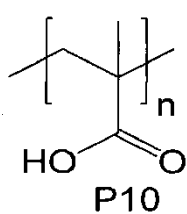
P1	L0, L3, L4, L5, L6, L12 a L20	RE1 a RE6
P2	L0, L3, L4, L5, L6, L12 a L18, L20	RE1 a RE6
P3	L0, L3, L4, L5, L6, L12 a L20	RE1 a RE6
P4 a P7	L0, L3, L4, L5, L6, L12 a L18, L20	RE1 a RE6
P8	L0, L3, L4, L5, L6, L12 a L18, L20	RE1 a RE6
P9	L0, L3, L4, L5, L6, L12 a L18, L20	RE1 a RE6

- 5 En el caso de otro grupo de componentes redox activos empleados en la pila de flujo redox según la invención se trata de oligómeros o polímeros según la reivindicación 1, con un peso molecular de al menos 400 g/mol, que contienen las unidades estructurales de la fórmula I y se han obtenido mediante funcionalización según el siguiente esquema:

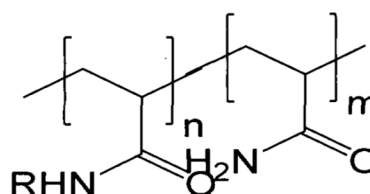


En este caso se hace reaccionar una estructura básica polimérica, con una unidad funcional constituida por conector 4 y unidad redox activa, para dar un oligómero o polímero de cadenas laterales.

Las estructuras básicas poliméricas preferentes presentan las estructuras P10 a P21 alistadas a continuación, ascendiendo la suma de índices $n+m = 1$ en la estructura básica polimérica P12 y P15, y ascendiendo al fracción de unidades estructurales caracterizadas con $-\square_n-$ a un 0 hasta un 100 % en peso, referido a las unidades estructurales caracterizadas con $-\square_n-\square_m-$.

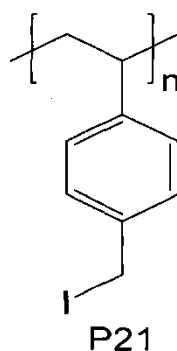
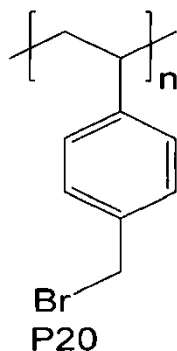
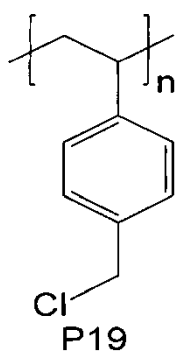
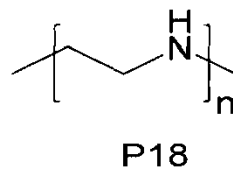
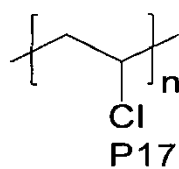
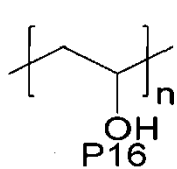


R = alquilo hasta C₂₀

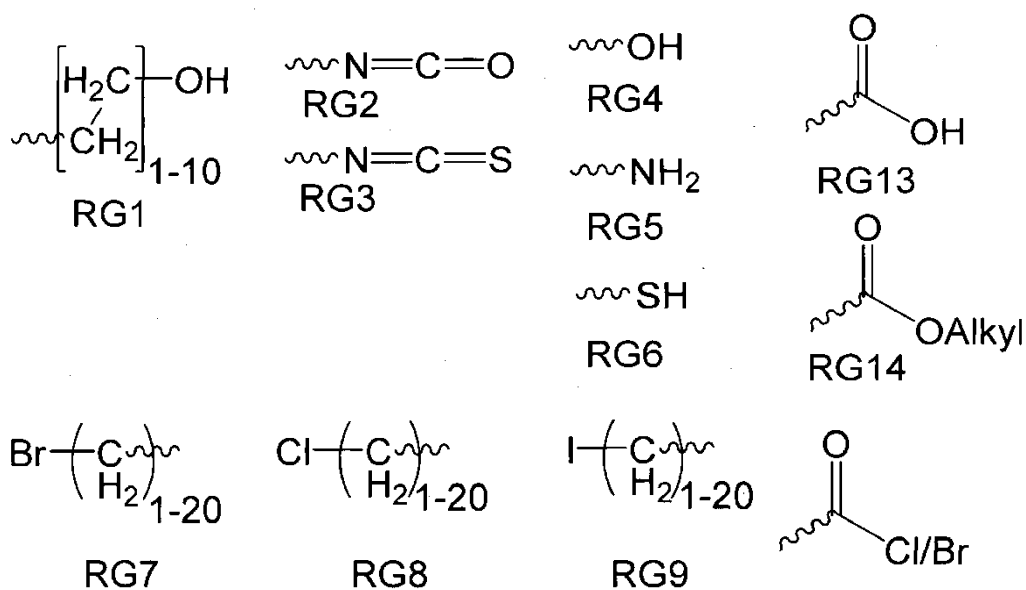


R = alquilo hasta C₂₀

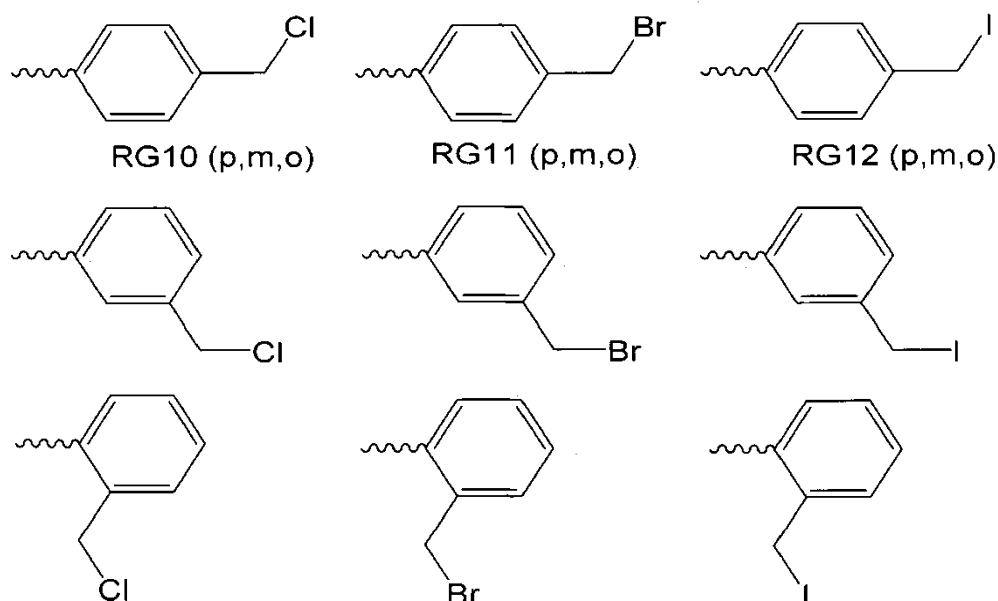
5



10 Los oligómeros o polímeros de cadenas laterales preferentes presentan conectores, que se han generado mediante enlace a través de los grupos conectores reactivos RG1 a RG12 descritos a continuación en las estructuras P12 a P21 descritas anteriormente:



5



10

(para, meta, orto = p, m, o)

Los oligómeros o polímeros de cadenas laterales preferentes presentan las unidades RE1 a RE6 redox activas descritas a continuación, que están unidas mediante enlace covalente con los grupos conectores RG1 a RG12.

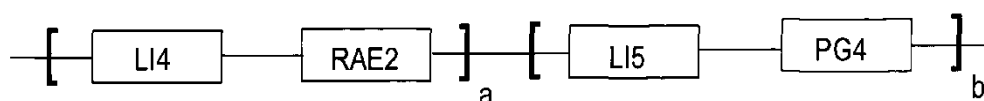
15

Los oligómeros o polímeros redox activos empleados de modo muy especialmente preferente en la pila de flujo redox de la presente invención contienen las combinaciones de estructuras básicas de polímero P indicadas en la siguiente tabla, que se han funcionalizado con grupos conectores reactivos RG.

P10 a P12	RG1, RG4, RG5, RG7 a RG12	RE1 a RE6
P13 a P15	RG7 a RG12	RE1 a RE6

P16	RG2, RG7 a RG15	RE1 a RE6
P17	RG1, RG4, RG5, RG6, RG13	RE1 a RE6
P18	RG2, RG3, RG7 a RG13, RG15	RE1 a RE6
P19 a P20	RG1, RG4 a RG6, RG13	RE1 a RE6

En el caso de un grupo ulterior de componentes redox activos empleados en la pila de flujo redox según la invención se trata de oligómeros o polímeros con un peso molecular de al menos 400 g/mol, y con al menos una unidad estructural de la fórmula IV, en la que las unidades redox activas se encuentran en la cadena principal:



5

(IV),

donde PG4 representa la estructura de un polímero orgánico según la reivindicación 1, RAE2 significa un grupo redox activo divalente, LI4 significa un enlace covalente entre átomos de dos grupos RAE2 o entre átomos de RAE2 y PG4, o es un grupo puente orgánico divalente seleccionado a partir de los restos L1 a L26 definidos anteriormente, LI5 significa un enlace covalente entre átomos de dos grupos PG4 o entre átomos de RAE2 y PG4, o un grupo puente orgánico divalente seleccionado a partir de los restos L1 a L26 definidos anteriormente,

10

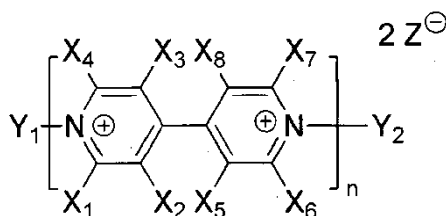
a es un número entero de ≥ 1 , preferentemente hasta 10000, y

b es un número entero de ≥ 0 , preferentemente hasta 10000.

En el caso de los componentes redox activos con la unidad estructural de la fórmula IV se trata típicamente de polímeros con la estructura representada en la Figura 8.

15 Los oligómeros o polímeros con unidades redox activas empleados preferentemente en la cadena principal contienen las unidades redox activas RE1-RE6 descritas a continuación.

Al grupo de la unidad redox activa RE1 pertenecen 4,4'-bipiridinas sustituidas (viológenos) y sus derivados correspondientes a la siguiente estructura.



20

donde los sustituyentes X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇ y X₈, independientemente entre sí, son átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinoilo, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenoilcarbonilo, grupos alquinoilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenoilcarboxilato, grupos alquinoilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos

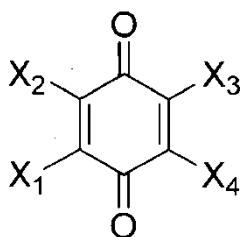
25

ciano y/o grupos nitro, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 y X_8 estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente, los sustituyentes Y_1 e Y_2 pueden unir entre sí varias unidades 4,4'-bipiridina sustituidas, adoptando n valores entre uno y cien mil, preferentemente entre uno y cien, de modo especialmente preferente entre uno y cinco, y los sustituyentes Y_1 e Y_2 , independientemente entre sí, son hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinoilo, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenilcarbonilo, grupos alquiniilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenilcarboxilato, grupos alquiniilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi y/o grupos aralquilo, de modo especialmente preferente grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinoilo, grupos alcoxi, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi y/o grupos aralquilo, y de modo muy especialmente preferente grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo y/o grupos ariloxi, y los aniones Z presentan carga negativa simple o doble y son aniones inorgánicos u orgánicos, que se presentan en un número de $2n$ en el caso de aniones de carga negativa simple, o en un número de n en el caso de aniones de carga negativa doble, y se seleccionan preferentemente a partir del grupo de iones halogenuro, como iones fluoruro, iones cloruro, iones bromuro, iones sulfato, iones nitrato, iones hexafluorofosfato, iones tetrafluorborato, iones perclorato, iones clorato, iones hexafluorantimoniato, iones hexafluorarseniato o iones cianuro, o de aniones de ácidos orgánicos, preferentemente de iones acetato, iones formiato, iones ácido trifluoracético, iones trifluormetanosulfonato, iones pentafluoretanosulfonato, iones nonafluorbutanosulfonato, iones butirato, iones citrato, iones fumarato, iones glutarato, iones lactato, iones malato, iones malonato, iones oxalato, iones piruvato, iones tartrato, y de modo especialmente preferente seleccionados a partir del grupo de iones halogenuro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato e iones tetrafluorborato.

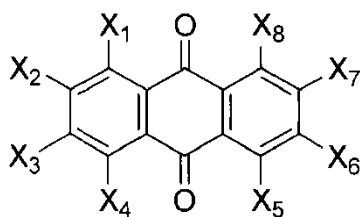
De modo especialmente preferente, los sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 y X_8 , independientemente entre sí, son átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos ciano y/o grupos nitro, y uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 y X_8 , están unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

Unidades RE1 redox activas muy especialmente preferentes son aquellas en las que al menos cinco de los sustituyentes X_1 a X_8 son átomos de hidrógeno, 1-2 de los sustituyentes Y_1 e Y_2 son puntos de enlace, que se unen a los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente, y 0-2 de los sustituyentes X_1 a X_8 son átomos diferentes a hidrógeno, preferentemente átomos de halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos ciano y/o grupos nitro.

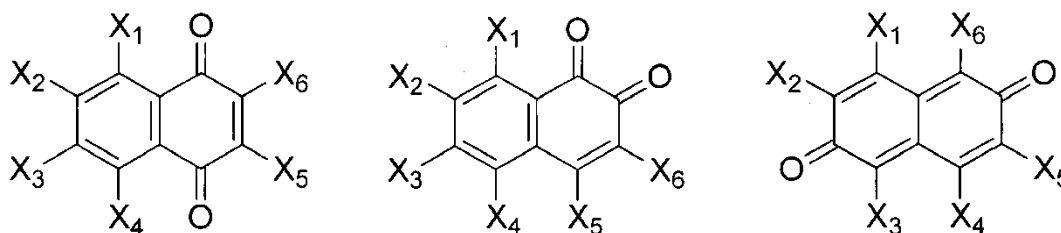
Al grupo de la unidad redox activa RE2 pertenecen compuestos de la clase de compuestos de las quinonas. A éstos pertenecen preferentemente



Benzoquinonas



Antraquinonas o



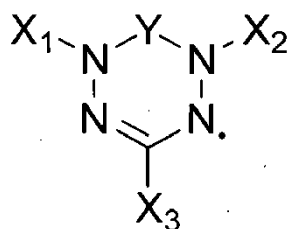
Naftoquinonas,

5 donde los substituyentes X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇ y X₈, independientemente entre sí, significan átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinilo, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenilcarbonilo, grupos alquinilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenilcarboxilato, grupos alquinilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos
10 ciano y/o grupos nitró, de modo especialmente preferente átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos ciano y/o grupos nitró, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇ y X₈ estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

De modo especialmente preferente, los sustituyentes X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇ y X₈, independientemente entre sí, son átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos ciano y/o grupos nitro, y uno o dos de los puntos de enlace X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇ y X₈ están unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

Unidades redox activas RE2 muy especialmente preferentes son aquellas en las que al menos dos de los sustituyentes X₁ a X₈ son átomos de hidrógeno, 1-2 de los sustituyentes son puntos de enlace, que se unen a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente, y 0-2 de los sustituyentes X₁ a X₈ son átomos diferentes a hidrógeno, preferentemente átomos de halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos ciano y/o grupos nitró.

Al grupo de la unidad redox activa RE3 pertenecen compuestos de la clase de compuestos de radicales verdazilo y sus derivados correspondientes a la siguiente estructura:



donde Y significa C=O, C=S o CH₂,

los sustituyentes X_1 , X_2 y X_3 , independientemente entre sí, significan átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinilo, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquencilcarbonilo, grupos alquiniilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alqueniilcarboxilato, grupos alquiniilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano y/o grupos nitro, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 y X_3 estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

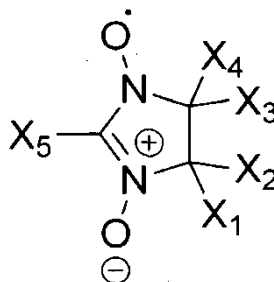
De modo especialmente preferente, los substituyentes X_1 , X_2 y X_3 , independientemente entre sí, son átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos arilo, grupos heteroarilo y/o grupos cicloalquilo, y uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 y X_3 están unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

Unidades redox activas RE3 muy especialmente preferentes son aquellas en las que 0-2 de los sustituyentes X₁ a X₃ son grupos alquilo o grupos arilo, 1-2 de los sustituyentes son puntos de enlace, que se unen a uno de los

conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente, y 0-2 de los sustituyentes X_1 a X_3 son átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos arilo, grupos heteroarilo y/o grupos cicloalquilo.

En el caso del resto Y se trata preferentemente de un grupo metileno, un grupo carbonilo o un grupo tiocetona.

- 5 Al grupo de la unidad redox activa RE4 pertenecen compuestos de la clase de compuestos de los radicales nitroxilnitróxido y sus derivados correspondientes a la siguiente estructura:

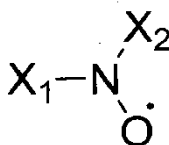


- 10 donde los sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y X_5 , independientemente entre sí, significan átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquencilcarbonilo, grupos alquinielcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquencilcarboxilato, grupos alquinielcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano y/o grupos nitro, preferentemente átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos ciano y/o grupos nitro, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y X_5 estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

- De modo especialmente preferente, los sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y X_5 , independientemente entre sí, son átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo y/o grupos alcoxi, y uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y X_5 están unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.
- 20 De modo especialmente preferente, los sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 y X_4 , independientemente entre sí, son átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos arilo y/o grupos alcoxi, X_5 representa un grupo arilo o un grupo heteroarilo, y uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y X_5 están unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

- Unidades redox activas RE4 muy especialmente preferentes son aquellas en las que al menos dos de los sustituyentes X_1 a X_5 son grupos alquilo, 1-2 de los sustituyentes son puntos de enlace, que se unen a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente, y 0-5 de los sustituyentes X_1 a X_5 son átomos de hidrógeno o átomos diferentes a hidrógeno, preferentemente grupos alquilo, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo y/o grupos alcoxi. De modo muy especialmente preferente, los sustituyentes X_1 a X_4 son grupos alquilo, y el sustituyente X_5 es un grupo arilo, un grupo aralquilo y/o un punto de enlace, que se une a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.
- 30

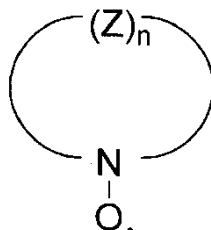
Al grupo de la unidad redox activa RE5 pertenecen compuestos de la clase de compuestos de radicales nitróxido y sus derivados, como se describen en el documento DE60123145T2 (NEC Corp., Tokyo, 2007), correspondientes a la siguiente estructura:



- 35 siendo X_1 y X_2 sustituyentes de los cuales al menos uno se selecciona a partir de un grupo alifático, un grupo aromático, un hidroxilo, un alcoxi, un aldehído, un carboxilo, un alcoxycarbonilo, un ciano, un amino, un nitro, un nitroso, un halógeno o un hidrógeno, si X_1 y X_2 presentan un grupo alifático, el grupo alifático es saturado e insaturado, sustituido o no sustituido, lineal, cíclico o ramificado, y este grupo alifático puede contener al menos un

átomo de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, boro o halógeno, pudiendo estar substituido o no estar substituido el grupo aromático si X_1 y X_2 presentan un grupo aromático, y pudiendo contener este grupo aromático al menos un átomo de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, boro o halógeno, pudiendo formar el hidroxilo una sal con un átomo metálico si X_1 y X_2 presentan un hidroxilo, pudiendo estar substituidos o no substituidos estos substituyentes si X_1 y X_2 es alcoxi, un aldehído, un carboxilo, un alcocarbonilo, un ciano, un amino, un nitro o un nitroso, y pudiendo presentar estos substituyentes al menos un átomo de oxígeno, nitrógeno, silicio, fósforo, boro o halógeno, pudiendo ser X_1 y X_2 iguales o diferentes, y pudiendo formar X_1 y X_2 conjuntamente un anillo.

El compuesto puede formar un heterociclo substituido o no substituido, que corresponde a la siguiente estructura general:

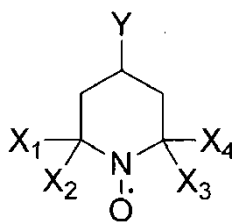


donde Z se selecciona a partir del grupo de átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, fósforo o boro, varios grupos Z pueden ser iguales o diferentes, y Z está unido a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente a través de un enlace saturado o insaturado.

Z puede formar un enlace con cualquier substituyente, pudiendo ser este compuesto un polímero, que puede ser lineal, cíclico o ramificado.

Z puede estar unido, a modo de ejemplo, a átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenoilcarbonilo, grupos alquinoilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenoilcarboxilato, grupos alquinoilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano o grupos nitro. El índice n es un número entero de 2 inclusive a 10 inclusive.

Un compuesto que pertenece al grupo de la unidad redox activa RE5 puede presentar en especial una estructura de anillo de piperidiniloxilo, correspondiente a la siguiente estructura general:

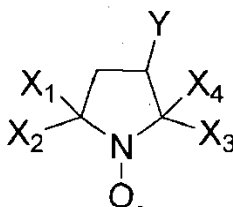


siendo los substituyentes X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e Y, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenoilcarbonilo, grupos alquinoilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenoilcarboxilato, grupos alquinoilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano y/o grupos nitro, preferentemente átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos ciano y/o grupos nitro, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e Y estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

Substituyentes X_1 , X_2 , X_3 y X_4 preferentes son átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxilo, grupos aralquilo y/o grupos alcoxi, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 y X_4 estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

De modo especialmente preferente, estos compuestos RE5 presentan como sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 y X_4 grupos arilo, grupos alquilo y/o grupos alcoxi, y están unidos a través de Y a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

- 5 Un compuesto que pertenece al grupo de la unidad redox activa RE5 puede presentar en especial una estructura de anillo de pirrolidinoxilo, correspondiente a la siguiente estructura general:

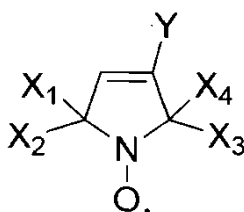


- 10 siendo los sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e Y, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinilo, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenilcarbonilo, grupos alquinilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenilcarboxilato, grupos alquinilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano y/o grupos nitro, de modo especialmente preferente átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos ciano y/o grupos nitro, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e Y estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

- 15 Sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e Y preferentes son átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxilo, grupos aralquilo y/o grupos alcoxi, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e Y estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

- 20 De modo especialmente preferente, estos compuestos RE5 presentan como sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 y X_4 grupos arilo, grupos alquilo y/o grupos alcoxi, y están unidos a través de Y a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

Un compuesto que pertenece al grupo de la unidad redox activa RE5 puede presentar en especial una estructura de anillo de pirrolidinoxilo, correspondiente a la siguiente estructura general:

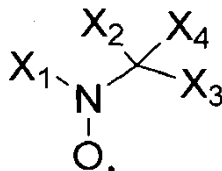


- 25 siendo los sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e Y, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinilo, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenilcarbonilo, grupos alquinilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenilcarboxilato, grupos alquinilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano y/o grupos nitro, preferentemente átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos ciano y/o grupos nitro, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e Y estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

- 30 Sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e Y preferentes son átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxilo, grupos aralquilo y/o grupos alcoxi, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e Y estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

- 35 De modo especialmente preferente, estos compuestos RE5 presentan como sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 y X_4 grupos arilo, grupos alquilo y/o grupos alcoxi, y están unidos a través de Y a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

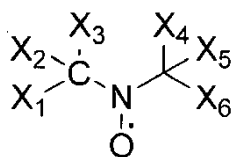
Un compuesto que pertenece al grupo de la unidad redox activa RE5 puede presentar en especial un radical nitróxido con sustitución asimétrica, correspondiente a la siguiente estructura general:



- 5 siendo los sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 y X_4 , independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinoilo, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenoilcarbonilo, grupos alquinoilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenoilcarboxilato, grupos alquinoilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano y/o grupos nitro, preferentemente grupos arilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos heteroarilo, grupos ariloxilo, grupos aralquilo y/o grupos alcoxi, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 y X_4 estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

- De modo muy especialmente preferente, estos radicales nitróxido con sustitución asimétrica RE5 son aquellos en los que 1-2 de los sustituyentes X_1 a X_4 son puntos de enlace que se unen a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente, y 1-4 de los sustituyentes X_1 a X_4 son átomos diferentes a hidrógeno, preferentemente grupos arilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos heteroarilo, grupos ariloxilo, grupos aralquilo y/o grupos alcoxi.

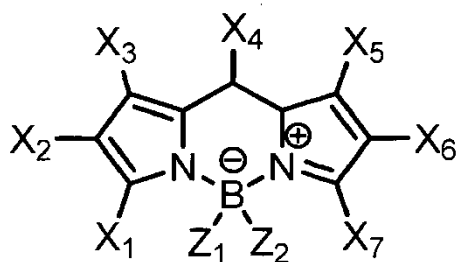
Un compuesto que pertenece al grupo de la unidad redox activa RE5 puede presentar en especial un radical nitróxido con sustitución asimétrica, correspondiente a la siguiente estructura general:



- 20 siendo los sustituyentes X_1 a X_6 , independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinoilo, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenoilcarbonilo, grupos alquinoilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenoilcarboxilato, grupos alquinoilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano y/o grupos nitro, preferentemente grupos arilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos heteroarilo, grupos ariloxilo, grupos aralquilo y/o grupos alcoxi, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 a X_6 estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

- De modo muy especialmente preferente, estos radicales nitróxido con sustitución asimétrica RE5 son aquellos en los que 1-2 de los sustituyentes X_1 a X_6 son puntos de enlace que se unen a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente, y 1-6 de los sustituyentes X_1 a X_6 son átomos diferentes a hidrógeno, preferentemente grupos arilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos heteroarilo, grupos ariloxilo, grupos aralquilo y/o grupos alcoxi.

- Al grupo de la unidad redox activa RE6 pertenecen borodipirrometenos sustituidos (BODIPY) y sus derivados, correspondientes a la siguiente estructura (véase el documento DE102012015176, Technische Universität Braunschweig Carolo-Wilhelmina):



donde los sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 , Z_1 y Z_2 , independientemente entre sí, significan átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinoilo, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenoilcarbonilo, grupos alquiniilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenoilcarboxilato, grupos alquiniilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano, grupos sulfonato y/o grupos nitro, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 y X_7 estén unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente.

De modo especialmente preferente, los sustituyentes X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 y X_7 , independientemente entre sí, son átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenoilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxilo, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano, grupos sulfonato y/o grupos nitro, y uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 y X_7 están unidos a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente. De modo especialmente preferente, los sustituyentes Z_1 y Z_2 , independientemente entre sí, son átomos de halógeno, de modo muy especialmente preferente flúor, o preferentemente grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxilo, grupos aralquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinoilo.

De modo muy especialmente preferente, estos componentes redox activos RE6 son aquellos en los que 1-2 de los sustituyentes X_1 a X_7 son puntos de enlace que se unen a uno de los conectores o grupos polimerizables descritos anteriormente, y 0-6, de modo muy especialmente preferente 0-2 de los sustituyentes X_1 a X_7 son átomos de hidrógeno, y 1-7, de modo muy especialmente preferente 5-7 de los sustituyentes X_1 a X_7 son átomos diferentes a hidrógeno, preferentemente grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenoilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxilo, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano, grupos sulfonato y/o grupos nitro, y en los que 0-2 de los sustituyentes Z_1 a Z_2 son átomos de halógeno, y 0-2 de los sustituyentes Z_1 a Z_2 son átomos de hidrógeno o átomos diferentes a hidrógeno, preferentemente grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxilo, grupos aralquilo, grupos alquenoilo o grupos alquinoilo.

En la siguiente descripción se define n como normal, i como iso, s como secundario, t como terciario, c como ciclo, m como meta, p como para, y o como orto.

En esta descripción, un grupo alquilo puede ser tanto ramificado como también no ramificado. Un grupo alquilo está constituido típicamente por uno a treinta átomos de carbono, preferentemente por uno a veinte átomos de carbono. Son ejemplos de un grupo alquilo: grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo *terc*-butilo, grupo pentilo, grupo n-hexilo, grupo n-heptilo, grupo 2-etilhexilo, grupo n-octilo, grupo n-nonilo, grupo n-decilo, grupo n-undecilo, grupo n-dodecilo, grupo n-tridecilo, grupo n-tetradecilo, grupo n-pentadecilo, grupo n-hexadecilo, grupo n-heptadecilo, grupo n-octadecilo, grupo n-nonadecilo o grupo eicosilo. Son especialmente preferentes grupos alquilo con uno a seis átomos de carbono.

En esta descripción, un grupo alquenoilo puede ser tanto ramificado como también no ramificado. Un grupo alquenoilo está constituido típicamente por dos a treinta átomos de carbono, preferentemente por dos a veinte átomos de carbono. Los grupos alquenoilo poseen típicamente un doble enlace con insaturación etilénica, la fracción restante de grupos alquenoilo es saturada. Son posibles dos o más dobles enlaces con insaturación etilénica. De modo especialmente preferente, el doble enlace con insaturación etilénica está en posición alfa del grupo alquenoilo. Son ejemplos de grupos alquenoilo: grupo vinilo, grupo alilo, grupo propenilo, grupo isopropenilo, grupo n-butenilo, grupo sec-butenilo, grupo pentenilo, grupo n-hexenilo, grupo n-heptenilo, grupo 2-etilhexenilo, grupo n-octenilo, grupo n-nonenilo, grupo n-decenilo, grupo n-undecenilo, grupo n-dodecenilo, grupo n-tridecenilo, grupo n-tetradecenilo, grupo n-pentadecenilo, grupo n-hexadecenilo, grupo n-heptadecenilo, grupo n-octadecenilo, grupo n-nonadecenilo o

grupo eicosenilo. Son preferentes grupos alquenoilo con dos a tres átomos de carbono; son especialmente preferente grupos vinilo y grupos alilo.

En esta descripción, un grupo alquinoilo puede ser tanto ramificado como también no ramificado. Un grupo alquinoilo está constituido típicamente por dos a treinta átomos de carbono, preferentemente por dos a veinte átomos de carbono. Los grupos alquinoilo poseen típicamente un triple enlace con insaturación etínica, la fracción restante del grupo alquinoilo es saturada. Dos o más triples enlaces con insaturación etínica son posibles, pero no preferentes. El doble enlace con insaturación etínica está preferentemente en la posición alfa del grupo alquinoilo. Son ejemplos de grupos alquinoilo: grupo etínico, grupo propínico, grupo butínico, grupo pentínico, grupo n-hexínico, grupo n-heptínico, grupo 2-etilhexínico, grupo n-octínico, grupo n-nonínico, grupo n-decínico, grupo n-undecínico, grupo n-dodecínico, grupo n-tridecínico, grupo n-tetradecínico, grupo n-pentadecínico, grupo n-hexadecínico, grupo n-heptadecínico, grupo n-octadecínico, grupo n-nonadecínico o grupo eicosínico. Son preferentes grupos alquinoilo con dos átomos de carbono.

En esta descripción, un grupo alquiltio puede ser tanto ramificado como también no ramificado. Un grupo alquiltio está constituido típicamente por uno a treinta átomos de carbono y uno o más átomos de azufre, que están unidos a dos átomos de carbono de la cadena mediante enlace covalente, preferentemente por uno o veinte átomos de carbono y un átomo de azufre. Son ejemplos de grupos alquiltio: grupo metiltio, grupo etiltio, grupo n-propiltio, grupo i-propiltio, grupo n-butiltio, grupo s-butiltio, grupo t-butiltio, grupo n-pentiltio, grupo 1-metilbutiltio, grupo 2-metilbutiltio, grupo 3-metilbutiltio, grupo 1,1-dimetilpropiltio, grupo 2,2-dimetilpropiltio, grupo n-hexiltio, grupo 1-metilpentiltio, grupo 2-metilpentiltio, grupo 1,1-dimetilbutiltio, grupo 1-etilbutiltio, grupo 1,1,2-trimetilpropiltio, grupo n-heptiltio, grupo n-octiltio, grupo 2-etilhexiltio, grupo n-noniltio, grupo n-deciltio, n-grupo dodeciltio.

En esta descripción, un grupo monoalquilamino puede ser tanto ramificado como también no ramificado. Un grupo monoalquilamino está constituido típicamente por uno a treinta átomos de carbono y uno o varios átomos de nitrógeno, que pueden estar unidos a dos átomos de carbono de la cadena mediante enlace covalente, preferentemente por uno o a veinte átomos de carbono y un átomo de nitrógeno. Son ejemplos de grupos monoalquilamino: grupo metilamino, grupo etilamino, grupo n-propilamino, grupo i-propilamino, grupo c-propilamino, grupo n-butilamino, grupo i-butilamino, grupo s-butilamino, grupo t-butilamino, grupo c-butilamino, grupo 1-metil-c-propilamino, grupo 2-metil-c-propilamino, grupo n-pentilamino, grupo 1-metil-n-butilamino, grupo 2-metil-n-butilamino, grupo 3-metil-n-butilamino, grupo 1,1-dimetil-n-propilamino, grupo 1,2-dimetil-n-propilamino, grupo 2,2-dimetil-n-propilamino, grupo 1-etil-n-propilamino, grupo c-pentilamino, grupo 1-metil-c-butilamino, grupo 2-metil-c-butilamino, grupo 3-metil-c-butilamino, grupo 1,2-dimetil-c-propilamino, grupo 2,3-dimetil-c-propilamino, grupo 1-etil-c-propilamino, grupo 2-etil-c-propilamino, grupo n-hexilamino, grupo 1-metil-n-pentilamino, grupo 2-metil-n-pentilamino, grupo 3-metil-n-pentilamino, grupo 4-metil-n-pentilamino, grupo 1,1-dimetil-n-butilamino, grupo 1,2-dimetil-n-butilamino, grupo 1,3-dimetil-n-butilamino, grupo n-butilamino, grupo 2,2-dimetil-n-butilamino, grupo 2,3-dimetil-n-butilamino, grupo 3,3-dimetil-n-butilamino, grupo 1-etil-n-butilamino, grupo 2-etil-n-butilamino, grupo 1,1,2-trimetil-n-propilamino, grupo 1,2,2-trimetil-n-propilamino, grupo 1-etil-1-metil-n-propilamino, grupo 1-etil-2-metil-n-propilamino, grupo c-hexilamino, grupo 1-metil-c-pentilamino, grupo 2-metil-c-pentilamino, grupo 3-metil-c-pentilamino, grupo 1-etil-c-butilamino, grupo 2-etil-c-butilamino, grupo 3-etil-c-butilamino, grupo 1,2-dimetil-c-butilamino, grupo 1,3-dimetil-c-butilamino, grupo 2,2-dimetil-c-butilamino, grupo 2,3-dimetil-c-butilamino, grupo 2,4-dimetil-c-butilamino, grupo 3,3-dimetil-c-butilamino, grupo 1-n-propil-c-propilamino, grupo 2-n-propil-c-propilamino, grupo 1-i-propil-c-propilamino, grupo 2-i-propil-c-propilamino, grupo 1,2,2-trimetil-c-propilamino, grupo 1,2,3-trimetil-c-propilamino, grupo 2,2,3-trimetil-c-propilamino, grupo 1-etil-2-metil-c-propilamino, grupo 2-etil-1-metil-c-propilamino, grupo 2-etil-2-metil-c-propilamino, grupo 2-etil-3-metil-c-propilamino.

En esta descripción, un grupo dialquilamino puede ser tanto ramificado como también no ramificado. Un grupo dialquilamino está constituido típicamente por uno a treinta átomos de carbono y uno o varios átomos de nitrógeno, que están unidos a tres átomos de carbono de la cadena mediante enlace covalente, preferentemente por uno a veinte átomos de carbono y un átomo de nitrógeno. Son ejemplos de grupos dialquilamino: grupo di-i-propilamino, grupo di-c-propilamino, grupo di-n-butilamino, grupo di-i-butilamino, grupo di-s-butilamino, grupo di-t-butilamino, grupo di-c-butilamino, grupo di-(1-metil-c-propil)amino, grupo di-(2-metil-c-propil)amino, grupo di-n-pentilamino, grupo di-(1-metil-n-butil)amino, grupo di-(2-metil-n-butil)amino, grupo di-(3-metil-n-butil)amino, grupo di-(1,1-dimetil-n-propil)amino, grupo di-(1,2-dimetil-n-propil)amino, grupo di-(2,2-dimetil-n-propil)amino, grupo di-(1-etil-n-propil)amino, grupo di-c-pentilamino, grupo di-(1-metil-c-butil)amino, grupo di-(2-metil-c-butil)amino, grupo di-(3-metil-c-butil)amino, grupo di-(1,2-dimetil-c-propil)amino, grupo di-(2,3-dimetil-c-propil)amino, grupo di-(1-etil-c-propil) grupo amino, grupo di-(2-etil-c-propil)amino, grupo di-n-hexilamino, grupo di-(1-metil-n-pentil)amino, grupo di-(2-metil-n-pentil)amino, grupo di-(3-metil-n-pentil)amino grupo , grupo di-(4-metil-n-pentil)amino, grupo di-(1,1-dimetil-n-butil)amino, grupo di-(1,2-dimetil-n-butil)amino, grupo di-(1,3-dimetil-n-butil)amino.

En esta descripción, un grupo haloalquilo puede ser tanto ramificado como también no ramificado. Un grupo haloalquilo está constituido típicamente por uno a treinta átomos de carbono, que pueden estar substituidos a su vez, independientemente entre sí, con uno o varios átomos de halógeno, preferentemente por uno a veinte átomos de carbono. Son ejemplos de átomos de halógeno átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de

yodo. Son preferentes el átomo de flúor y el átomo de cloro. Son ejemplos de grupos haloalquilo: grupo trifluorometilo, grupo difluorometoxi, grupo trifluorometoxi-, grupo bromodifluorometoxi, grupo 2-cloroetoxi, grupo 2-bromoetoxi, grupo 1,1-difluoretoxi, grupo 2,2,2-trifluoretoxi, grupo 1,1,2,2-tetrafluoretoxi, grupo 2-cloro-1,1,2-trifluoretoxi, grupo pentafluoretoxi, grupo 3-bromopropoxi, grupo 2,2,3,3-tetrafluorpropoxi, grupo 1,1,2,3,3,3-hexafluorpropoxi, grupo 1,1,1,3,3,3-hexafluorpropoxi, grupo 3-bromo-2-metilpropoxi, grupo 4-bromobutoxi, grupo perfluorpentiloxi.

En esta descripción, un grupo haloalcoxi puede ser tanto ramificado como también no ramificado. Un grupo haloalcoxi está constituido típicamente por un átomo de oxígeno, al que está unida una cadena, constituida por uno a treinta átomos de carbono, mediante enlace covalente, y que puede ser tanto ramificado, como también no ramificado, y cuyos átomos de carbono pueden estar substituidos a su vez, independientemente entre sí, con uno o varios átomos de halógeno. Esta cadena está constituida preferentemente por uno a veinte átomos de carbono. Son ejemplos de átomos de halógeno átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo. Son preferentes el átomo de flúor y el átomo de cloro. Son ejemplos de grupos haloalcoxilo: grupo difluorometoxilo, grupo trifluorometoxilo, grupo bromodifluorometoxilo, grupo 2-cloroetoxilo, grupo 2-bromoetoxilo, grupo 1,1-difluoretoxilo, grupo 2,2,2-trifluoretoxilo, grupo 1,1,2,2-tetrafluoretoxilo, grupo 2-cloro-1,1,2-trifluor-etoxilo, grupo pentafluoretoxilo, grupo 3-bromopropoxilo, grupo 2,2,3,3-tetrafluorpropoxilo, grupo 1,1,2,3,3,3-hexafluorpropoxilo, grupo 1,1,1,3,3,3-hexafluorpropoxilo, grupo 3-bromo-2-metilpropoxilo, grupo 4-bromobutoxilo, grupo perfluorpentoxilo.

En esta descripción, un grupo alquilcarbonilo está constituido típicamente por un carbono carbonílico, al que está unido un grupo alquilo, constituido por uno a treinta átomos de carbono, mediante enlace covalente, y que puede ser tanto ramificado, como también no ramificado. Esta cadena está constituida preferentemente por uno a veinte átomos de carbono. Son ejemplos de grupos alquilcarbonilo: grupo metilcarbonilo, grupo etilcarbonilo, grupo n-propilcarbonilo, grupo i-propilcarbonilo, grupo c-propilcarbonilo, grupo n-butilcarbonilo, grupo i-butilcarbonilo, grupo s-butilcarbonilo, grupo t-butilcarbonilo, grupo c-butilcarbonilo, grupo 1-metil-c-propilcarbonilo, grupo 2-metil-c-propilcarbonilo, grupo n-pentilcarbonilo, grupo 1-metil-n-butilcarbonilo, grupo 2-metil-n-butilcarbonilo, grupo 3-metil-n-butilcarbonilo, grupo 1,1-dimetil-n-propilcarbonilo, grupo 1,2-dimetil- grupo n-propilcarbonilo, grupo 2,2-dimetil-n-propilcarbonilo, grupo 1-etil-n-propilcarbonilo, grupo c-pentilcarbonilo, grupo 1-metil-c-butilcarbonilo, grupo 2-metil-c-butilcarbonilo, grupo 3-metil-c-butilcarbonilo, grupo 1,2-dimetil-c-propilcarbonilo, grupo 2,3-dimetil-c-propilcarbonilo, grupo 1-etil-c-propilcarbonilo, grupo 2-etil-c-propilcarbonilo, grupo n-hexilcarbonilo. grupo 1-metil-n-pentilcarbonilo, grupo 2-metil-n-pentilcarbonilo, grupo 3-metil-n-pentilcarbonilo, grupo 4-metil-n-pentilcarbonilo, grupo 1,1-dimetil-n-butilcarbonilo, grupo 1,2-dimetil-n-butilcarbonilo, grupo 1,3-dimetil-n-butilcarbonilo, grupo 2,2-dimetil-n-butilcarbonilo, grupo 2,3-dimetil-n-butilcarbonilo, grupo 3,3-dimetil-n-butilcarbonilo, grupo 1-etil-n-butilcarbonilo, grupo 2-etil-n-butilcarbonilo.

En esta descripción, un grupo alquenicarbonilo está constituido típicamente por un carbono carbonílico, al que está unido un grupo alqueno, constituido por uno a treinta átomos de carbono, mediante enlace covalente, y que puede ser tanto ramificado, como también no ramificado. Esta cadena está constituida preferentemente por uno a veinte átomos de carbono. Son ejemplos de grupos alquenicarbonilo: grupo etenilcarbonilo, grupo 1-propenilcarbonilo, grupo 2-propenilcarbonilo, grupo 1-metil-1-etenilcarbonilo, grupo 1-butenilcarbonilo, grupo 2-butenilcarbonilo, grupo 3-butenilcarbonilo, grupo 2-metil-1-propenilcarbonilo, grupo 2-metil-2-propenilcarbonilo, grupo 1-etilenilcarbonilo, grupo 1-metil-1-propenilcarbonilo, grupo 1-metil-2-propenilcarbonilo, grupo 1-pentenilcarbonilo, grupo 2-pentenilcarbonilo, grupo 3-pentenilcarbonilo, grupo 4-pentenilcarbonilo, grupo 1-n-propilenilcarbonilo, grupo 1-metil-1-butenilcarbonilo, grupo 1-metil-2-butenilcarbonilo, grupo 1-metil-3-butenilcarbonilo, grupo 2-etil-2-propenilcarbonilo, grupo 2-metil-1-butenilcarbonilo, grupo 2-metil-2-butenilcarbonilo, grupo 2-metil-3-butenilcarbonilo, grupo 3-metil-1-butenilcarbonilo, grupo 3-metil-2-butenilcarbonilo, grupo 3-metil-3-butenilcarbonilo, grupo 1,1-dimetil-2-propenilcarbonilo, grupo 1-i-propilenilcarbonilo, grupo 1,2-dimetil-1-propenilcarbonilo, grupo 1,2-dimetil-2-propenilcarbonilo, grupo 1-c-pentenilcarbonilo, grupo 2-c-pentenilcarbonilo, grupo 3-c-pentenilcarbonilo, grupo 1-hexenilcarbonilo, grupo 2-hexenilcarbonilo, grupo 3-hexenilcarbonilo, grupo 4-hexenilcarbonilo, grupo 5-hexenilcarbonilo, grupo 1-metil-1-pentenilcarbonilo, grupo 1-metil-2-pentenilcarbonilo, grupo 1-metil-3-pentenilcarbonilo, grupo 1-metil-4-pentenilcarbonilo, grupo 1-n-butilenilcarbonilo, grupo 2-metil-1-pentenilcarbonilo, grupo 2-metil-2-pentenilcarbonilo, grupo 2-metil-3-pentenilcarbonilo, grupo 2-metil-4-pentenilcarbonilo, grupo 2-n-propil-2-propenilcarbonilo, grupo 3-metil-1-pentenilcarbonilo, grupo 3-metil-2-pentenilcarbonilo.

En esta descripción, un grupo alquilcarbonilo está constituido típicamente por un carbono carbonílico, al que está unido un grupo alquilo, constituido por uno a treinta átomos de carbono, mediante enlace covalente, y que puede ser tanto ramificado, como también no ramificado. Esta cadena está constituida preferentemente por uno a veinte átomos de carbono. Son ejemplos de grupos alquilcarbonilo: grupo etenilcarbonilo, grupo 1-propinilcarbonilo, grupo 2-propinilcarbonilo, grupo 1-butilnarbonilo, grupo 2-butilnarbonilo, grupo 3-butilnarbonilo, grupo 1-metil-2-propinilcarbonilo, grupo 1-pentinilcarbonilo, grupo 2-pentinilcarbonilo, grupo 3-pentinilcarbonilo, grupo 4-pentinilcarbonilo, grupo 1-metil-2-butilnarbonilo, grupo 1-metil-3-butilnarbonilo, grupo 2-metil-3-butilnarbonilo, grupo 3-metil-1-butilnarbonilo, grupo 1,1-dimetil- grupo 2-propinilcarbonilo, grupo 2-etil-2-propinilcarbonilo, grupo 1-hexinilcarbonilo, grupo 2-hexinilcarbonilo, grupo 3-hexinilcarbonilo, grupo 4-hexinilcarbonilo, grupo 5-hexinilcarbonilo, grupo 1-metil-2-pentinilcarbonilo, grupo 1-metil-3-pentinilcarbonilo, grupo 1-metil-4-pentinilcarbonilo, grupo 2-metil-3-

pentinilcarbonilo, grupo 2-metil-4-pentinilcarbonilo, grupo 3-metil-1-pentinilcarbonilo, grupo 3-metil-4-pentinilcarbonilo, grupo 4-metil-1-pentinilcarbonilo, grupo 4-metil-2-pentinilcarbonilo, grupo 1,1-dimetil-2-butililcarbonilo, grupo 1,1-dimetil-3-butililcarbonilo, grupo 1,2-dimetil- grupo 3-butililcarbonilo, grupo 2,2-dimetil-3-butililcarbonilo, grupo 3,3-dimetil-1-butililcarbonilo, grupo 1-etil-2-butililcarbonilo, grupo 1-etil-3-butililcarbonilo.

- 5 En esta descripción, un grupo alquilcarboxilato está constituido típicamente por un carboxilato, al que está unido un grupo alquililo, constituido por uno a treinta átomos de carbono, mediante enlace covalente, y que puede ser tanto ramificado, como también no ramificado. Esta cadena está constituida preferentemente por uno a veinte átomos de carbono. Son ejemplos de grupos alquilcarboxilato: grupo metilcarboxilato, grupo etilcarboxilato, grupo n-propilcarboxilato, grupo i-propilcarboxilato, grupo c-propilcarboxilato, grupo n-butilcarboxilato, grupo i-butilcarboxilato,
- 10 grupo s-butilcarboxilato, grupo t-butilcarboxilato, grupo c-butilcarboxilato, grupo 1-metil-c-propilcarboxilato, grupo 2-metil-c-propilcarboxilato, grupo n-pentilcarboxilato, grupo 1-metil-n-butilcarboxilato, grupo 2-metil-n-butilcarboxilato, grupo 3-metil-n-butilcarboxilato, grupo 1,1-dimetil- grupo n-propilcarboxilato, grupo 1,2-dimetil-n-propilcarboxilato, grupo 2,2-dimetil-n-propilcarboxilato, grupo 1-etil-n-propilcarboxilato, grupo c-pentilcarboxilato, grupo 1-metil-c-butilcarboxilato, grupo 2-metil-c-butilcarboxilato, grupo 3-metil-c-butilcarboxilato, grupo 1,2-dimetil-c-propilcarboxilato,
- 15 grupo 2,3-dimetil-c-propilcarboxilato, grupo 1-etil-c-propilcarboxilato, grupo 2-etil-c-propilcarboxilato, grupo n-hexilcarboxilato. grupo 1-metil-n-pentilcarboxilato, grupo 2-metil-n-pentilcarboxilato, grupo 3-metil-n-pentilcarboxilato, grupo 4-metil-n-pentilcarboxilato, grupo 1,1-dimetil-n-butilcarboxilato, grupo 1,2-dimetil-n-butilcarboxilato, grupo 1,3-dimetil-n-butilcarboxilato, grupo 2,2-dimetil-n-butilcarboxilato, grupo 2,3-dimetil-n-butilcarboxilato-, grupo 3,3-dimetil-grupo n-butilcarboxilato, grupo 1-etil-n-butilcarboxilato, grupo 2-etil-n-butilcarboxilato.
- 20 En esta descripción, un grupo alquenilcarboxilato está constituido típicamente por un carboxilato, al que está unido un grupo alquenilo, constituido por dos a treinta átomos de carbono, mediante enlace covalente, y que puede ser tanto ramificado, como también no ramificado. Esta cadena está constituida preferentemente por dos a veinte átomos de carbono. Son ejemplos de grupos alquenilcarboxilato: grupo etenilcarboxilato, grupo 1-propenilcarboxilato, grupo 2-propenilcarboxilato, grupo 1-metil-1-etenilcarboxilato, grupo 1-butenilcarboxilato, grupo
- 25 2-butenilcarboxilato, grupo 3-butenilcarboxilato, grupo 2-metil-1-propenilcarboxilato, grupo 2-metil-2-propenilcarboxilato, grupo 1-etilenilcarboxilato, grupo 1-metil-1-propenilcarboxilato, grupo 1-metil-2-propenilcarboxilato, grupo 1-pentenilcarboxilato, grupo 2-pentenilcarboxilato, grupo 3-pentenilcarboxilato, grupo 4-pentenilcarboxilato, grupo 1-n-propilenilcarboxilato, grupo 1-metil-1-butenilcarboxilato, grupo 1-metil-2-butenilcarboxilato, grupo 1-metil-3-butenilcarboxilato, grupo 2-etil-2-propenilcarboxilato, grupo 2-metil-1-
- 30 butenilcarboxilato, grupo 2-metil-2-butenilcarboxilato, grupo 2-metil-3-butenilcarboxilato, grupo 3-metil-1-butenilcarboxilato, grupo 3-metil-2-butenilcarboxilato, grupo 3-metil-3-butenilcarboxilato, grupo 1,1-dimetil-2-propenilcarboxilato, grupo 1-i-propilenilcarboxilato, grupo 1,2-dimetil-1-propenilcarboxilato, grupo 1,2-dimetil-2-propenilcarboxilato, grupo 1-c-pentenilcarboxilato, grupo 2-c-pentenilcarboxilato, grupo 3-c-pentenilcarboxilato, grupo 1-hexenilcarboxilato, grupo 2-hexenilcarboxilato, grupo 3-hexenilcarboxilato, grupo 4-hexenilcarboxilato, grupo 5-
- 35 hexenilcarboxilato, grupo 1-metil-1-pentenilcarboxilato, grupo 1-metil-2-pentenilcarboxilato, grupo 1-metil-3-pentenilcarboxilato, grupo 1-metil-4-pentenilcarboxilato, grupo 2-etil-2-propenilcarboxilato, grupo 2-metil-1-pentenilcarboxilato, grupo 2-metil-2-pentenilcarboxilato, grupo 2-metil-3-pentenilcarboxilato, grupo 2-metil-4-pentenilcarboxilato, grupo 2-n-propil-2-propenilcarboxilato, grupo 3-metil-1-pentenilcarboxilato, grupo 3-metil-2-pentenilcarboxilato.
- 40 En esta descripción, un grupo alquililcarboxilato está constituido típicamente por un carboxilato, al que está unido un grupo alquililo, constituido por dos a treinta átomos de carbono, mediante enlace covalente, y que puede ser tanto ramificado, como también no ramificado. Esta cadena está constituida preferentemente por dos a veinte átomos de carbono. Son ejemplos de grupos alquililcarboxilato: grupo etinilcarboxilato, grupo 1-propinilcarboxilato, grupo 2-propinilcarboxilato, grupo 1-butililcarboxilato, grupo 2-butililcarboxilato, grupo 3-butililcarboxilato, grupo 1-metil-2-propinilcarboxilato, grupo 1-pentinilcarboxilato, grupo 2-pentinilcarboxilato, grupo 3-pentinilcarboxilato, grupo 4-
- 45 pentinilcarboxilato, grupo 1-metil-2-butililcarboxilato, grupo 1-metil-3-butililcarboxilato, grupo 2-metil-3-butililcarboxilato, grupo 3-metil-1-butililcarboxilato, grupo 1,1-dimetil- grupo 2-propinilcarboxilato, grupo 2-etil-2-propinilcarboxilato, grupo 1-hexinilcarboxilato, grupo 2-hexinilcarboxilato, grupo 3-hexinilcarboxilato, grupo 4-hexinilcarboxilato, grupo 5-hexinilcarboxilato, grupo 1-metil-2-pentinilcarboxilato, grupo 1-metil-3-pentinilcarboxilato,
- 50 grupo 1-metil-4-pentinilcarboxilato, grupo 2-metil-3-pentinilcarboxilato, grupo 2-metil-4-pentinilcarboxilato, grupo 3-metil-1-pentinilcarboxilato, grupo 3-metil-2-pentinilcarboxilato, grupo 1,1-dimetil-2-butililcarboxilato, grupo 1,1-dimetil-3-butililcarboxilato, grupo 1,2-dimetil-3-butililcarboxilato, grupo 2,2-dimetil-3-butililcarboxilato, grupo 3,3-dimetil-1-butililcarboxilato, grupo 1-etil-2-butililcarboxilato, grupo 1-etil-3-butililcarboxilato.
- 55 En esta descripción, un grupo alcoxi puede estar constituido por una unidad alquilo, que puede ser tanto ramificada, como también no ramificada. Un grupo alcoxi está constituido típicamente por uno a mil átomos de carbono, preferentemente por uno a diez mil átomos de carbono. Un grupo alcoxi está constituido además típicamente por uno a mil átomos de oxígeno, preferentemente por uno a doscientos átomos de oxígeno. Son ejemplos de grupos alcoxi: grupo metoxi, grupo etoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi, grupo tert-butoxi, grupo

pentiloxi, grupo n-hexiloxi, grupo n-heptiloxi, grupo 2-etilhexiloxi, grupo n-octiloxi, grupo n-noniloxi, grupo n-deciloxi, grupo n-trideciloxi, grupo n-tetradeciloxi, grupo n-pentadeciloxi, grupo n-hexadeciloxi, grupo n-octadeciloxi, grupo eicosiloxi, grupo dietilenglicol, grupo trietilenglicol, grupo polyetilenglikol o grupo óxido de polietileno.

5 Son preferentes grupos alcoxi con uno a seis átomos de carbono, y uno a cuatro átomos de oxígeno en la unidad alquilo, así como grupos polietilenglicol y grupos óxido de polietileno, que presentan más de veinticinco hasta quinientos átomos de carbono y quince a cuatrocientos átomos de oxígeno en la unidad alquilo.

10 Un grupo cicloalquilo, como se expone en esta descripción, es típicamente un grupo cíclico, constituido por cinco, seis o siete átomos de carbono, que pueden estar substituidos, respectivamente de modo independiente entre sí. Son ejemplos a tal efecto grupos alquilo o dos grupos alquilo, que forman un anillo adicional junto con carbonos de anillo a los que están unidos. Un ejemplo de un grupo cicloalquilo es un grupo ciclohexilo.

15 Un grupo cicloalcoxi, como se expone en esta descripción, es típicamente un grupo cíclico, constituido por cinco, seis o siete átomos de carbono, de los cuales al menos uno está unido a un átomo de oxígeno mediante enlace covalente. Estos átomos de carbono de anillo pueden estar substituidos, respectivamente de modo independiente entre sí, a modo de ejemplo con grupos alquilo o dos grupos alquilo, que forman un anillo adicional junto con los carbonos de anillo a los que están unidos. Un ejemplo de un grupo cicloalcoxi es un grupo ciclohexiloxi.

20 Un grupo arilo, como se expone en esta descripción, es típicamente un grupo cíclico aromático, constituido por cinco a catorce átomos de carbono, que pueden estar substituidos, respectivamente de modo independiente entre sí. Son ejemplos a tal efecto grupos alquilo o dos grupos alquilo, que forman un anillo adicional junto con los carbonos de anillo a los que están unidos. Son ejemplos de un grupo arilo un grupo fenilo, grupo: grupo fenilo, grupo o-bifenililo, grupo m-bifenililo, grupo p-bifenililo, grupo 1-antrilo, grupo 2-antrilo, grupo 9-antrilo, grupo 1-fenantolilo, grupo 2-fenantolilo, grupo 3-fenantolilo, grupo 4-fenantolilo, grupo 9-fenantolilo.

25 Un grupo heteroarilo, como se expone en esta descripción, es típicamente un grupo aromático cíclico constituido por cuatro a diez átomos de carbono y al menos un heteroátomo de anillo, que pueden estar substituidos, respectivamente de modo independiente entre sí. Son ejemplos a tal efecto grupos alquilo, o dos grupos alquilo que forman un anillo adicional junto con los carbonos de anillo a los que están unidos. En este caso, son heterorátomos un átomo de oxígeno, átomo de nitrógeno, átomo de fósforo, átomo de boro, átomo de selenio o un átomo de azufre. Son ejemplos de un grupo heteroarilo un grupo furilo, grupo tienilo, grupo pirrolilo o grupo imidazolilo.

30 Un grupo ariloxi, como se expone en esta descripción, es típicamente un grupo arilo, definiéndose ya anteriormente arilo, que está unido a un átomo de oxígeno mediante enlace covalente. Son ejemplos de un grupo ariloxi feniloxi o naftiloxi.

Un grupo aralquilo, como se expone en esta descripción, es típicamente un grupo arilo, definiéndose ya anteriormente arilo, que está unido a un grupo alquilo mediante enlace covalente. Este grupo puede estar substituido, a modo de ejemplo, con grupos alquilo o átomos de halógeno. Un ejemplo de un grupo aralilo es bencilo.

35 En esta descripción, un átomo de halógeno puede ser un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo unido mediante enlace covalente.

Los polímeros que contienen componentes redox activos se pueden presentar como polímeros lineales o como polímeros ramificados, a modo de ejemplo como polímeros en peine o estrella, dendrímeros, polímeros conductores, polímeros en forma de anillo, policatenanos o polirrotaxanos.

40 Preferentemente se emplean polímeros ramificados y altamente ramificados, en especial polímeros en peine o estrella, dendrímeros, polímeros conductores, polímeros en forma de anillo, policatenanos o polirrotaxanos. Estos tipos se distinguen por una solubilidad elevada, y la viscosidad de las disoluciones obtenidas es generalmente menor que en el caso de polímeros lineales correspondientes.

45 Los polímeros se emplean preferentemente en forma disuelta. No obstante, éstos se pueden presentar también en forma de gel, en especial como nano- o microgel (es decir, partículas de polímero reticuladas hinchadas), como suspensión de partículas, en especial nanopartículas, como micelas, como emulsión.

La viscosidad del electrolito empleado según la invención se sitúa típicamente en el intervalo de 1 mPas a 10^6 mPas, de modo especialmente preferente 10^2 a 10^4 mPas (medida a 25 °C con un viscosímetro de rotación placa/placa).

La solubilidad de los polímeros que contienen componentes redox activos empleados según la invención se mejora mediante copolimerización, o bien funcionalización, por ejemplo con polietilenglicol, ácido polimetacrílico, ácido poliacrílico, poli-2-metiloxaxolina o sulfonato de poliestireno.

5 La producción de los polímeros que contienen componentes redox activos empleados según la invención se puede efectuar con los procedimientos de polimerización habituales. Son ejemplos a tal efecto la polimerización en substancia, la polimerización en disolución, la polimerización por precipitación o la polimerización en emulsión, o bien suspensión, así como también funcionalizaciones análogas a polimerización. Estos modos de proceder son conocidos por el especialista.

10 La pila de flujo redox según la invención puede contener, además de los componentes descritos anteriormente, otros elementos o componentes habituales para tales pilas.

Son ejemplos de componentes en el electrolito

- componentes redox activos; en este caso se puede tratar de polímeros líquidos redox activos o de una disolución, emulsión, dispersión o suspensión a partir de polímeros redox activos y disolventes electrolíticos, los polímeros se pueden emplear además como micro- o nanogel.
- 15 - Disolventes electrolíticos, como por ejemplo agua, alcoholes (por ejemplo etanol), carbonatos (por ejemplo carbonato de propileno), nitrilos (por ejemplo acetonitrilo), amidas (por ejemplo dimetilformamida, dimetilacetamida), sulfóxidos (por ejemplo dimetilsulfóxido), cetonas (por ejemplo acetona), lactonas (por ejemplo gamma-butirolactona), lactamas (por ejemplo N-metil-2-pirrolidona), nitrocompuestos (por ejemplo nitrometano), éteres (por ejemplo tetrahidrofurano), hidrocarburos clorados (por ejemplo diclorometano),
20 ácidos carboxílicos (por ejemplo ácido fórmico, ácido acético), ácidos minerales (por ejemplo ácido sulfúrico, halogenuros de hidrógeno, o bien hidrácidos halogenados), y sus mezclas de empleo. Son preferentes agua, carbonatos (por ejemplo carbonato de propileno), nitrilos (por ejemplo acetonitrilo), y sus mezclas.
- Sales conductoras disueltas en los mismos; sales conductoras electrolíticas son sales que contienen iones seleccionados a partir del grupo de iones halogenuro (ion fluoruro, ion cloruro, ion bromuro, ion yoduro),
25 iones hidroxilo, aniones de ácidos inorgánicos (por ejemplo iones fosfato, iones sulfato, iones nitrato, iones hexafluorofosfato, iones tetrafluorborato, iones perclorato, iones clorato, iones hexafluorantimoniato, iones hexafluorarseniato, iones cianuro), o aniones de ácidos orgánicos (por ejemplo iones acetato, iones formiato, iones ácido trifluoroacético, ion trifluorometanosulfonato, iones pentafluoretanosulfonato, iones
30 nonafluorbutanosulfonato, iones butirato, iones citrato, iones fumarato, iones glutarato, iones lactato, iones malato, iones malonato, iones oxalato, iones piruvato, iones tartrato). Son especialmente preferentes iones halogenuro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato e iones tetrafluorborato; así como cationes seleccionados a partir del grupo de iones hidrógeno (H^+), cationes metálicos alcalinos o alcalinotérreos (por ejemplo litio, sodio, potasio, magnesio, calcio), así como cationes amonio
35 amonio substituidos o no substituidos (por ejemplo tetrabutilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio), pudiendo ser los substituyentes en general grupos alquilo. Son especialmente preferentes iones hidrógeno, iones litio, iones sodio, iones potasio, iones tetrabutilamonio, y sus mezclas. En especial las sales conductoras: NaCl, KCl, LiPF₆, LiBF₄, NaBF₄, NaPF₆, NaClO₄, NaOH, KOH, Na₃PO₄, K₃PO₄, Na₂SO₄, NaSO₃CF₃, LiSO₃CF₃, (CH₃)₄NOH, n-Bu₄NOH, (CH₃)₄NCl, n-Bu₄NCl, (CH₃)₄NBr, n-Bu₄NBr, n-Bu₄NPF₆, h-Bu₄NBF₄, n-Bu₄NClO₄, y sus mezclas, representando n-Bu el grupo n-butilo.
- Aditivos electrolíticos; aditivos electrolíticos son agentes tensioactivos, que pueden ser no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros, son especialmente preferentes agentes tensioactivos no iónicos (por
45 ejemplo polialquilenglicoléter, propoxilatos de alcoholes grasos, alquilglucósidos, alquilpoliglucósidos, etoxilatos de octilfenol, etoxilatos de nonilfenol, saponinas, fosfolípidos); tampones (por ejemplo tampón ácido carbónico-bicarbonato, tampón ácido carbónico-silicato, tampón ácido acético-acetato, tampón fosfato, tampón amoniaco, tampón ácido cítrico o citrato, tris(hidroximetil)aminometano, ácido 4-(2-hidroxietil)-1-piperazin-etanosulfónico, ácido 4-(2-hidroxietil)-piperazin-1-propanosulfónico, ácido 2-(N-morfolino)etanosulfónico, tampón barbitol-acetato), modificadores de la viscosidad, estabilizadores, catalizadores, pesticidas, aditivos conductores, agentes anticongelantes, estabilizadores de temperatura,
50 antiespumantes.

Los componentes del electrolito citados anteriormente (por ejemplo sales conductoras, disolventes, aditivos) se pueden combinar de cualquier modo con los componentes redox activos citados anteriormente.

Las pilas de flujo redox preferentes según la invención contienen en especial carbonatos (por ejemplo carbonato de propileno) como disolvente electrolítico en combinación con sales conductoras electrolíticas, de modo muy especialmente preferente con sales conductoras electrolíticas

- 5
- que contienen aniones seleccionados a partir del grupo de aniones de ácidos inorgánicos o aniones de ácidos orgánicos, siendo especialmente preferentes iones halogenuro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato e iones tetrafluorborato, y
 - que contienen cationes seleccionados a partir del grupo de iones hidrógeno (H^+), cationes metálicos alcalinos o alcalinotérreos (por ejemplo litio, sodio, potasio, magnesio, calcio), así como cationes amonio substituidos o no substituidos (por ejemplo tetrabutilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio), pudiendo ser los substituyentes en general grupos alquilo. Son especialmente preferentes iones litio, iones sodio, iones potasio, iones tetrabutilamonio.
- 10

En especial se emplean las siguientes sales conductoras: $LiPF_6$, $LiBF_4$, $NaBF_4$, $NaPF_6$, $NaClO_4$, $NaSO_3CF_3$, $LiSO_3CF_3$, $(CH_3)_4NOH$, $n-Bu_4NOH$, $(CH_3)_4NCl$, $n-Bu_4NCl$, $n-Bu_4NPF_6$, $n-Bu_4NBF_4$, $n-Bu_4NClO_4$.

15 Las pilas de flujo redox preferentes según la invención contienen en especial agua como disolvente electrolítico en combinación con sales conductoras electrolíticas, de modo muy especialmente preferente con sales conductoras electrolíticas

- 20
- que contienen aniones seleccionados a partir del grupo de aniones de ácidos inorgánicos o aniones de ácidos orgánicos, siendo especialmente preferentes iones halogenuro, iones hidróxido, iones fosfato, iones nitrato, iones sulfato, iones acetato, iones ácido trifluoracético, ion trifluormetanosulfonato e iones perclorato, y
 - que contienen cationes seleccionados a partir del grupo de iones hidrógeno (H^+), cationes metálicos alcalinos o alcalinotérreos (por ejemplo litio, sodio, potasio, magnesio, calcio), siendo especialmente preferentes iones hidrógeno, litio, sodio, potasio.

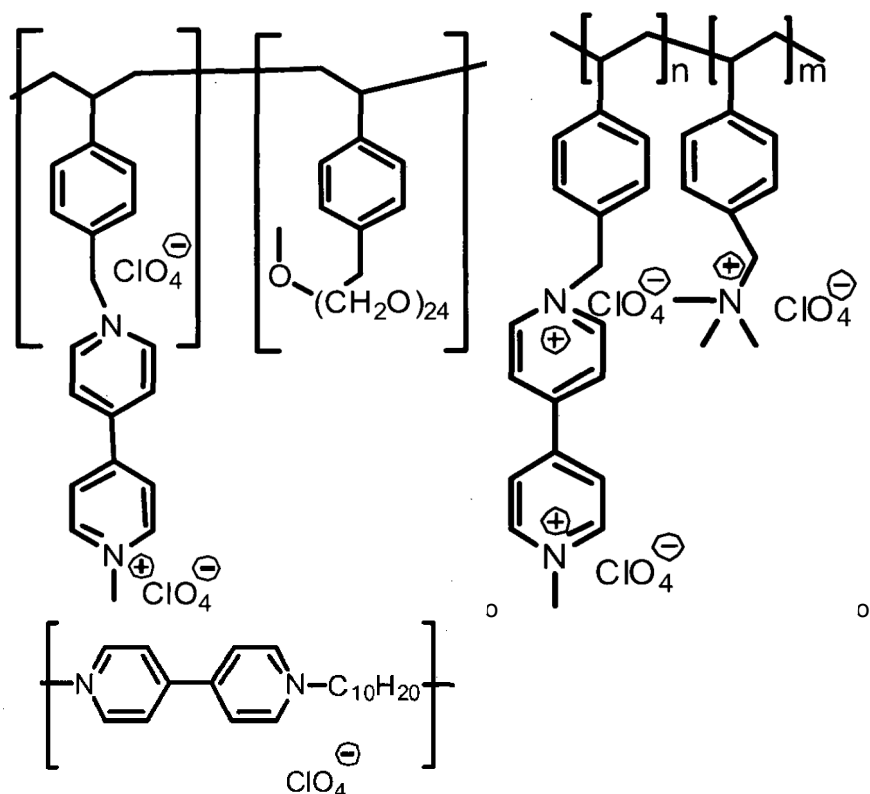
25 En especial se emplean las siguientes sales conductoras: $NaCl$, KCl , $NaClO_4$, $NaOH$, KOH , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $NaSO_3CF_3$, $LiSO_3CF_3$.

Las pilas de flujo redox preferentes según la invención contienen en especial carbonatos (por ejemplo carbonato de propileno) como disolvente electrolítico en combinación con oligómeros o polímeros, que presentan al menos un tipo de una unidad redox activa en la cadena lateral, y que portan, en caso dado, cadenas laterales, o bien funcionalidades solubilizadoras,

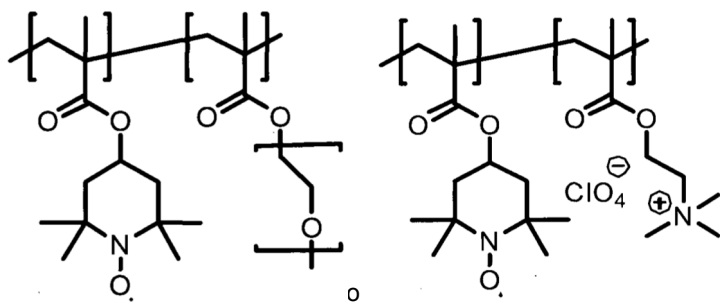
- 30
- empleándose como unidad redox activa 4,4'-bipiridinas N,N'-substituidas, quinonas, antraquinonas, radicales verdazilo, borodipirrometenos, radicales nitroxilnitróxido o radicales nitróxido, de modo especialmente preferente el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-óxido y cloruro de N-metil-[4,4'-bipiridin]-i-ilo, o
 - empleándose como conector L1 a L26 en especial L3, L4, L5, L6, L8, L12 y L19, o
- 35
- empleándose como grupo polimerizable M1 a M59 en especial M1, M2, M6, M7, M8, M9, M11, M14, M21, M22, M23, M45 y M46, o
 - empleándose como comonomero CM1 a CM9 o CM15 a CM27 en especial CM4, CM9, CM17 a CM21 y CM 26.

40 Las pilas de flujo redox muy especialmente preferentes según la invención contienen en especial carbonatos (por ejemplo carbonato de propileno) como disolvente electrolítico en combinación con oligómeros o polímeros, que presentan al menos un tipo de una unidad redox activa, y que portan, en caso dado, cadenas laterales, o bien funcionalizades solubilizadoras

- empleándose como anolito los siguientes componentes redox activos:



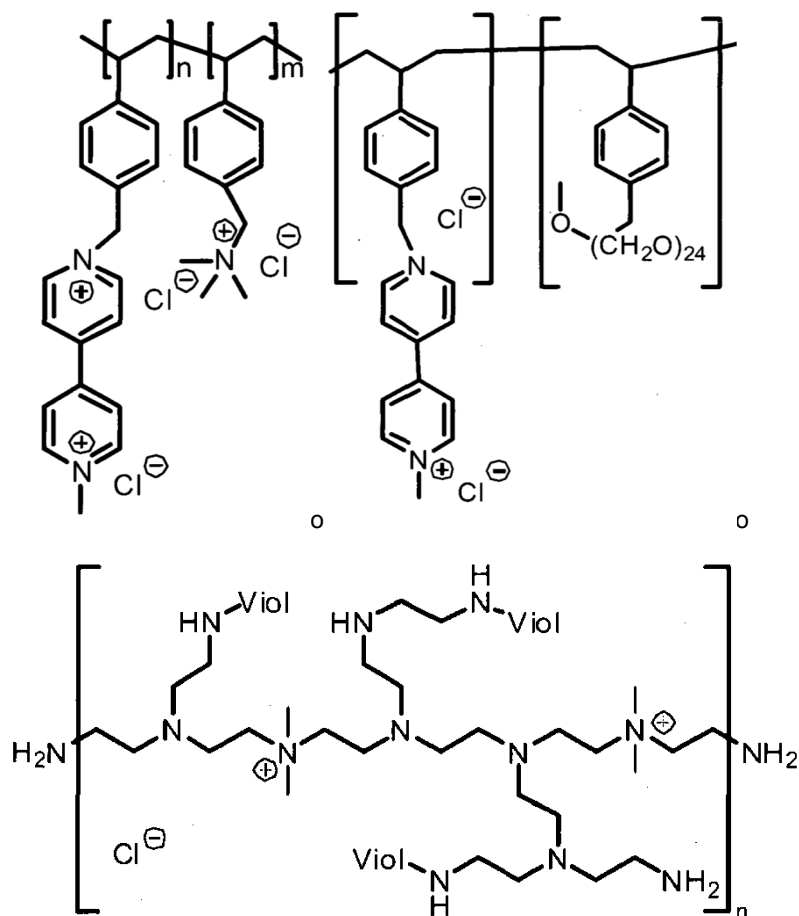
- y empleándose como catolito los siguientes componentes redox activos:



Las pilas de flujo redox preferentes según la invención contienen en especial agua como disolvente electrolítico en combinación con oligómeros o polímeros, que presentan al menos un tipo de una unidad redox activa en la cadena lateral, y que portan, en caso dado, cadenas laterales, o bien funcionalidades solubilizadoras,

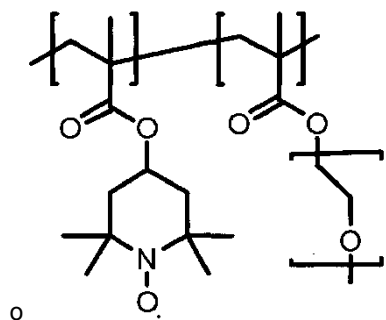
- empleándose como unidad redox activa 4,4'-bipiridinas N,N'-substituidas, quinonas, antraquinonas, radicales verdazilo, borodipirrometenos, radicales nitroxilnitróxido o radicales nitróxido, de modo especialmente preferente el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo, cloruro de N-metil-[4,4'-bipiridin]-i-io, cloruro de 1-(2-(trimetilamonio)etil)-[4,4'-bipiridin]-1-io, o
- empleándose como conector L1 a L26 en especial L3, L4, L5, L6, L8, L12 y L19, o
- empleándose como grupo polimerizable M1 a M59 en especial M1, M2, M6, M7, M8, M9, M11, M14, M21, M22, M23, M45 y M46, o
- empleándose como comonómero CM1 a CM9 o CM15 a CM27 en especial CM4, CM9, CM16 a CM21 y CM 26, o

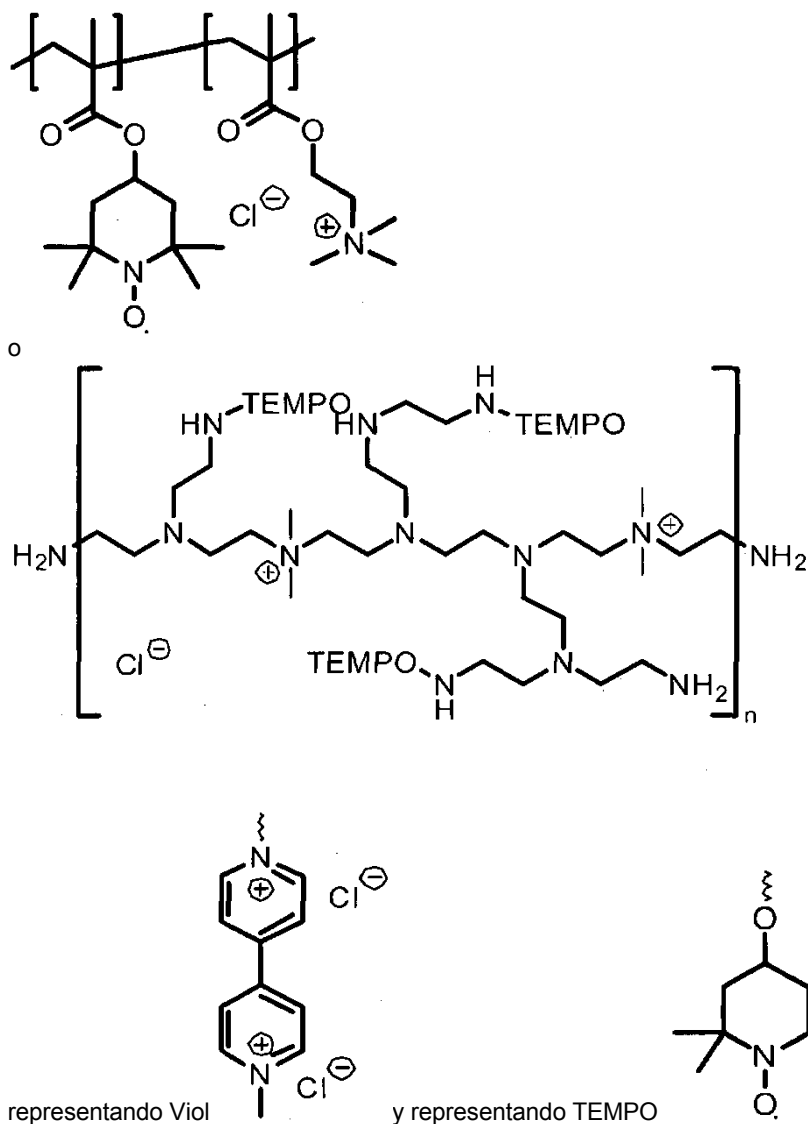
- empleándose como anolito los siguientes componentes redox activos:



5

- empleándose como catolito los siguientes componentes redox activos:





- 5 Mediante dichos componentes redox activos de ambas cámaras, presentes en substancia, en forma disuelta o en forma dispersada, y la separación de sus circuitos de flujo con la selectividad citada anteriormente, se crea una pila de flujo redox que no contiene electrolitos que requieren costes elevados y tóxicos, o bien dañinos, que pueden escapar y cargar el medio ambiente en caso de accidente.

Son ejemplos de componentes de la pila de flujo redox presentes forzosamente

- 10
- electrolitos,
 - agentes de transporte, como bombas, así como tanques y tubos para el transporte y el almacenaje de componentes redox activos,
 - electrodos, preferentemente constituidos por, o que contienen grafito, tela no tejida de grafito, papel de grafito, alfombras de nanotubos de carbono, carbón activo, hollín o grafeno,
- 15
- conductores de corriente, como por ejemplo de grafito o de metales.

Según la invención, el electrodo positivo puede contener los siguientes materiales adicionales, o estar constituido por éstos:

5 titanio revestido de metal noble o revestido de diamante, niobio, wolframio, grafito, carburo de silicio o tántalo, en especial titanio revestido con óxido de platino y/o iridio y/o rutenio, diamante, o bien diamante dopado con componentes conductores de la electricidad, por ejemplo boro, carbono vidrioso (Lothar Dunsch: Elektrochemische Reaktionen an Glaskohlenstoff, Zeitschrift für Chemie, volumen 14, número 12, páginas 463-468, Diciembre de 1974, óxido de indio-estaño, plomo, aleación de plomo-plata, por ejemplo aleación de plomo-plata con un 1 % de plata, estaño, óxido de estaño, hollín, espinela (como se describen, por ejemplo, en el documento EP 0042984), perovskita (CaTiO₃), delafosita (que contiene óxido de cobre y/o hierro), antimonio, bismuto, cobalto, platino y/o negro de platino, paladio y/o negro de paladio, manganeso, polipirrol (como se describe por ejemplo en los documentos EP 0191726 A2, EP 0206133 A1), acero refinado, Hastelloy o aleaciones que contienen hierro-cromo-níquel.

Los electrodos positivos que contienen níquel se emplean preferentemente si el electrolito presenta un valor de pH alcalino de $\geq 7-8$, o si el electrolito es un disolvente orgánico anhidro, preferentemente un disolvente orgánico con un valor de pH alcalino de $\geq 7-8$.

15 En el caso de los materiales de electrodo descritos se pueden aplicar los siguientes procedimientos de revestimiento conocidos: deposición química de vapor (CVD), deposición física de vapor (PVD), deposición galvánica, deposición sin corriente a partir de una disolución líquida, que contiene el metal en forma disuelta y un agente reductor, y provocando el agente reductor la deposición del metal deseado sobre una superficie.

El electrodo negativo puede contener los siguientes materiales, o estar constituido por los mismos:

20 cinc, acero refinado, Hastelloy o aleaciones que contienen hierro-cromo-níquel, grafito, tela no tejida de grafito, papel de grafito, alfombras de nanotubos de carbono, carbón activo, hollín o grafeno.

Los electrodos negativos que contienen níquel se emplean preferentemente si el electrodo presenta un valor de pH alcalino de $\geq 7-8$, o si el electrolito es un disolvente orgánico anhidro, preferentemente un disolvente orgánico con un valor de pH alcalino de $\geq 7-8$.

25 Las pilas de flujo redox según la invención contienen como componente adicional un conductor de corriente. Éste tiene la tarea de producir un contacto eléctrico lo mejor posible entre material de electrodo y la fuente de corriente externa, o bien el cátodo.

Como conductor de corriente, en las pilas de flujo redox según la invención se pueden emplear aluminio, aleaciones de aluminio, acero refinado, Hastelloy, aleaciones de hierro-cromo-níquel, titanio o tántalo revestido con metal noble, en especial titanio, niobio, tántalo, hafnio, circonio revestido con platino y/o iridio y/o rutenio.

30 Para la producción de conductores de corriente se pueden aplicar, entre otros, los siguientes procedimientos de revestimiento conocidos: deposición química de vapor (CVD), deposición física de vapor (PVD), deposición galvánica, deposición sin corriente a partir de una disolución líquida, que contiene el metal en forma disuelta y un agente reductor, y provocando el agente reductor la deposición del metal deseado sobre una superficie.

35 Las investigaciones precedentes de la pila de flujo redox según la invención, en especial experimentos de carga/descarga repetidos varias veces, permiten concluir sobre una duración sensiblemente elevada y costes de producción reducidos, en contrapartida a los sistemas descritos inicialmente.

La pila de flujo redox según la invención se puede emplear en los más diversos campos. En este caso, en el sentido ulterior se puede tratar del almacenaje de energía eléctrica para aplicaciones móviles y estacionarias. La invención se refiere también al empleo de la pila de flujo redox para estos fines.

40 Son ejemplos de aplicaciones empleos en el campo de la electromovilidad, por ejemplo como acumulador en vehículos terrestres, aéreos y acuáticos, empleos como acumulador estacionario para el abastecimiento de corriente de emergencia, la compensación de cargas pico, así como para el almacenaje intermedio de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables, en especial en el sector de fotovoltaica y de energía eólica, a partir de centrales de gas, carbón, biomasa, de producción de energía mareomotriz y marina.

45 La pila de flujo redox según la invención se emplea preferentemente como acumulador estacionario para energía eléctrica.

Las pilas redox según la invención se pueden conectar entre de modo conocido en sí, en serie o en paralelo.

En la figura 1 se representa una pila de flujo redox según la invención como conexión básica.

5 La pila de flujo redox está constituida por dos semipilas (1) y (2) de idéntica construcción y producidas como cuerpos huecos de teflón, actuando la semipila (1) como cámara de anolito y la semipila (2) como cámara de catolito. Como materiales para las semipilas (1) y (2) se pueden aplicar también otros materiales sintéticos (como polipropileno, polietileno, y otros materiales sintéticos y polímeros citados, por ejemplo, en <http://www.polyquick.de/DE/unternehmen/>), o metales.

Ambas semipilas (1, 2) (para mayor claridad mostradas en representación explosiva) están conectadas con un límite de exclusión de 1000 g/mol a través de una membrana de exclusión por tamaños (3).

10 Cada semipila (1, 2) posee un apoyo de alimentación (4), así como un apoyo de descarga (5), a través de los cuales las semipilas (1, 2) a través de tubos flexibles respectivamente a un depósito de reserva (acumulador de líquido), que contienen el anolito, o bien el catolito para la correspondiente semipila (1), o bien (2) (para mayor claridad no representadas en el dibujo).

15 El anolito, o bien catolito (respectivamente como circuito de líquido separado a través de las semipilas (1), o bien (2) de la pila de flujo redox) se bombea a través de una bomba (del mismo modo no representada para mayor claridad) a partir del respectivo recipiente de reserva del proceso de carga/descarga a través de la correspondiente semipila (1), o bien (2) (indicado mediante representaciones por flechas en los apoyos de alimentación y descarga (4, 5)).

20 Cada semipila (1, 2) dispone respectivamente de electrodos internos de grafito/tela no tejida de grafito, en la que tiene lugar respectivamente una reacción de electrodo conocida en sí en la semipila (1, 2). Estos electrodos internos se realizan respectivamente como conductor de corriente dependiente de la polaridad (6) para la conexión eléctrica a partir de las semipilas (1, 2).

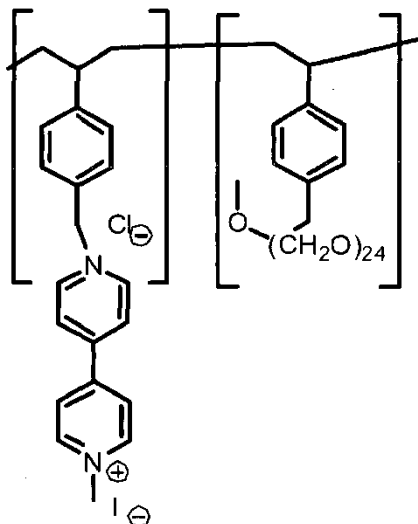
Ejemplos de realización:

Ejemplo 1:

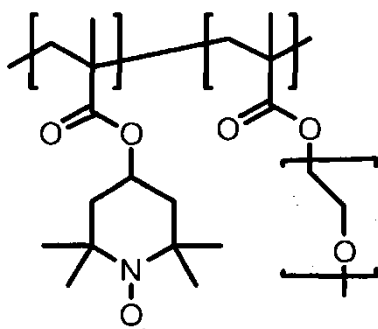
25 De manera preparatoria se introdujo una membrana de celulosa regenerada (límite de exclusión MWCO=1000 g/mol) una hora en agua destilada. Después se introdujo la membrana tres veces en acetonitrilo durante diez minutos respectivamente, y durante veinte minutos en carbonato de propileno. La membrana se montó en la pila de flujo redox, de modo que separaba el espacio anódico del espacio catódico. El espacio anódico se unió a un tanque de reserva, que estaba cargado con una disolución de 200 mg de polímero A disuelto en una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en carbonato de propileno (0,5 mol/L). El espacio catódico se unió a un tanque de reserva, que estaba cargado con una disolución de 200 mg de polímero B, disuelto en una disolución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en carbonato de propileno (0,5 mol/L). Las disoluciones se lavaron con argón (gas de protección) para eliminar oxígeno, y se condujo a través de las disoluciones una corriente de argón ligera durante el funcionamiento de la pila. Las disoluciones se hicieron circular en circuito entre el tanque de reserva y la pila de flujo redox por medio de una bomba de tubo flexible. Como conductor de corriente se emplearon electrodos de grafito, y como material de electrodo se empleó tela no tejida de grafito en la pila de flujo redox. Para la carga se aplicó una corriente constante de 10 mA, empleándose una tensión límite de carga de 1,6 V. Para la descarga se aplicó una corriente constante de 2 mA, empleándose una tensión límite de descarga de 0,5 V.

30

35



Polímero A

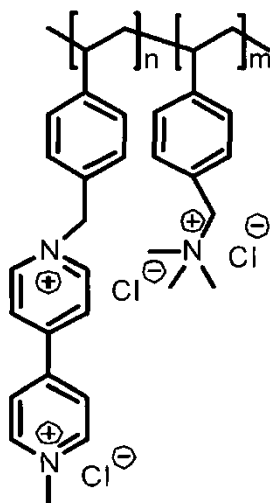


Polímero B

- 5 En la figura 3 se representan curvas de carga/descarga de estas pilas ejemplares.

Ejemplo 2:

- De manera preparatoria se introdujo una membrana de celulosa regenerada (límite de exclusión MWCO=1000 g/mol) una hora en agua destilada. La membrana se montó en la pila de flujo redox, de modo que separaba el espacio anódico del espacio catódico. El espacio anódico se unió a un tanque de reserva, que estaba cargado con una disolución de 200 mg de polímero C disuelto en una disolución de cloruro sódico en agua (0,5 mol/L). El espacio catódico se unió a un tanque de reserva, que estaba cargado con una disolución de 200 mg de polímero B, disuelto en una disolución de cloruro sódico en agua (0,5 mol/L). Las disoluciones se lavaron con argón (gas de protección) para eliminar oxígeno, y se condujo a través de las disoluciones una corriente de argón ligera durante el funcionamiento de la pila. Las disoluciones se hicieron circular en circuito entre el tanque de reserva y la pila de flujo redox por medio de una bomba de tubo flexible. Como conductor de corriente se emplearon electrodos de grafito, y como material de electrodo se empleó tela no tejida de grafito en la pila de flujo redox. Para la carga se aplicó una corriente constante de 10 mA, empleándose una tensión límite de carga de 1,5 V. Para la descarga se aplicó una corriente constante de 2 mA, empleándose una tensión límite de descarga de 0,7 V.



Polímero C

Síntesis de los polímeros

Polímero A

- 5 Se disolvieron 0,8 g de para-clorometilestireno, 0,8 mg de cloruro de para-(vinilbencil)trimetilamonio y 80 mg de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) en 5 ml de tolueno, se lavó veinte minutos con argón para eliminar oxígeno, y se calentó a 75°C durante 40 horas bajo agitación, y a continuación se eliminó el disolvente en vacío. La mezcla de productos se disolvió en 30 ml de dimetilsulfóxido, se mezcló con 1,2 g de yoduro de N-metil-4,4'-bipiridinio y se calentó 17 horas a 60°C bajo agitación. Después se dializó la mezcla de productos secuencialmente frente a dimetilsulfóxido y acetonitrilo en un tubo de diálisis (límite de exclusión MWCO=1000 g/mol). El disolvente se eliminó en vacío. El producto precipita como producto sólido rojizo con un peso molecular de 15000 g/mol (media numérica por medio de cromatografía de exclusión por tamaños, patrón de poliestireno).

Polímero B

- 15 En una mezcla de 3 ml de etanol/agua (4 : 1) se disolvieron 1 g de 4-metacrililoixi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 0,2 g de metacrilato de poli(etilenglicol)metiléter (peso molecular (media numérica) = 500 g/mol) y 4 mg de dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), la disolución se lavó veinte minutos con argón para eliminar oxígeno, y se calentó a 50°C durante veinte minutos bajo agitación. La mezcla de productos se mezcló con 5 ml de etanol, 80 mg de wolframato sódico y 5 ml de disolución de peróxido de hidrógeno (30 %), y se agitó cinco horas a 25°C. La mezcla de productos se dializó secuencialmente frente a agua y acetonitrilo en un tubo de diálisis (límite de exclusión MWCO=1000 g/mol), y el disolvente se eliminó en vacío. El producto precipita como producto sólido teñido de naranja, con un peso molecular de 18000 g/mol (media numérica determinada por medio de cromatografía de exclusión por tamaños, patrón de poliestireno).

Polímero C

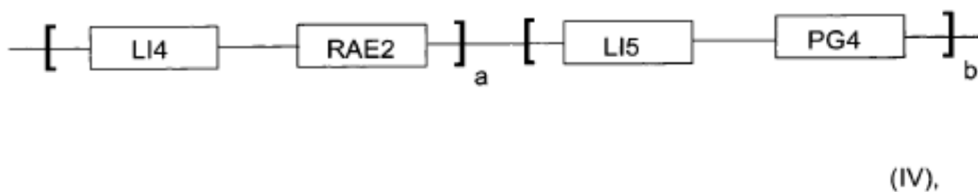
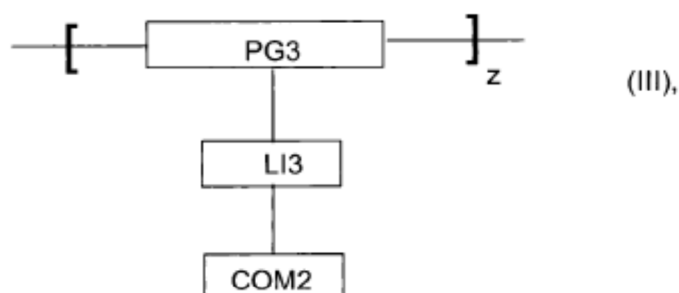
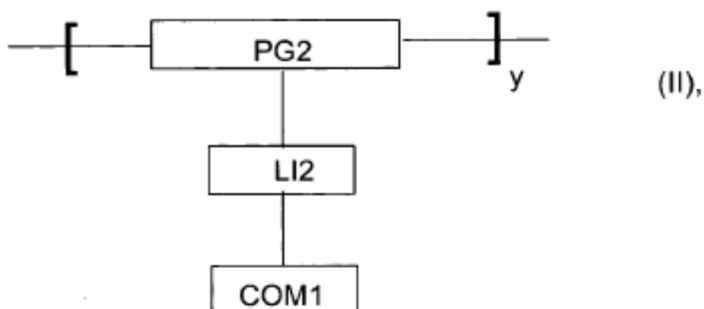
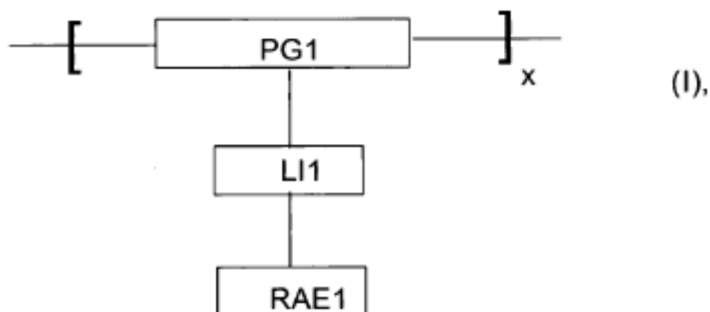
- 25 Se disolvieron 210 mg de para-clorometilestireno, 290 mg de cloruro de para-(vinilbencil)trimetilamonio y 14 mg de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) en 3,5 ml de dimetilsulfóxido, se lavó veinte minutos con argón para eliminar oxígeno, y se calentó a 80°C durante cuatro horas bajo agitación. La mezcla de productos se combinó con 420 mg de yoduro de N-metil-4,4'-bipiridinio, y se calentó veinte minutos a 80°C bajo agitación. Después se precipitó la mezcla de productos en acetona, y se dializó secuencialmente frente a agua, disolución de cloruro sódico diluida y agua en un tubo de diálisis (límite de exclusión MWCO=1000 g/mol). La disolución se congeló y se liofilizó. El producto precipita como material sólido convenientemente hidrosoluble, con un peso molecular de 18000 g/mol (determinado por medio de ultracentrifugado analítico).

Lista de signos de referencia empleados

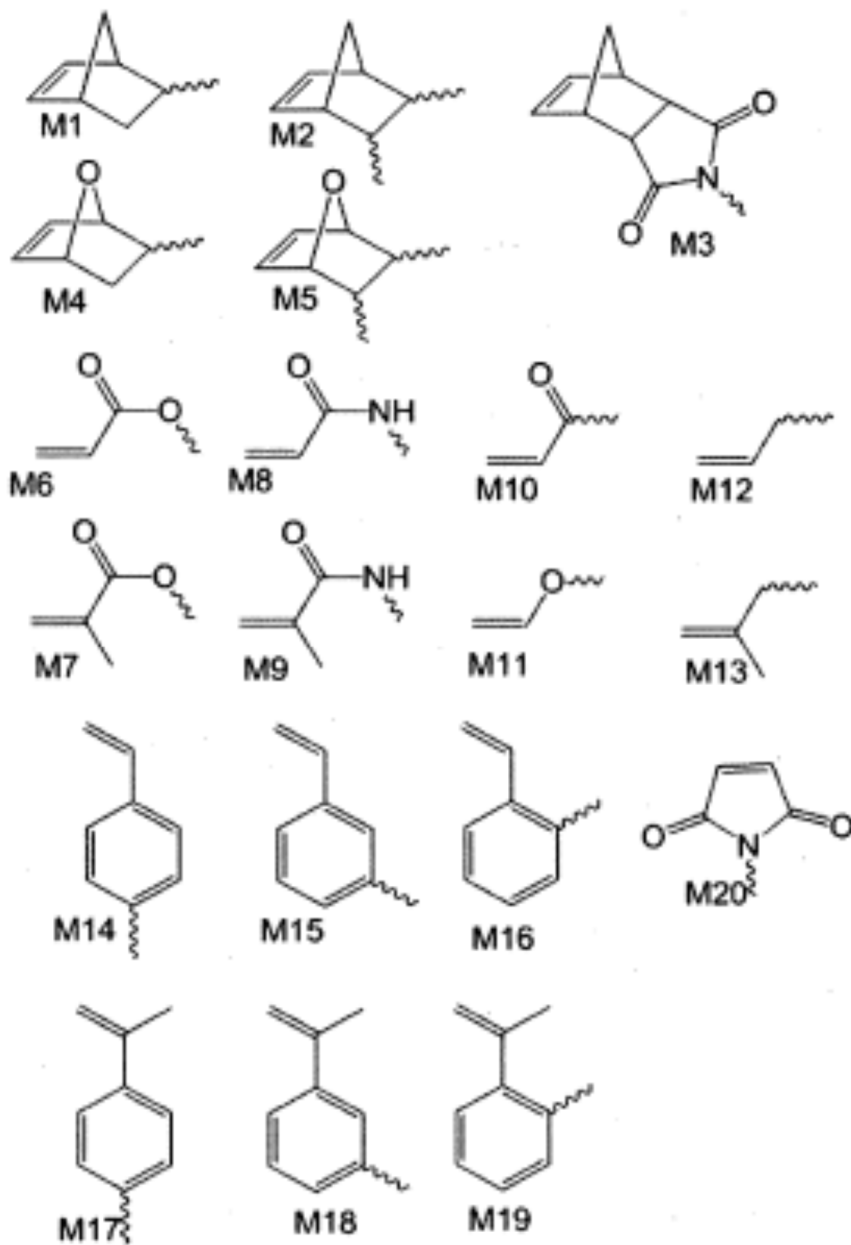
	1,2	- Semipila
	3	- Membrana de exclusión por tamaños
	4	- Apoyos de alimentación
5	5	- Apoyos de descarga
	6	- Conductor de corriente
	7	- Bomba
	8	- Tanque de reserva de anolito
	9	- Tanque de reserva de catolito
10	10	- Electrodo positivo
	11	- Electrodo negativo
	12	- Fuente de corriente externa/cátodo
	13	- Componentes redox activos en el catolito
	14	- Componentes redox activos en el anolito
15	15	- Ion cargado positivamente
	16	- Ion cargado negativamente

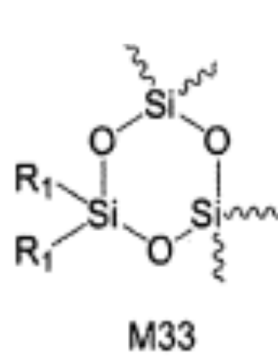
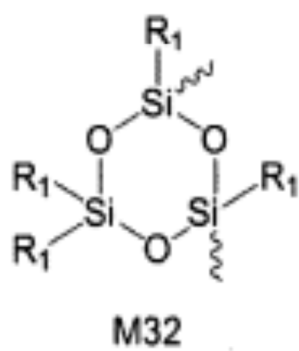
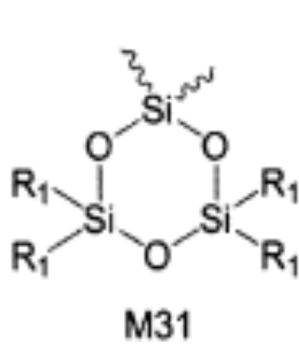
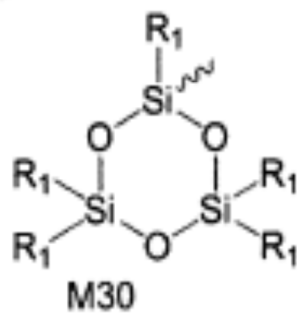
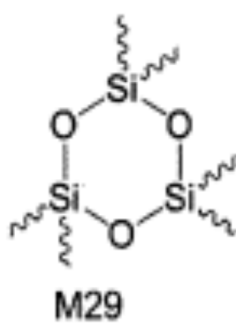
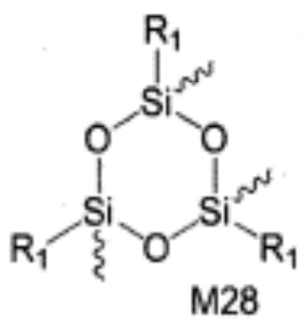
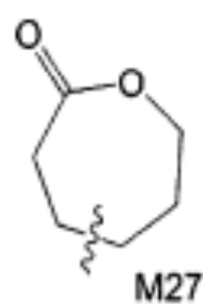
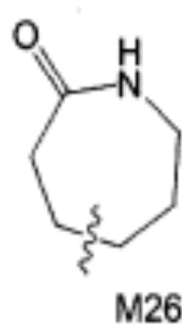
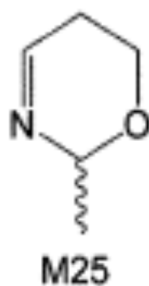
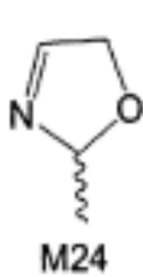
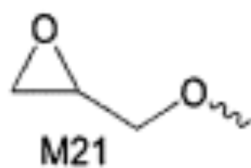
REIVINDICACIONES

- 1.- Pila de flujo redox para el almacenaje de energía eléctrica que contiene una pila de reacción con dos cámaras de electrodos (1, 2) para catolito y anolito, que están comunicadas respectivamente con al menos un acumulador de líquido, que están separados a través de una membrana para el intercambio iónico, y que están equipadas con los electrodos (10, 11), estando cargadas las cámaras (1, 2) respectivamente con componentes redox activos, o conteniendo éstos, que se presentan en sustancia, disueltos o dispersados en un disolvente electrolítico, siendo la membrana una membrana de exclusión por tamaños (3) con una selectividad de al menos 400 g/mol, presentando ambos componentes redox activos un peso molecular de al menos 400 g/mol, y conteniendo una unidad estructural de la fórmula I y de la fórmula II, o de la fórmula I, de la fórmula II y de la fórmula III, o de la fórmula IV,

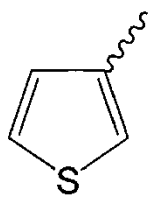


donde PG1, PG2, PG3 y PG4, independientemente entre sí, representan estructuras de polímeros orgánicos, que se derivan, independientemente entre sí, de monómeros para la polimerización por apertura de aillo, para la copulación oxidativa, para la policondensación, para la polimerización por metátesis con apertura de anillo, para la polimerización radicalaria o para la polimerización iónica, seleccionados a partir del grupo de monómeros M1 a M59

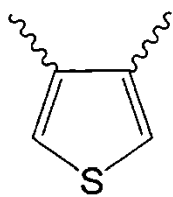




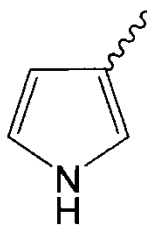
R₁ = metilo, etilo, fenilo



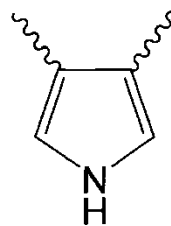
M34



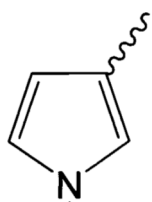
M35



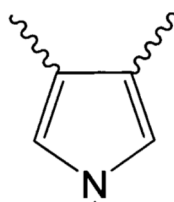
M36



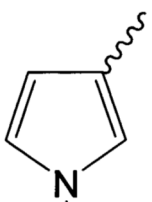
M37



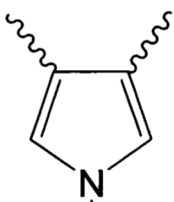
M38



M39

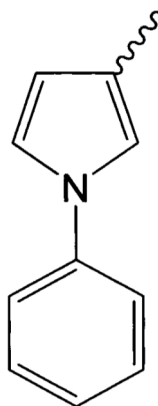


M40

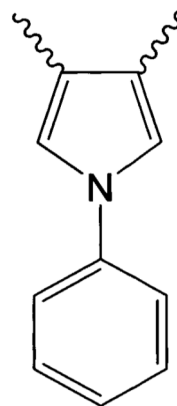


M41

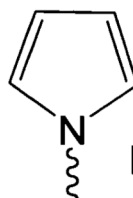
Alk: cadenas de alquilo hasta C₁₀



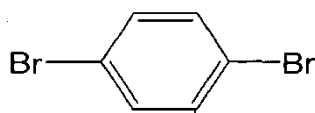
M42



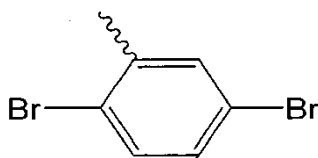
M43



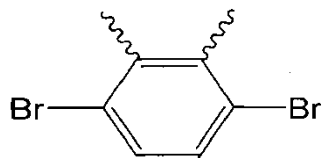
M44



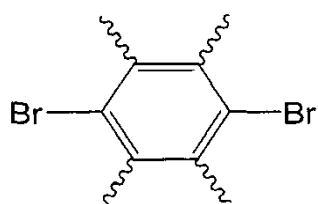
M45



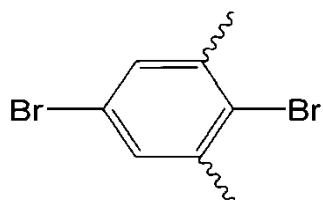
M46



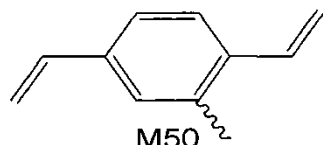
M47



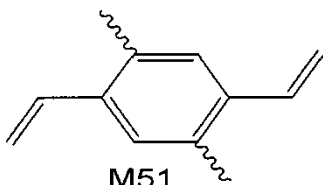
M48



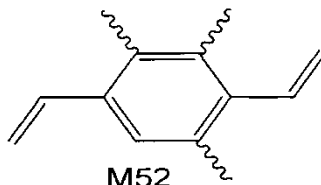
M49



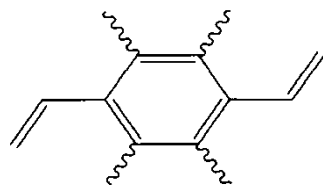
M50



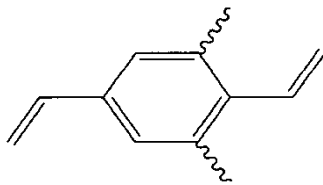
M51



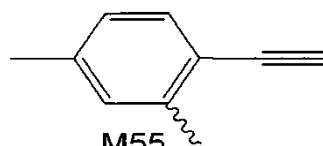
M52



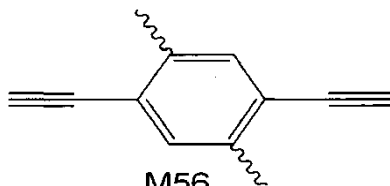
M53



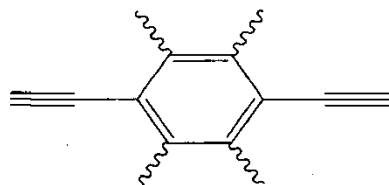
M54



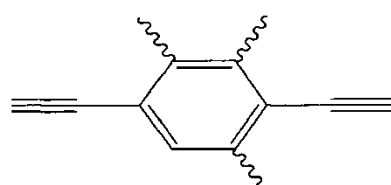
M55



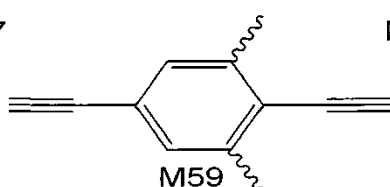
M56



M57



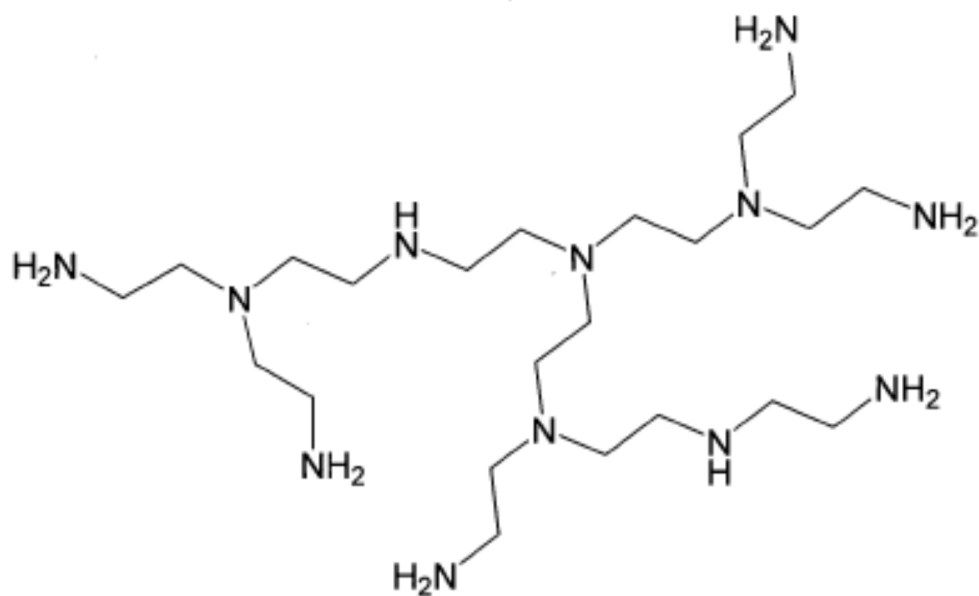
M58



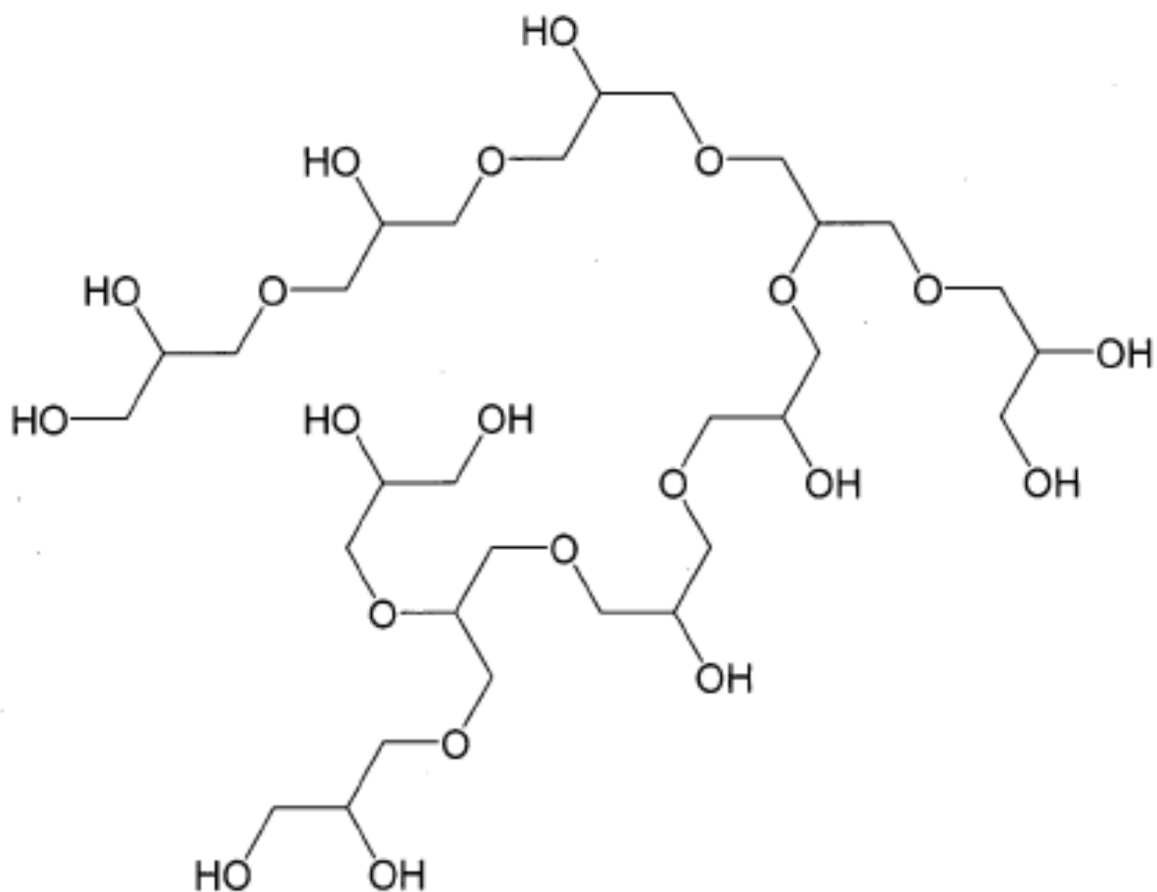
M59

10 donde los enlaces ondulados significan los enlaces covalentes LI1 a LI5, o las uniones con los grupos puente LI1 a LI5,

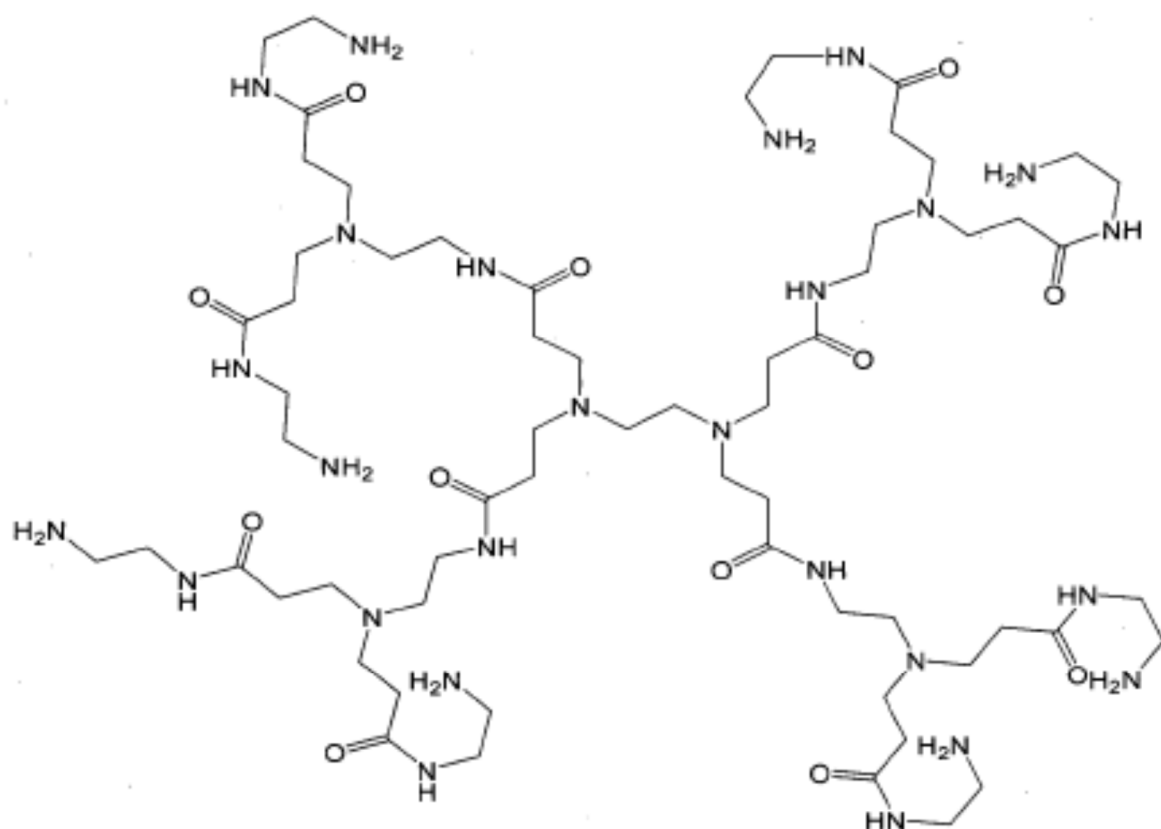
o donde PG1 representa una estructura de un polímero orgánico hiperramificado, que se deriva de las estructuras P1 a P9, y contiene el resto LI1 con al menos una de las estructuras L1 a L21 definidas a continuación, o en la que LI1 significa un enlace covalente, siendo P1 una polietilénimina hiperramificada de la siguiente estructura



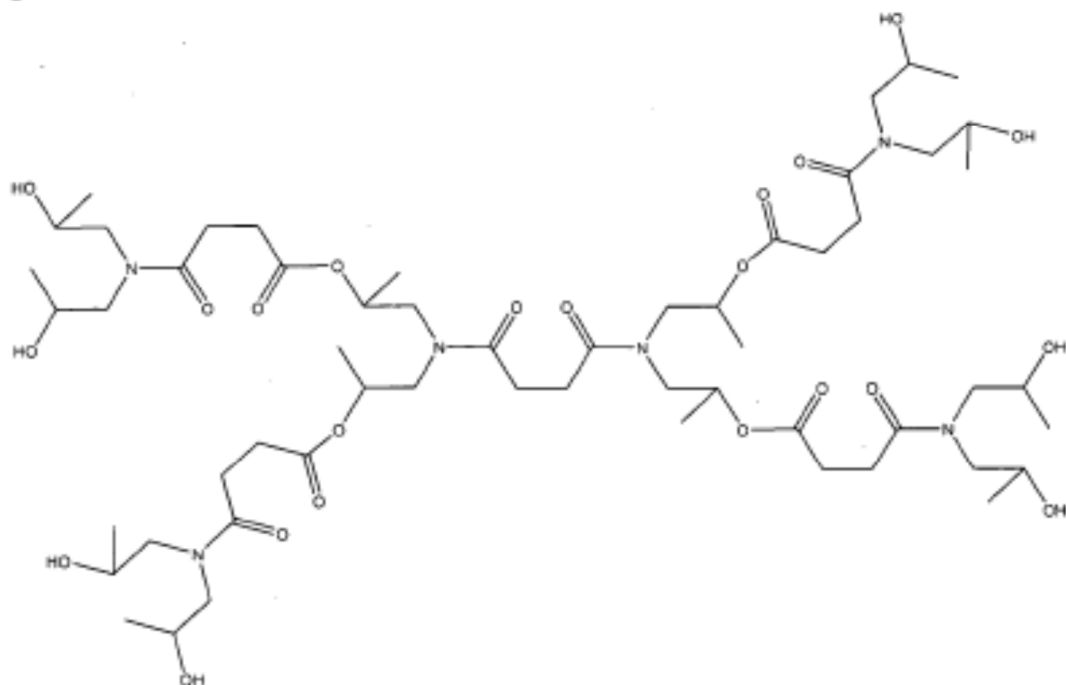
P2 es un poliglicerol hiperramificado de la siguiente estructura



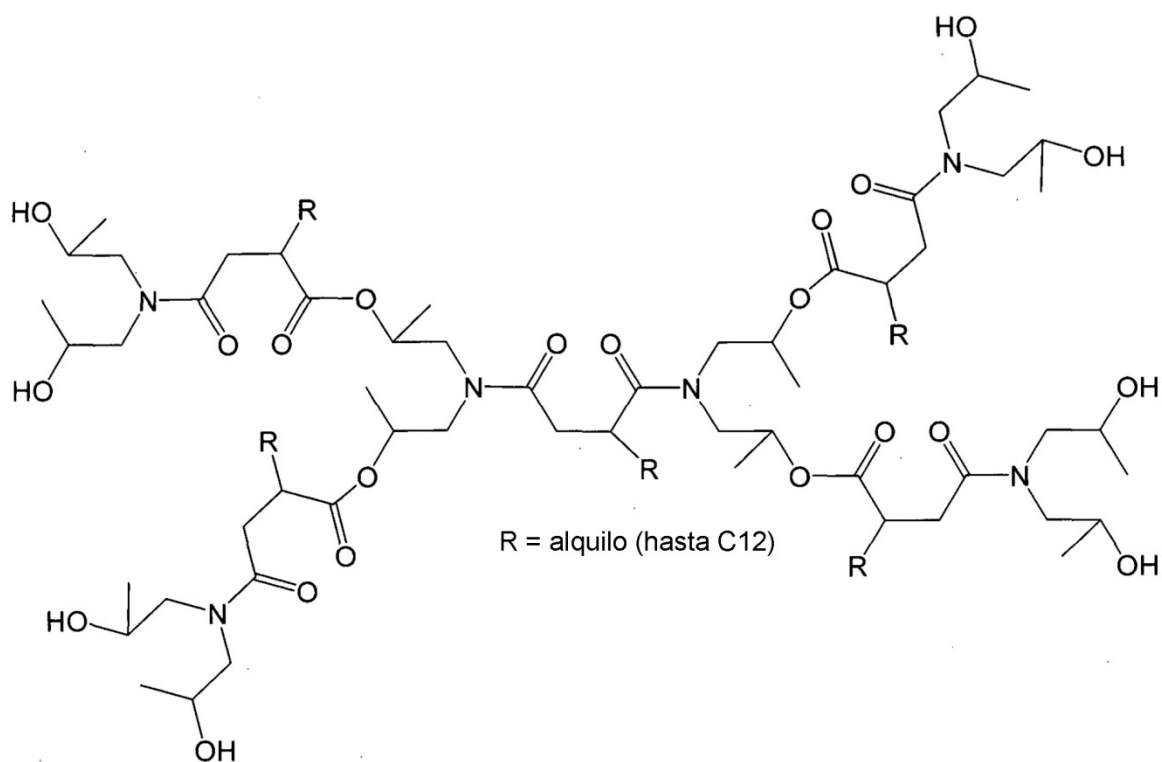
P3 a P7 son dendrímeros de las siguientes estructuras



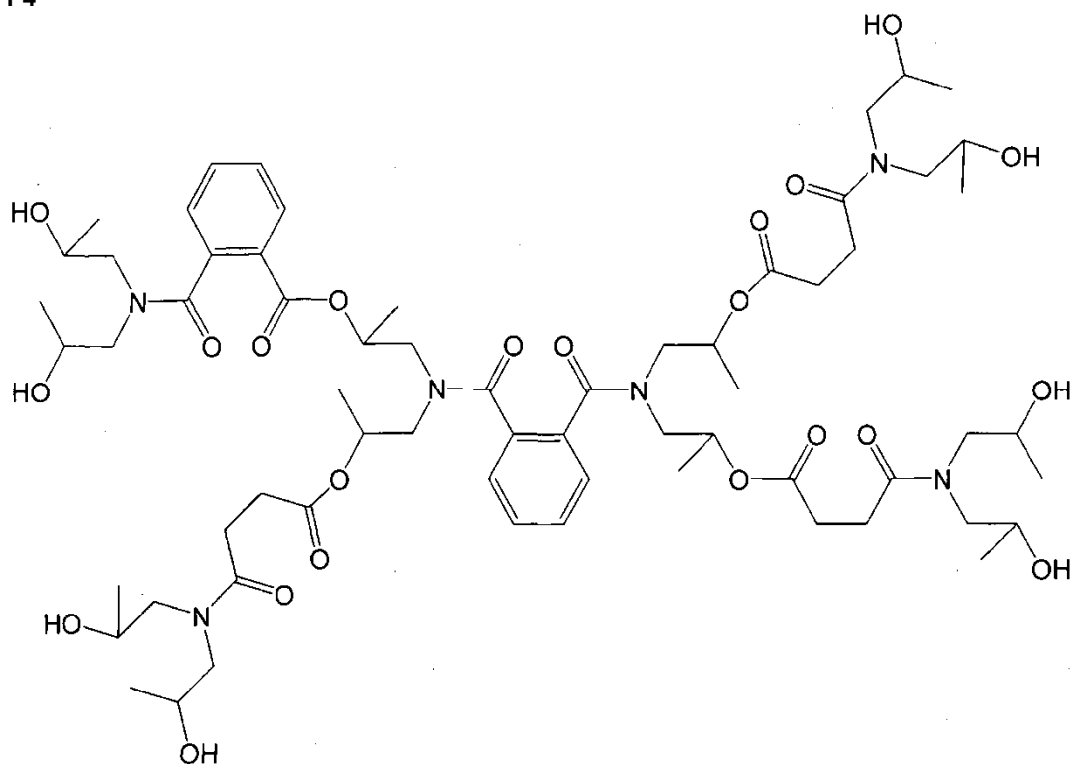
P3



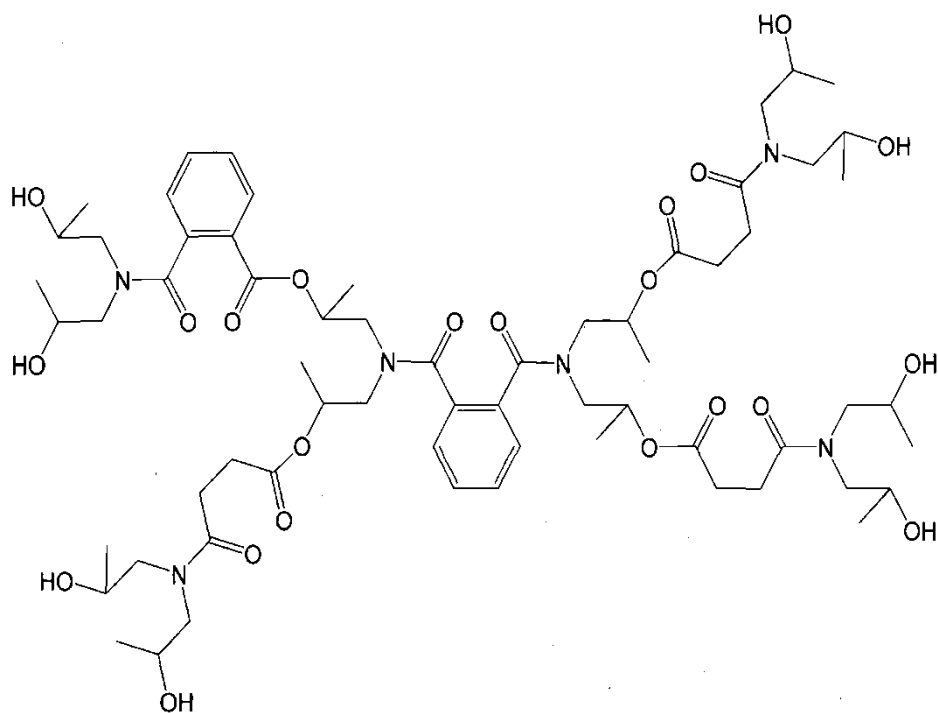
P4



P4

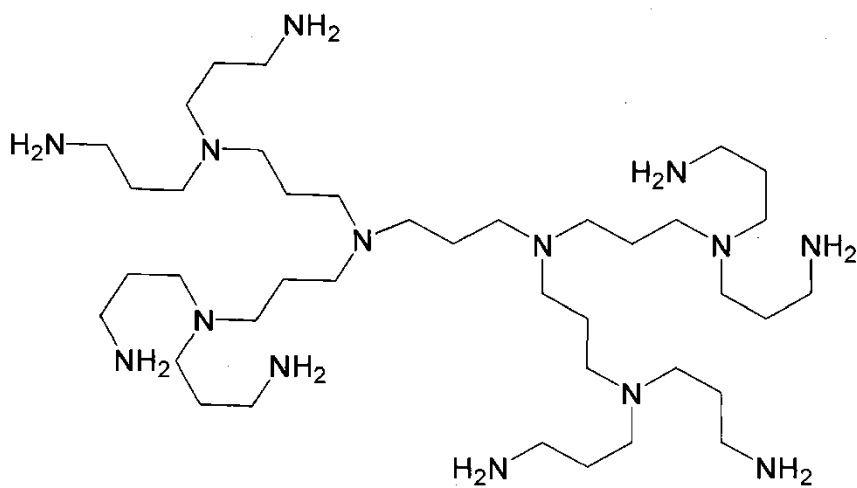


5 P5
P6 con una proporción molar de ácido ftálico respecto a ácido succínico de 10:90 a 30:70, de modo especialmente preferente 20:80

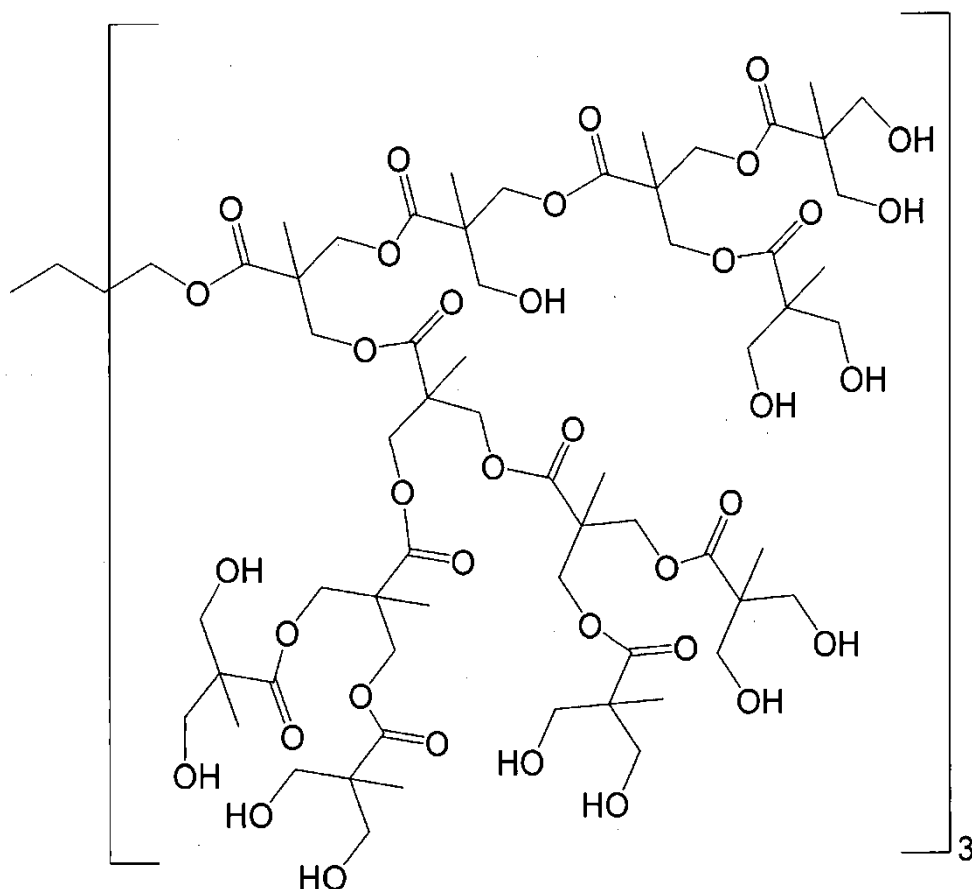


5 P7 es una estructura P6 hidrogenada con una proporción molar de ácido hexahidroftálico respecto a ácido succínico de 10:90 a 30:70, de modo especialmente preferente 20:80

P8 es un dendrímero de polipropilenimina o polipropilenimina hiperramificado de la siguiente estructura



10 y P9 es un poliéster hiperramificado de la siguiente estructura



RAE1 significa un grupo redox activo monovalente,

- 5 LI1, LI2 y LI3, independientemente entre sí, significan enlaces covalentes entre átomos de PG1 y RAE1 o PG2 y COM1 o PG3 y COM2, o grupos puente orgánicos divalentes seleccionados a partir de las estructuras L1 a L26 definidas a continuación,

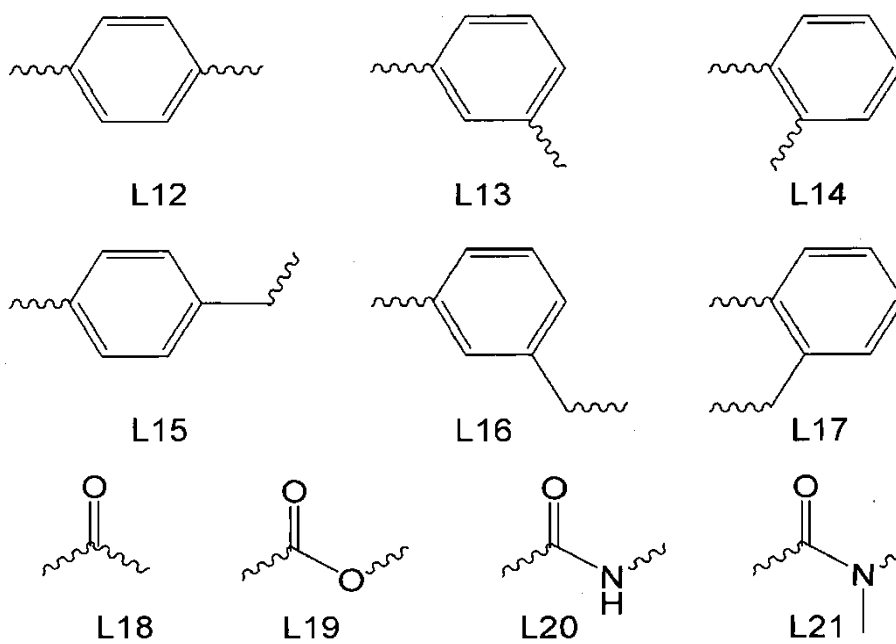
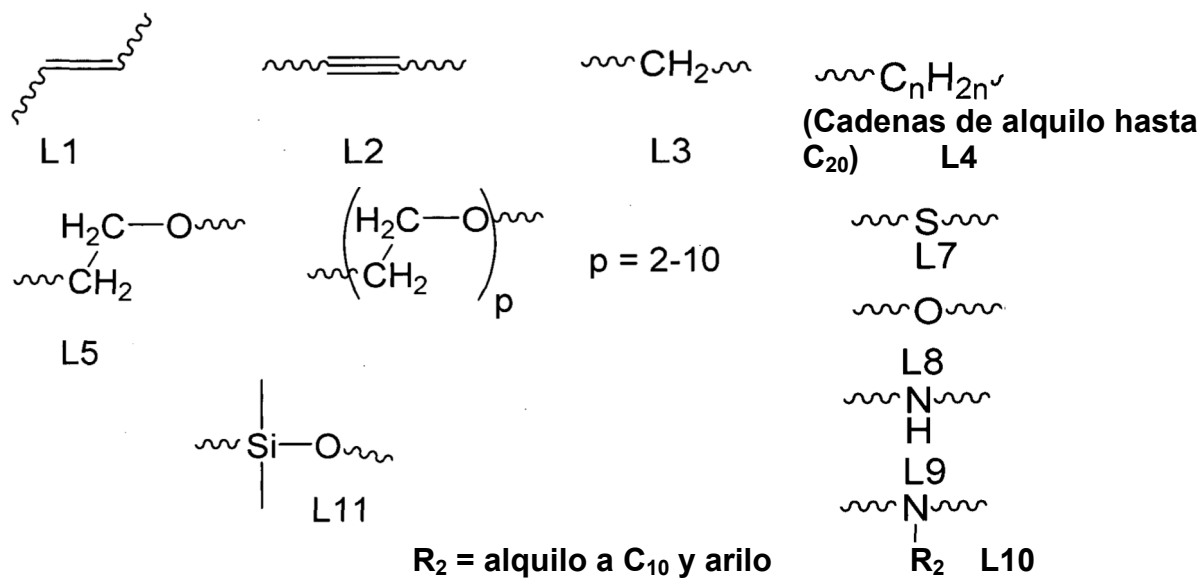
- 10 COM1 y COM2, independientemente entre sí, son hidrógeno, hidroxilo, un grupo amino, un grupo ácido sulfónico, o diferentes grupos laterales orgánicos monovalentes, que se seleccionan a partir de los restos de grupo alquil con hasta 20 átomos de carbono, de grupo carboxilo, de grupo alquilamino con hasta 20 átomos de carbono en el resto alquilo, de grupo dialquilamino con hasta 20 átomos de carbono en los restos alquilo, de grupo amida de ácido carboxílico, de grupo amida de ácido N-alquilcarboxílico con hasta 20 átomos de carbono en el resto alquilo, de grupo amida de ácido N,N-dialquilcarboxílico con hasta 20 átomos de carbono en los restos alquilo, o que se derivan de ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, acrilatos y metacrilatos de oligoetileno, estireno, sulfonato de estireno y sus sales, cloruro (vinilbencil)trimetilamónico y sales comparables, 15 butadieno, isopreno, óxido de etileno, óxido de propileno, vinilmetiléter, viniletiléter, tiofeno, 3-hexiltiofeno, 3,4-etilendioxitiofeno y pirrol,

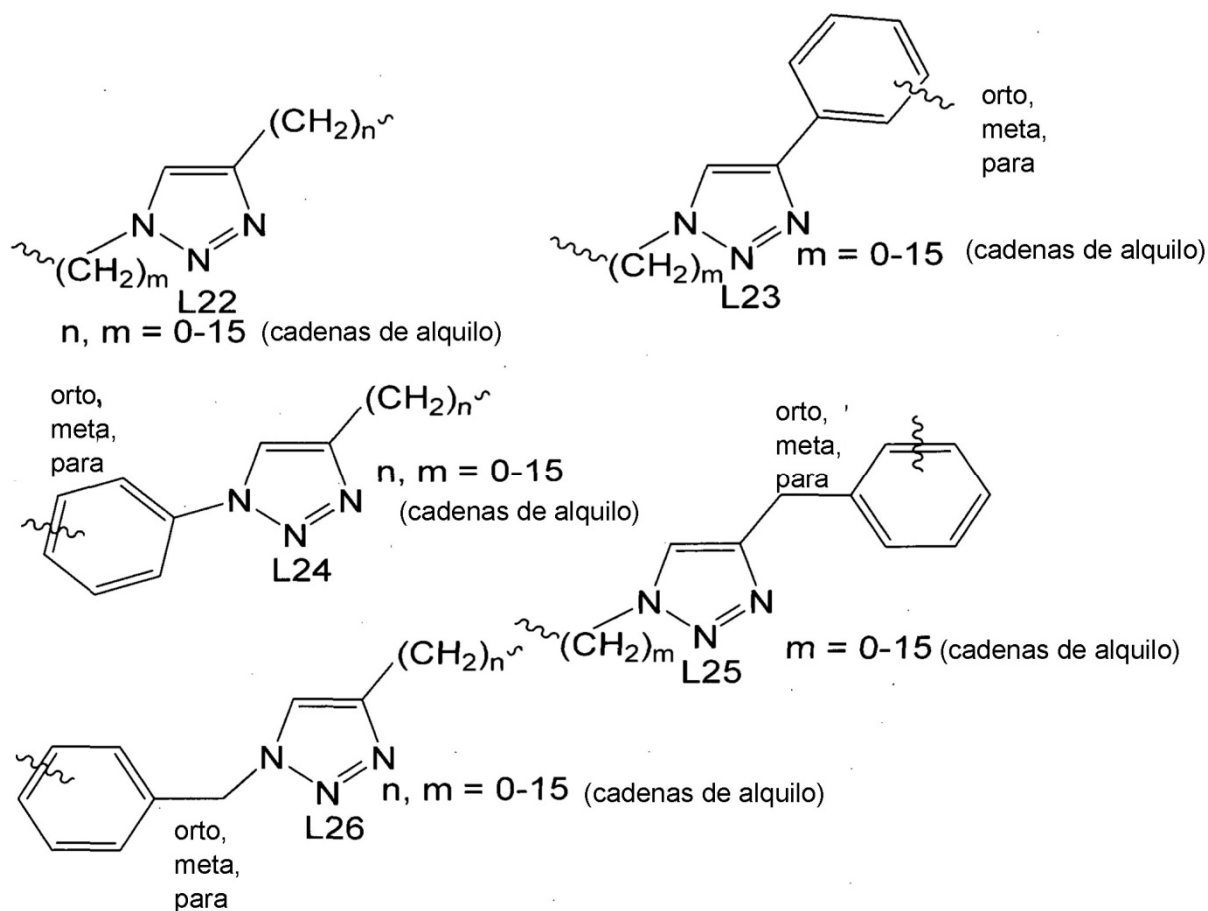
RAE2 significa un grupo redox activo divalente,

- 20 LI4 significa un enlace covalente entre átomos de dos grupos RAE2 o entre átomos de RAE2 y PG4, o es un grupo puente orgánico divalente seleccionado a partir de los restos L1 a L26 definidos anteriormente,

LI5 significa un enlace covalente entre átomos de dos grupos PG4 o entre átomos de RAE2 y PG4, o un grupo puente orgánico divalente seleccionado a partir de los restos L1 a L26 definidos anteriormente,

los restos de las fórmulas L1 a L26 tienen el siguiente significado





5 donde los enlaces ondulados significan las uniones con los grupos PG1 y RAE1, PG2 y COM1, PG3 y COM2, PG4 y RAE2 y dos grupos RAE2,

x es un número entero de ≥ 1 ,

y es un número entero de ≥ 0 ,

z es un número entero de ≥ 0 ,

10 a es un número entero de ≥ 1 , y

b es un número entero de ≥ 0 , y la diferencia de potencial entre las reacciones redox de los componentes redox activos, que se desarrollan respectivamente en el anolito y el catolito, se sitúa entre más de 0 y 4,0 V, con la condición de que poli(4, 4'-bipiridin-co-poli(etilenglicol)) esté excluido en el anolito como componente redox activo.

15 2.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que ésta contiene sales conductoras y/o aditivos ulteriores disueltos en el disolvente electrolítico.

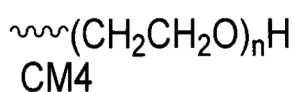
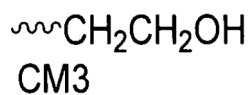
3.- Pila de flujo redox según la reivindicación 1, caracterizada por que COM1 y COM2, independientemente entre sí, están constituidos por monómeros de las fórmulas CM1 a CM9 y/o CM15 a CM27



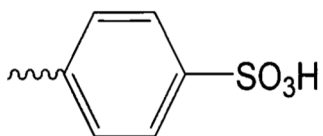
$\sim$ Alquilo

CM2

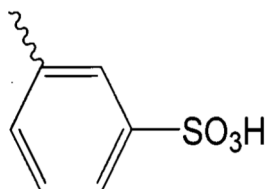
Alquilo hasta C₂₀



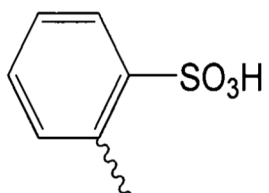
n =
2-20



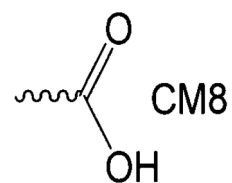
CM5



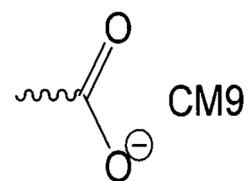
CM6



CM7

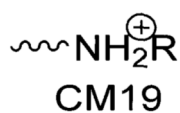
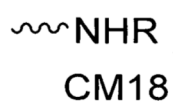
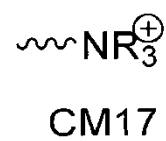
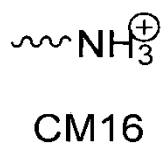
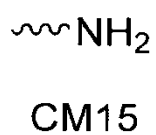


CM8

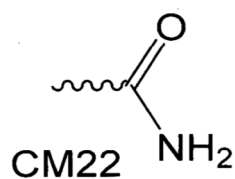
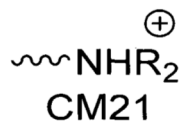
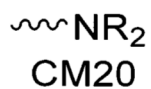


CM9

(Con contraión, como
por ejemplo Na⁺, K⁺,
sales amónicas, sales
alquilamónicas)



R = alquilo hasta C₂₀



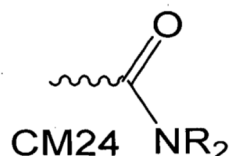
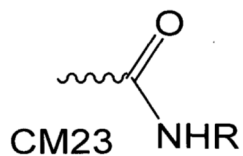
CM22



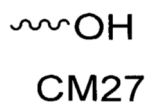
CM25



CM26

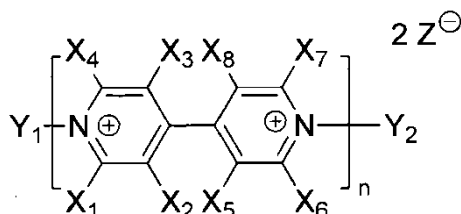


(Con contraión, como por ejemplo Na^+ , K^+ , sales amónicas, sales alquilamónicas)



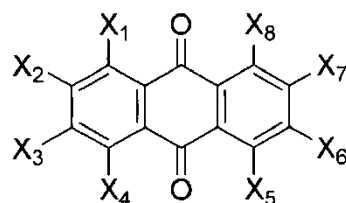
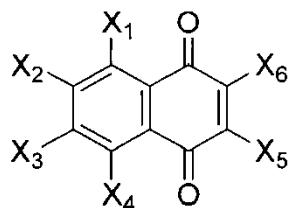
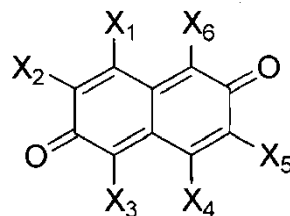
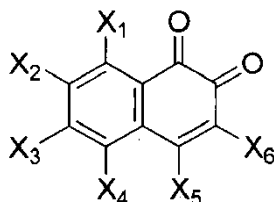
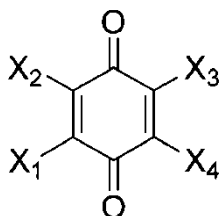
donde los enlaces ondulados significan las uniones con los grupos LI1 o LI2.

4.- Pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que RAE1 y RAE2, independientemente entre sí, se seleccionan a partir de los restos de las fórmulas RE1 a RE6, significando los restos de la fórmula RE1 4,4'-bipiridinas sustituidas o sus derivados, correspondientes a la siguiente estructura:

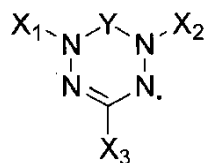


5

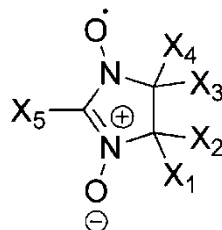
restos de la fórmula RE2 significan quinonas o sus derivados, correspondientes a las siguientes estructuras:



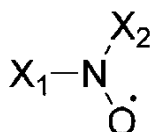
10 restos de la fórmula RE3 significan radicales verdazilo o sus derivados, correspondientes a la siguiente estructura:



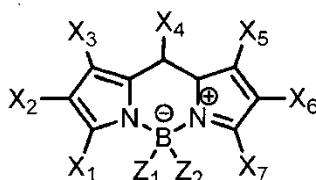
restos de la fórmula RE4 significan radicales nitroxilnitróxido o sus derivados, correspondientes a la siguiente estructura:



- 5 restos de la fórmula RE5 significan radicales nitróxido o sus derivados, correspondientes a la siguiente estructura:



restos de la fórmula RE6 significan borodipirrometenos o sus derivados, correspondientes a la siguiente estructura:



- 10 donde en estos restos RE1 a RE6

X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇ y X₈ en los restos RE1 y RE2, independientemente entre sí, son átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenilcarbonilo, grupos alquiniilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenilcarboxilato, grupos alquiniilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano y/o grupos nitro, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇ y X₈ estén unidos a uno de los grupos LI1, LI4, LI5 o PG1,

X₁, X₂ y X₃ en el resto RE3 adopta uno de los significados definidos para X₁ a X₈ en el resto RE1 o RE2,

X₁, X₂, X₃, X₄ y X₅ en el resto RE4 adopta uno de los significados definidos para X₁ a X₈ en el resto RE1 o RE2,

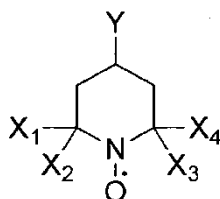
- 20 X₁ y X₂ en el resto RE5, independientemente entre sí, son grupos aromáticos, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos aldehído, grupos carboxilo, grupos alcoxycarbonilo, grupos ciano, grupos amino, grupos nitro, grupos nitroso, átomos de halógeno o hidrógeno, siendo X₁ y X₂ como grupo alifático saturado e insaturado, substituido o no substituido, lineal, cíclico o ramificado, y pudiendo contener este grupo alifático al menos un átomo de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, boro o halógeno, pudiendo X₁ y X₂ como grupo aromático estar substituido o no estar substituido, y pudiendo contener este grupo aromático al menos un átomo de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, boro o halógeno, pudiendo formar X₁ y X₂ como grupo hidroxilo una sal con un átomo metálico, pudiendo X₁ y X₂ como grupos alcoxi, aldehído, carboxilo, alcoxycarbonilo, ciano, amino, nitro o nitroso, estar substituidos o no substituidos, y pudiendo presentar estos grupos al menos un átomo de oxígeno, nitrógeno, silicio, fósforo, boro o halógeno, pudiendo ser X₁ y X₂ iguales o diferentes, y pudiendo formar X₁ y X₂ conjuntamente un anillo, siendo X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇, Z1 y Z2 en el resto RE6, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenilcarbonilo, grupos alquiniilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenilcarboxilato, grupos alquiniilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano,

grupos sulfonato y/o grupos nitro, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 y X_7 estén unidos a uno de los grupos LI1, LI4, LI5 o PG1,

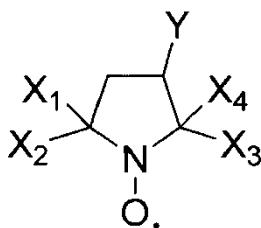
Y_1 e Y_2 pueden unir entre sí varias unidades 4,4'-bipiridina substituidas, adoptando n valores entre uno y cien mil, preferentemente entre uno y cien, de modo especialmente preferente entre uno y cinco, o los substituyentes Y_1 e Y_2 , independientemente entre sí, son hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinoilo, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquénilcarbonilo, grupos alquínilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquénilcarboxilato, grupos alquínilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi y/o grupos aralquilo, de modo especialmente preferente grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinoilo, grupos alcoxi, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi y/o grupos aralquilo, y de modo muy especialmente preferente grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo y/o grupos ariloxi, y

los aniones Z presentan carga negativa simple o doble y son aniones inorgánicos u orgánicos, que se presentan en un número de $2n$ en el caso de aniones de carga negativa simple, o en un número de n en el caso de aniones de carga negativa doble, y se seleccionan preferentemente a partir del grupo de iones halogenuro, como iones fluoruro, iones cloruro, iones bromuro, iones yoduro, o de iones hidróxido, de aniones de ácidos inorgánicos, en especial iones fosfato, iones sulfato, iones nitrato, iones hexafluorofosfato, iones tetrafluorborato, iones perclorato, iones clorato, iones hexafluorantimoniato, iones hexafluorarseniato o iones cianuro, o de aniones de ácidos orgánicos, preferentemente de iones acetato, iones formiato, iones ácido trifluoroacético, iones trifluormetanosulfonato, iones pentafluoretanosulfonato, iones nonafluorbutanosulfonato, iones butirato, iones citrato, iones fumarato, iones glutarato, iones lactato, iones malato, iones malonato, iones oxalato, iones piruvato, iones tartrato, y de modo especialmente preferente seleccionados a partir del grupo de iones halogenuro, iones hidróxido, iones fosfato, iones sulfato, iones perclorato, iones hexafluorofosfato e iones tetrafluorborato.

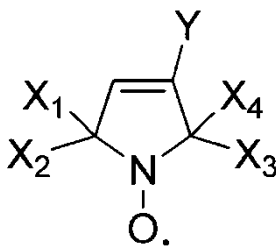
5.- Pila de flujo redox según la reivindicación 4, caracterizada por que RE5 se selecciona a partir de los restos estructura de anillo de piperidiniloxilo correspondiente a la siguiente fórmula:



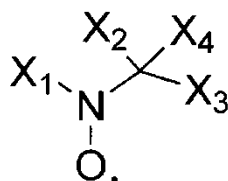
estructura de anillo de pirrolidinioxilo correspondiente a la siguiente fórmula:



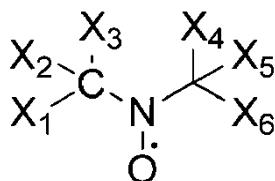
estructura de anillo de pirrolinioxilo correspondiente a la siguiente fórmula:



radical nitróxido asimétrico correspondiente a la siguiente fórmula:



radical nitróxido asimétrico correspondiente a la siguiente fórmula:



5

siendo X_1 , X_2 , X_3 y X_4 e Y, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinoilo, grupos alquiltio, grupos monoalquilamino, grupos dialquilamino, grupos haloalquilo, grupos haloalcoxi, grupos alquilcarbonilo, grupos alquenoilcarbonilo, grupos alquinoilcarbonilo, grupos alquilcarboxilato, grupos alquenoilcarboxilato, grupos alquinoilcarboxilato, grupos alcoxi, grupos cicloalquilo, grupos cicloalcoxi, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos ariloxi, grupos aralquilo, átomos de halógeno, grupos ciano y/o grupos nitro, preferentemente átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos ciano y/o grupos nitro, con la condición de que uno o dos de los puntos de enlace X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e Y estén unidos a uno de los grupos LI1, LI4, LI5 o PG1.

10

6.- Pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el componente redox activo contiene la unidad estructural de la fórmula I, que se deriva de las siguientes combinaciones de monómeros:

15

PG1 está constituido por una de las unidades monoméricas M1, M2, M4 o M5 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L1 a L6, L8 o L11 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

20

PG1 está constituido por la unidad monomérica M3 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L6, L12 a L17 o L22 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

25

PG1 está constituido por una de las unidades monoméricas M6 o M7 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L6, L12 a L17 o L22 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

30

PG1 está constituido por la unidad monomérica M10 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L6, L12 a L17 o L22 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

PG1 está constituido por la unidad monomérica M11 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L6, L12 a L17 o L22 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

35

PG1 está constituido por una de las unidades monoméricas M12 o M13 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L2 a L3, L12 a L17 o L22 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

PG1 está constituido por una de las unidades monoméricas M14 a M19 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L1 a L26 según la reivindicación 1, y

RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

5 PG1 está constituido por la unidad monomérica M20 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L6, L12 a L17 o L22 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

PG1 está constituido por la unidad monomérica M21 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L6, L11 a L17 o L22 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

10 PG1 está constituido por la unidad monomérica M22 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L4, L12 a L17 o L22 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

15 PG1 está constituido por la unidad monomérica M23 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L4, L12 a L17 o L22 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE5 según la reivindicación 4; o

PG1 está constituido por una de las unidades monoméricas M24 o M25 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L4, L12 a L17 o L22 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

20 PG1 está constituido por una de las unidades monoméricas M26 o M27 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L4 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

PG1 está constituido por una de las unidades monoméricas M28 a M33 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L4 o L11 a L17 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

25 o

PG1 está constituido por una de las unidades monoméricas M34 o M35 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L6, L8, L10 o L12 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

30 PG1 está constituido por una de las unidades monoméricas M36 a M43 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L6, L8, L10 o L12 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

PG1 está constituido por la unidad monomérica M44 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L6, L12 a L17 o L22 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

35 PG1 está constituido por una de las unidades monoméricas M45 a M49 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L1 a L6, L8, L10, L12 a L17 o L19 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4; o

40 PG1 está constituido por una de las unidades monoméricas M50 a M59 según la reivindicación 1, LI1 es uno de los grupos L3 a L4, L8 a L10, L12 a L17 o L19 a L26 según la reivindicación 1 y RAE1 es uno de los grupos RE1 a RE6 según la reivindicación 4.

7.- Pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el componente redox activo contiene las unidades estructurales de la fórmula I y II, derivándose las unidades estructurales de la fórmula II de las siguientes combinaciones de monómeros:

- PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M1, M2, M3 o M5 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente o uno de los grupos L3 o L4 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4 según la reivindicación 3; o
- 5 PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M1, M2, M3 o M5 según la reivindicación 1, LI2 es uno de los grupos L19 a L21 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4 o CM15 a CM17 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M1, M2, M3 o M5 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es uno de los restos CM8 a CM9 o CM22 a CM24 según la reivindicación 3; o
- 10 PG2 está constituido por la unidad monomérica M3 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente o uno de los grupos L3 a L6 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM9 o CM15 a CM24 según la reivindicación 3; o
- 15 PG2 está constituido por la unidad monomérica M3 según la reivindicación 1, LI2 es uno de los grupos L12 a L14 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM8 a CM9 o CM15 a CM24 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M6 o M7 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4 según la reivindicación 3; o
- 20 PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M6 o M7 según la reivindicación 1, LI2 es uno de los grupos L3 o L4 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4, CM8 a CM9 o CM15 a CM24 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M8 o M9 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4 según la reivindicación 3; o
- 25 PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M8 o M9 según la reivindicación 1, LI2 es uno de los grupos L3 o L4 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4, CM8 a CM9 o CM15 a CM24 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M6 a M9 según la reivindicación 1, LI2 es uno de los grupos L22 a L26 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4, CM8 a CM9 o CM15 a CM27 según la reivindicación 3; o
- 30 PG2 está constituido por la unidad monomérica M10 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por la unidad monomérica M10 según la reivindicación 1, LI2 es uno de los grupos L3 o L4 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4 según la reivindicación 3; o
- 35 PG2 está constituido por la unidad monomérica M11 según la reivindicación 1, LI2 es uno de los grupos L3 o L4 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M12 o M13 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es un resto CM1 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M12 o M13 según la reivindicación 1, LI2 es uno de los grupos L3 o L4 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4 según la reivindicación 3; o
- 40 PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M12 o M13 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es un resto CM1 según la reivindicación 3; o

- PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M14 o M17 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es un resto CM1 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M14 a M19 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es uno de los restos CM8 a CM9 o CM15 a CM26 según la reivindicación 3; o
- 5 PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M14 a M19 según la reivindicación 1, LI2 ist die Gruppe L3 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM15 a CM21 o CM27 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M14 a M19 según la reivindicación 1, LI2 ist die Gruppe L22 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4, CM8 a CM9 o CM15 a CM27 según la reivindicación 3; o
- 10 PG2 está constituido por la unidad monomérica M20 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente o uno de los grupos L3 a L4 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por la unidad monomérica M20 según la reivindicación 1, LI2 es uno de los grupos L12 a L14 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM2, CM8 a CM9 o CM15 a CM27 según la reivindicación 3; o
- 15 PG2 está constituido por la unidad monomérica M21 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por la unidad monomérica M21 según la reivindicación 1, LI2 ist die Gruppe L12 según la reivindicación 1 y COM1 es un resto CM1 según la reivindicación 3; o
- 20 PG2 está constituido por la unidad monomérica M22 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es uno de los restos CM1 a CM4 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por la unidad monomérica M22 según la reivindicación 1, LI2 ist die Gruppen L12 según la reivindicación 1 y COM1 es un resto CM1 según la reivindicación 3; o
- 25 PG2 está constituido por la unidad monomérica M23 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es un resto CM1 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por la unidad monomérica M23 según la reivindicación 1, LI2 es uno de los grupos L12 a L17 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM9 o CM15 a CM21 según la reivindicación 3; o
- 30 PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M24 o M25 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es un resto CM2 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M24 o M25 según la reivindicación 1, LI2 es uno de los grupos L12 o L15 a L17 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM1 a CM2 según la reivindicación 3; o
- 35 PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M26 o M27 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es un resto CM1 según la reivindicación 3; o
- PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M28 a M33 según la reivindicación 1, LI2 ist eine Gruppe L3 según la reivindicación 1 y COM1 es un resto CM1 según la reivindicación 3; o
- 40 PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M28 a M33 según la reivindicación 1, LI2 ist eine Gruppe L12 según la reivindicación 1 y COM1 es un resto CM1 según la reivindicación 3; o

PG2 está constituido por la unidad monomérica M34 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es un resto CM1 según la reivindicación 3; o

PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M34 a M44 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es un resto CM2 según la reivindicación 3; o

5 PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M34 a M44 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente o uno de los grupos L3 a L4 según la reivindicación 1 y COM1 es uno de los restos CM15 a CM21 según la reivindicación 3; o

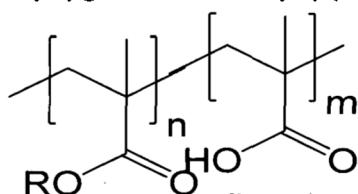
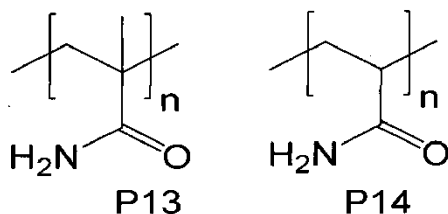
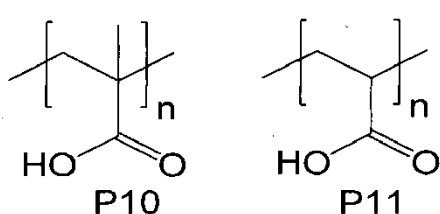
PG2 está constituido por la unidad monomérica M44 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es uno de los restos CM5 a CM7 según la reivindicación 3; o

10 PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M45 a M49 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es un resto CM1 según la reivindicación 3; o

PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M45 a M49 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es un resto CM2 según la reivindicación 3; o

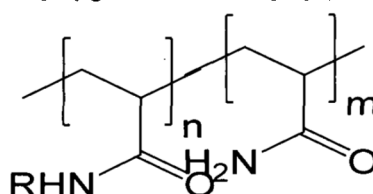
15 PG2 está constituido por una de las unidades monoméricas M50 a M59 según la reivindicación 1, LI2 es un enlace covalente y COM1 es un resto CM2 según la reivindicación 3.

8.- Pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que el componente redox activo contiene al menos una unidad estructural de la fórmula I, que se obtiene mediante reacción de una estructura básica polimérica funcionalizada con una unidad funcional constituida por un resto funcionalizado LI1, que está unido a un resto RAE1 mediante enlace covalente, presentando las estructuras básicas poliméricas las estructuras P10 a P21, ascendiendo la suma de los índices n+m a 1 en la estructura básica polimérica P12 y P15, y ascendiendo la fracción de unidades estructurales caracterizadas con $-\square_n-$, respecto a las unidades estructurales caracterizadas con $-\square_n-\square_m-$, a un 0 hasta un 100 % en peso



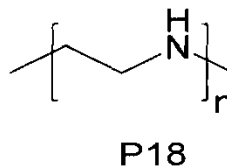
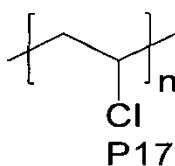
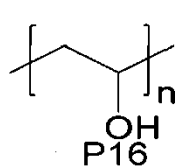
R = alquilo hasta C₂₀

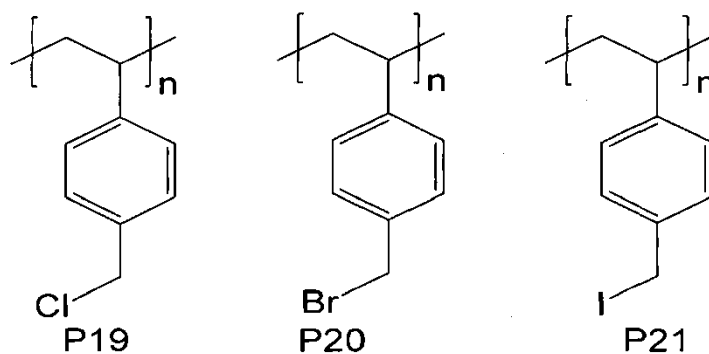
P12



R = alquilo hasta C₂₀

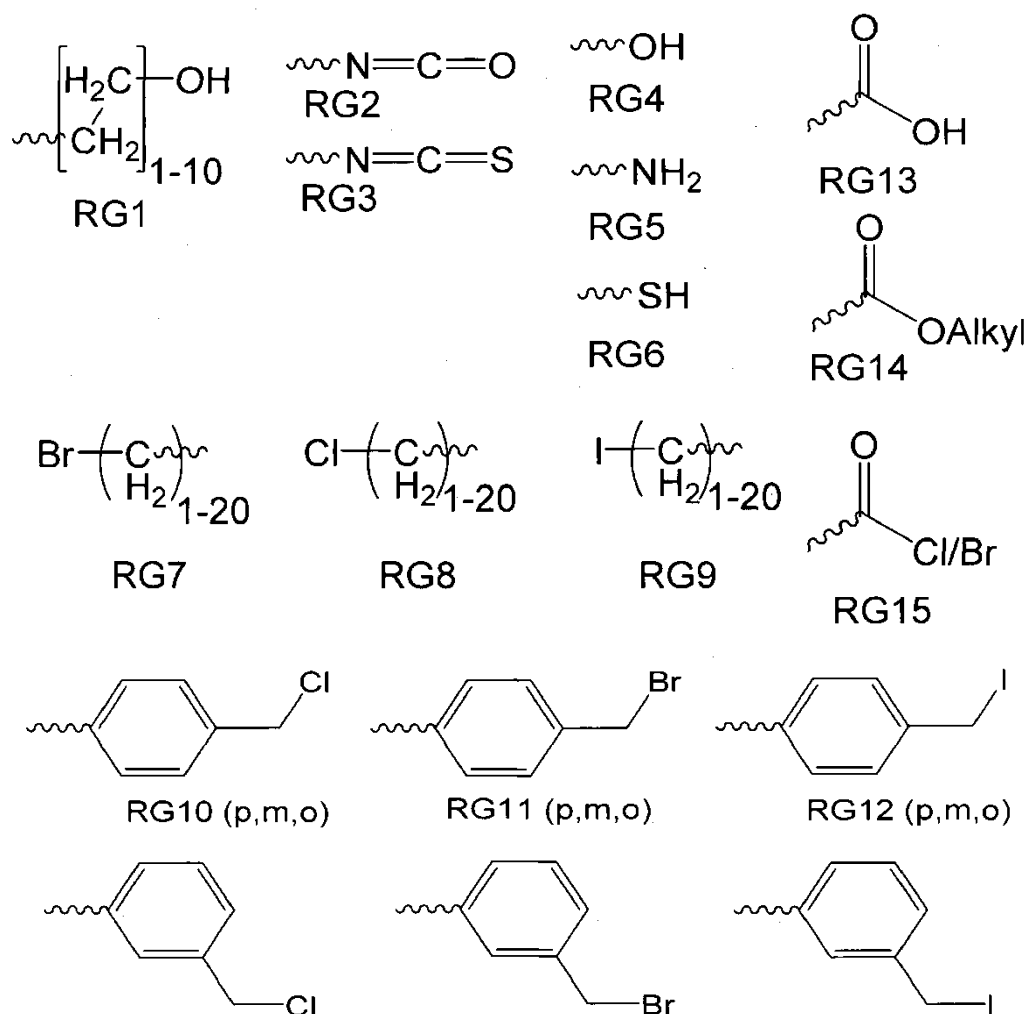
P15

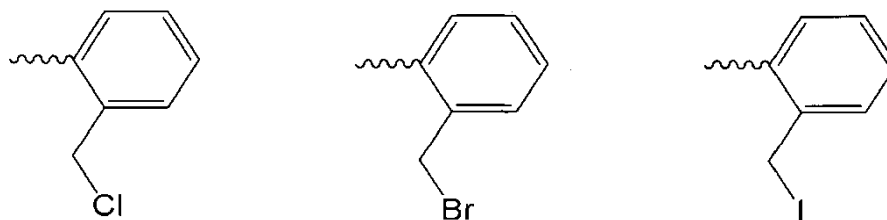




y presentando la estructura de la fórmula I restos LI1, que se han generado mediante reacción de los restos funcionalizados RG1 a RG12 con las estructuras P10 a P21

5





(para, meta, orto = p, m, o)

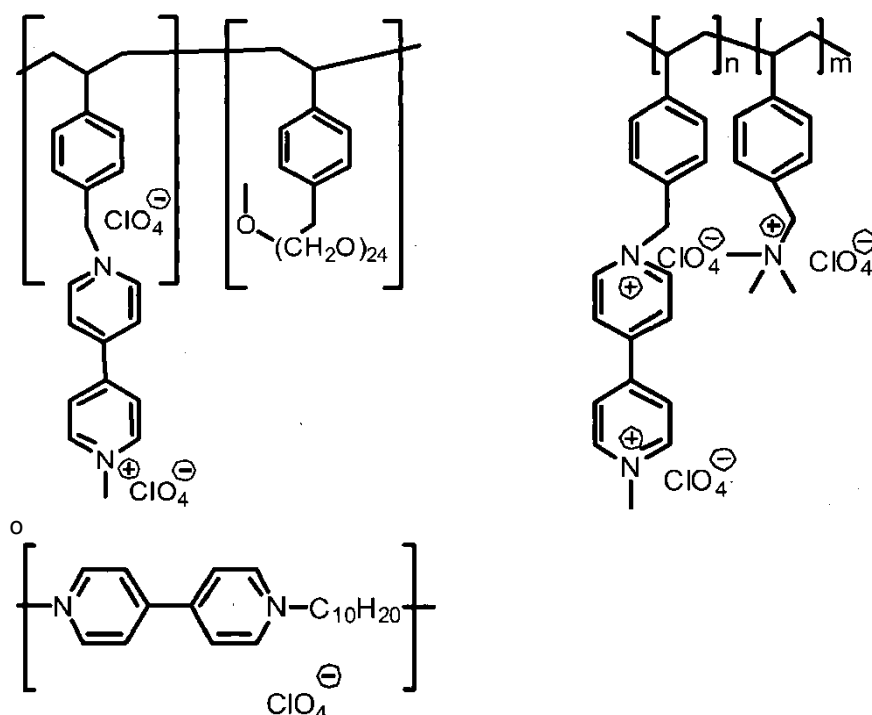
significando los enlaces ondulos los enlaces covalentes con el resto RAE1.

5 9.- Pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que ésta contiene carbonato como disolvente electrolítico en combinación con oligómeros o polímeros, que presentan al menos un tipo de una unidad redox activa en la cadena lateral, y que portan cadenas laterales, o bien funcionalidades solubilizadoras,

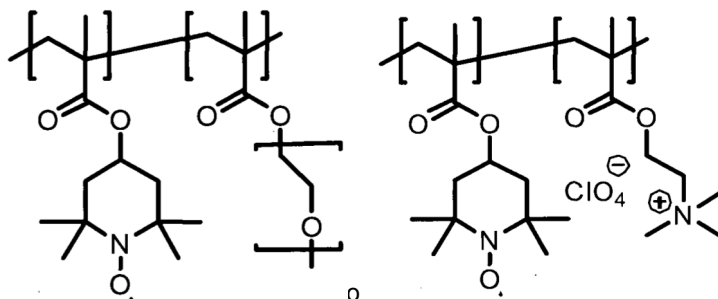
- empleándose como unidad redox activa 4,4'-bipiridinas N,N'-substituidas, quinonas, antraquinonas, radicales verdazilo, borodipirrometenos, radicales nitroxilnitróxido o radicales nitróxido, de modo especialmente preferente el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo y cloruro de N-metil-[4,4'-bipiridin]-1-io, y/o
- empleándose como conector LI1, LI2, LI3, LI4 y/o LI5 y los restos L1 a L26 según la reivindicación 1, en especial L3, L4, L5, L6, L8, L12 y L19 según la reivindicación 1, y/o
- empleándose como grupos PG1, PG2, PG3, PG4 y/o PG5 los restos M1 a M59 según la reivindicación 3, en especial M1, M2, M6, M7, M8, M9, M11, M14, M21, M22, M23, M45 y M46, y/o
- empleándose como grupos COM1 y/o COM2 restos CM1 a CM9 o CM15 a CM27 según la reivindicación 4, en especial CM4, CM9, CM17 a CM21 y CM 26.

10.- Pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que ésta contiene carbonato como disolvente electrolítico en combinación con oligómeros o polímeros, que presentan al menos un tipo de una unidad redox activa en la cadena lateral, y que portan cadenas laterales, o bien funcionalidades solubilizadoras,

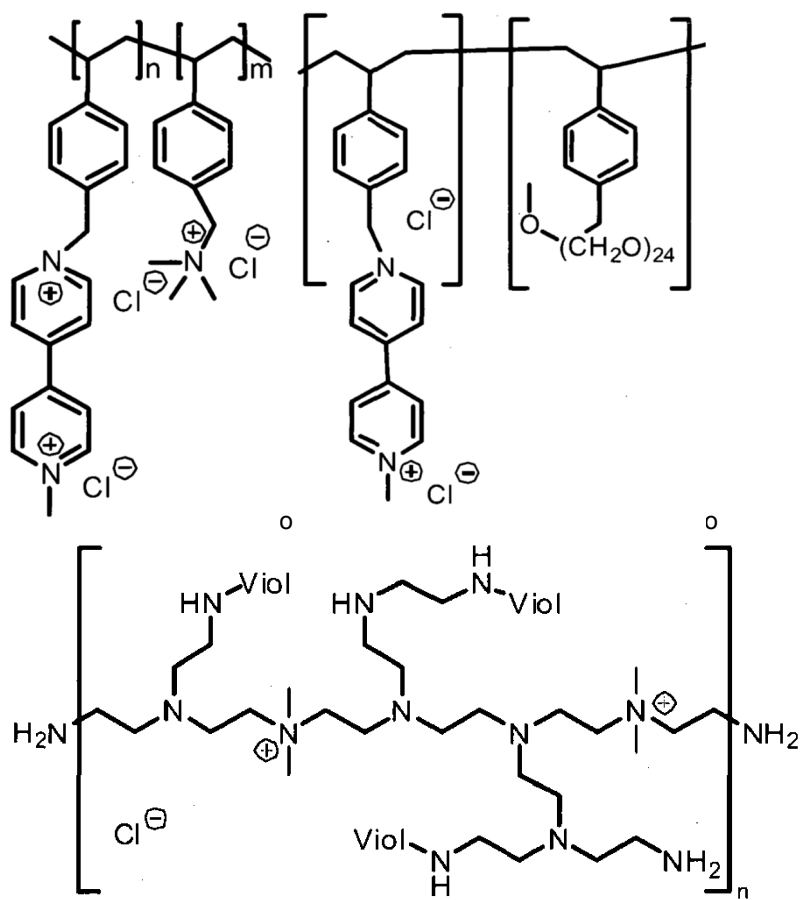
- empleándose como anolito los siguientes componentes redox activos:



- y empleándose como catolito los siguientes componentes redox activos:

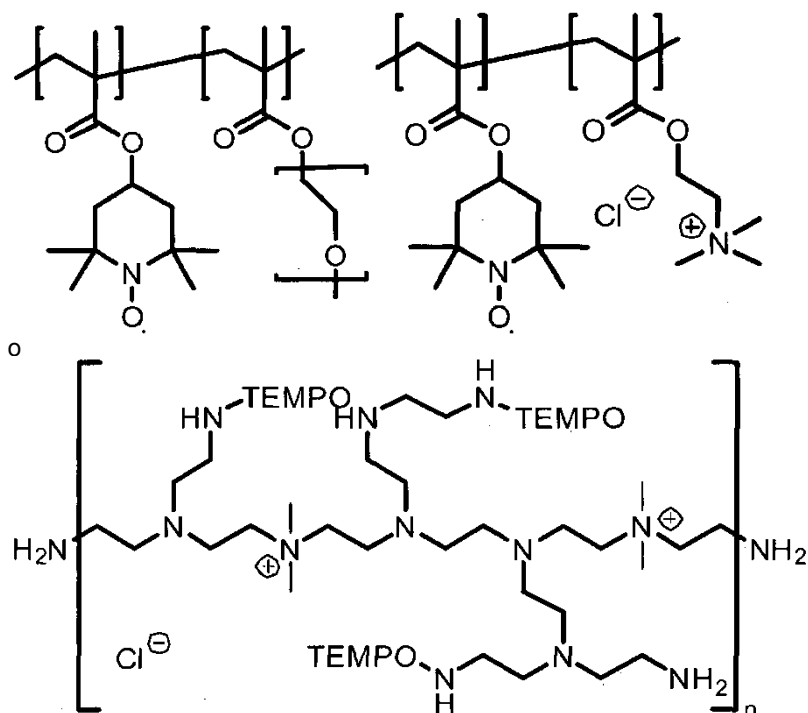


- 5 11.- Pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que ésta contiene gua como disolvente electrolítico en combinación con oligómeros o polímeros, que presentan al menos un tipo de una unidad redox activa en la cadena lateral, y que portan, en caso dado, cadenas laterales, o bien funcionalidades solubilizadoras,
- 10 - empleándose como unidad redox activa 4,4'-bipiridinas N,N'-substituidas, quinonas, antraquinonas, radicales verdazilo, borodipirrometenos, radicales nitroxilnitróxido o radicales nitróxido, de modo especialmente preferente el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo, cloruro de N-metil-[4,4'-bipiridin]-1-io, cloruro de 1-(2-(trimetilamonio)etil)-[4,4'-bipiridin]-1-io, y/o
- empleándose como conector LI1, LI2, LI3, LI4 y/o LI5 y los restos L1 a L26 según la reivindicación 1, en especial L3, L4, L5, L6, L8, L12 y L19, y/o
- 15 - empleándose como grupos PG1, PG2, PG3, PG4 y/o PG5 restos M1 a M59 según la reivindicación 3, en especial M1, M2, M6, M7, M8, M9, M11, M14, M21, M22, M23, M45 y M46, y/o
- empleándose como grupos COM1 y/o COM2 restos CM1 a CM9 o CM15 a CM27 según la reivindicación 4, en especial CM4, CM9, CM16 a CM21 y CM 26 y/o
- empleándose como anolito los siguientes componentes redox activos:



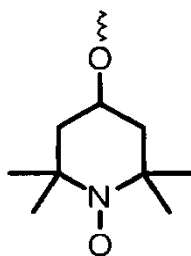
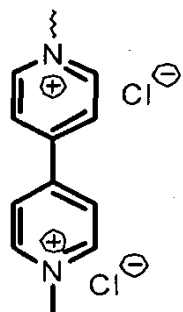
y/o

- empleándose como catolito los siguientes componentes redox activos:



representando Viol

y representando TEMPO



5

10

12.- Empleo de la pila de flujo redox según una de las reivindicaciones 1 a 11 para el almacenaje de energía eléctrica para aplicaciones móviles y estacionarias, en especial para empleos en el campo de la electromovilidad, por ejemplo como acumulador en vehículos terrestres, aéreos y acuáticos, empleos como acumulador estacionario para el abastecimiento de corriente de emergencia, la compensación de cargas pico, y para el almacenaje intermedio de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables, en especial en el sector de fotovoltaica y de energía eólica, o a partir de centrales de gas, carbón, biomasa, de producción de energía mareomotriz y marina.

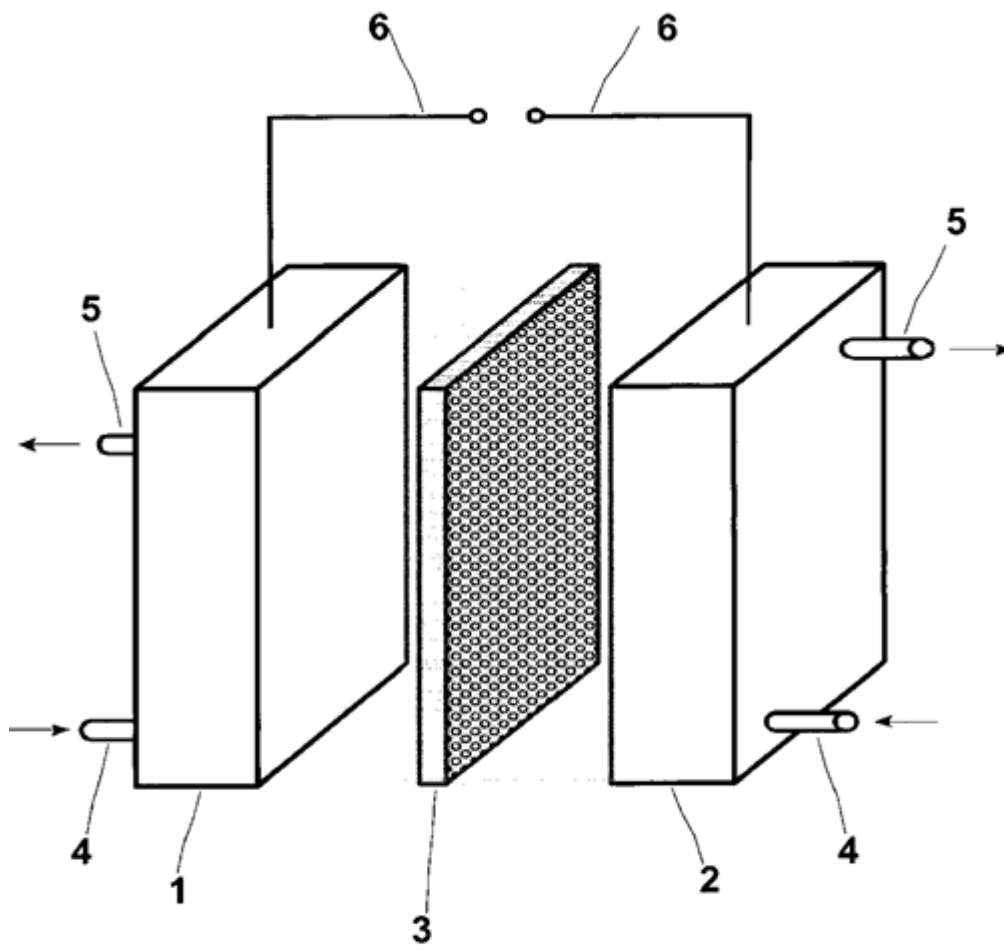


Figura 1

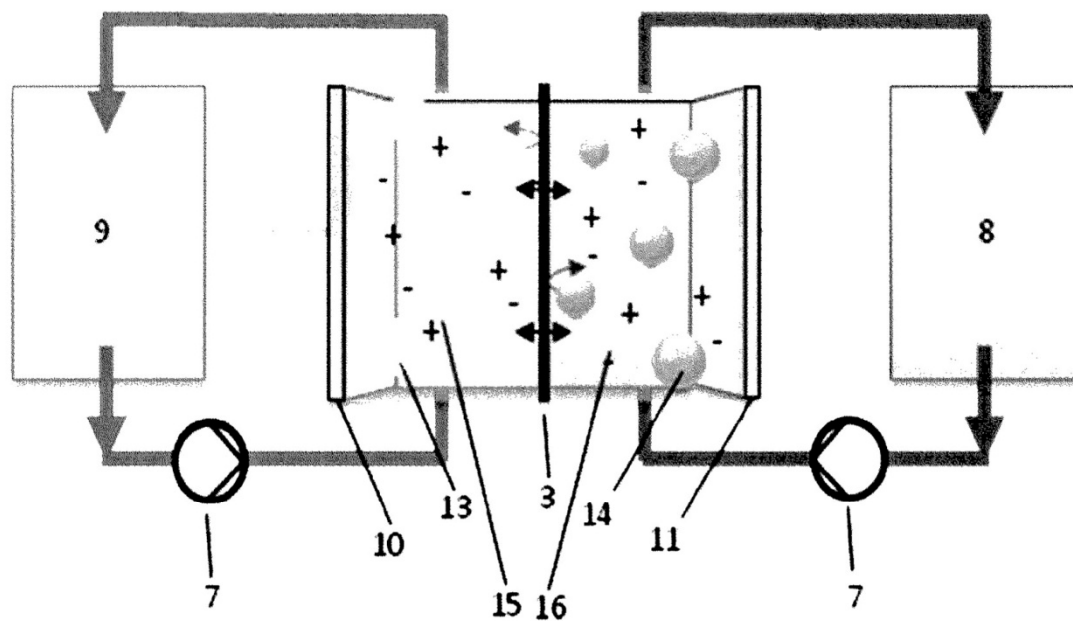


Figura 2

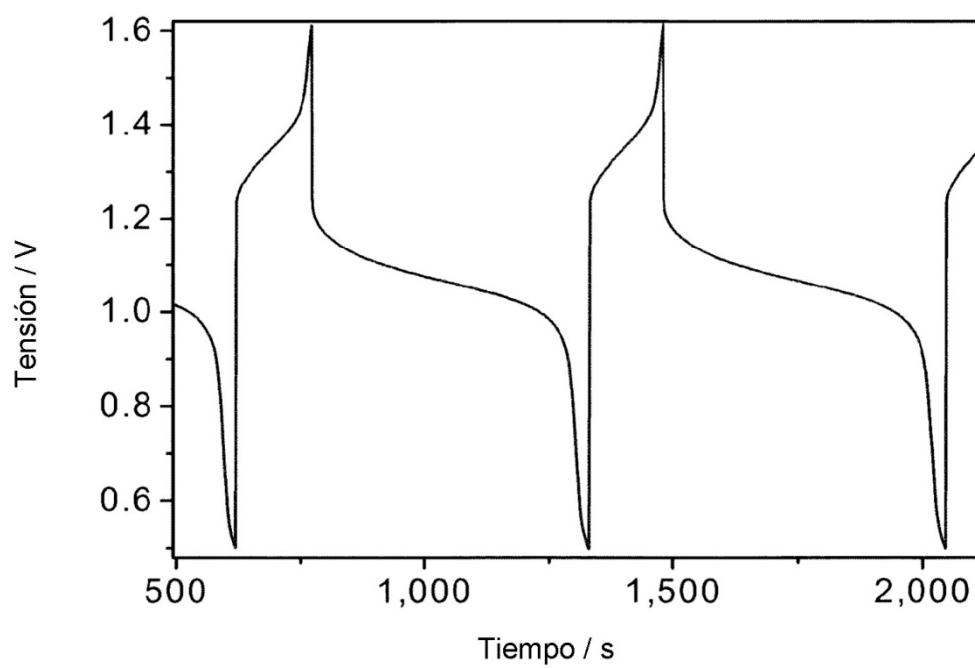


Figura 3

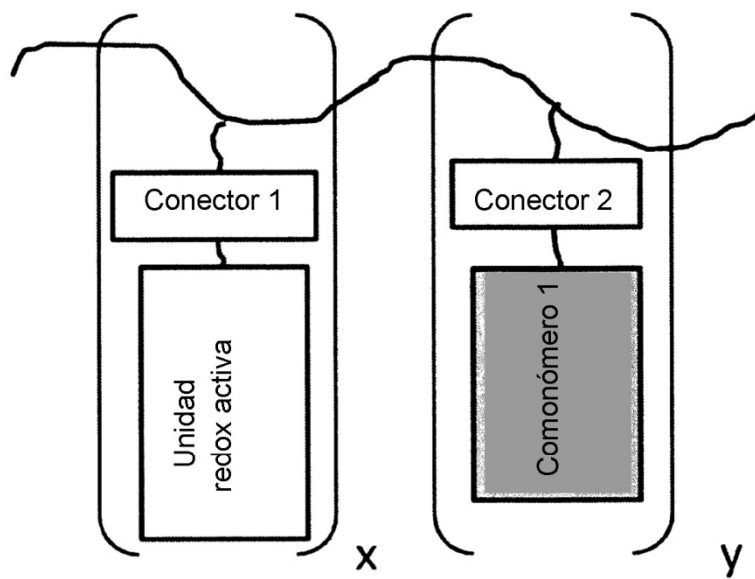


Figura 4

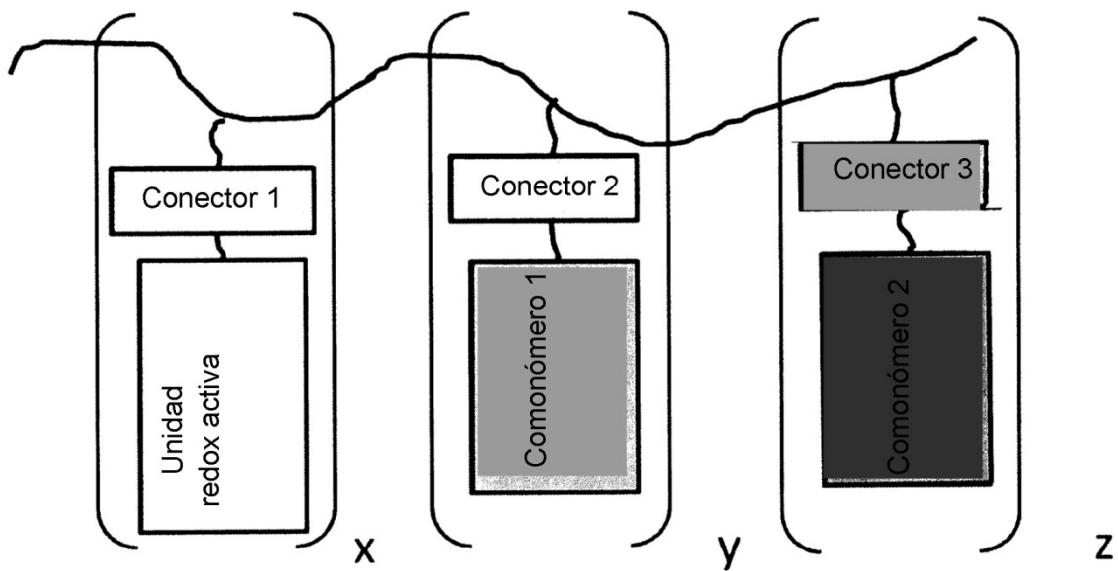


Figura 5

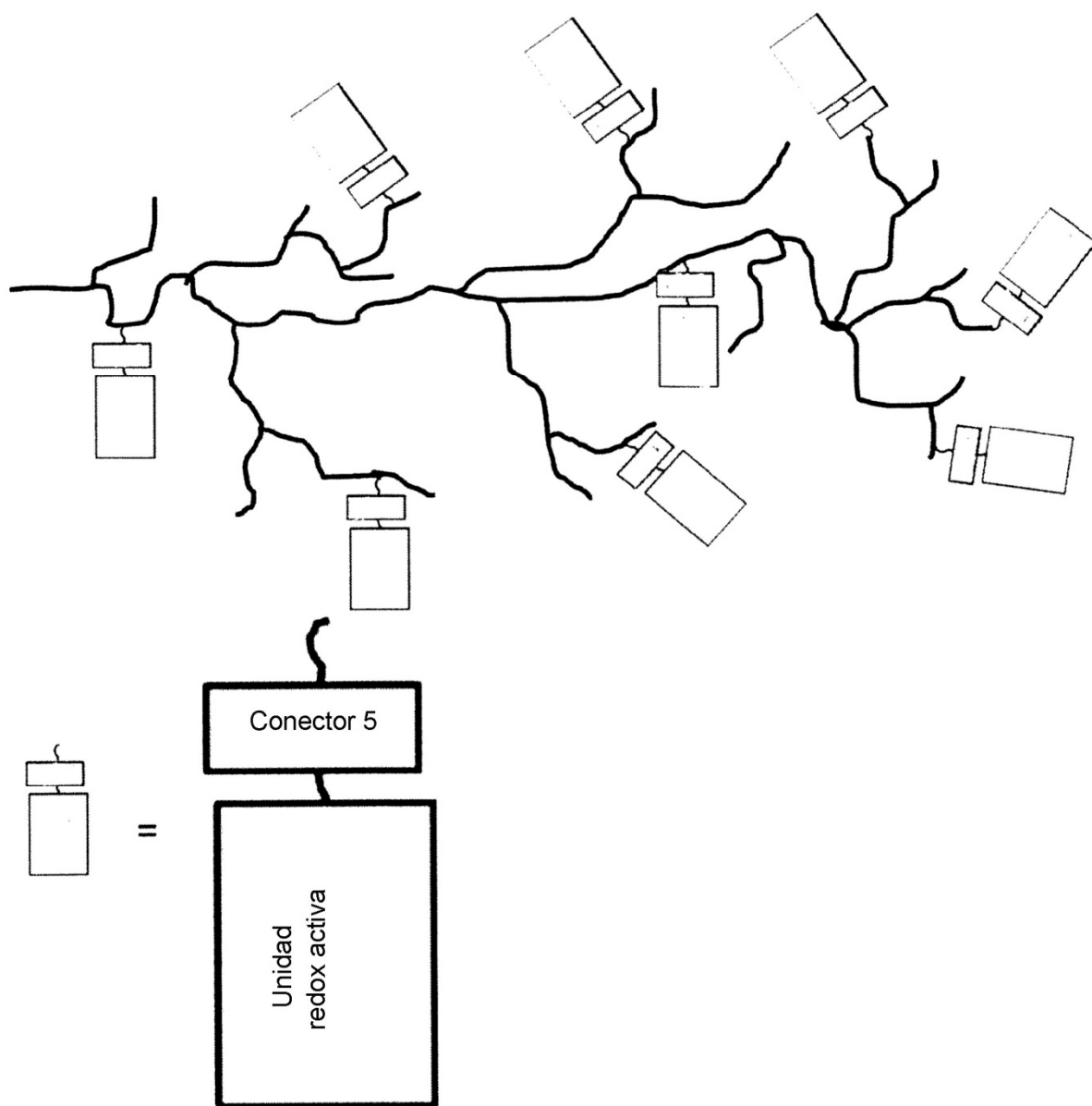


Figura 6

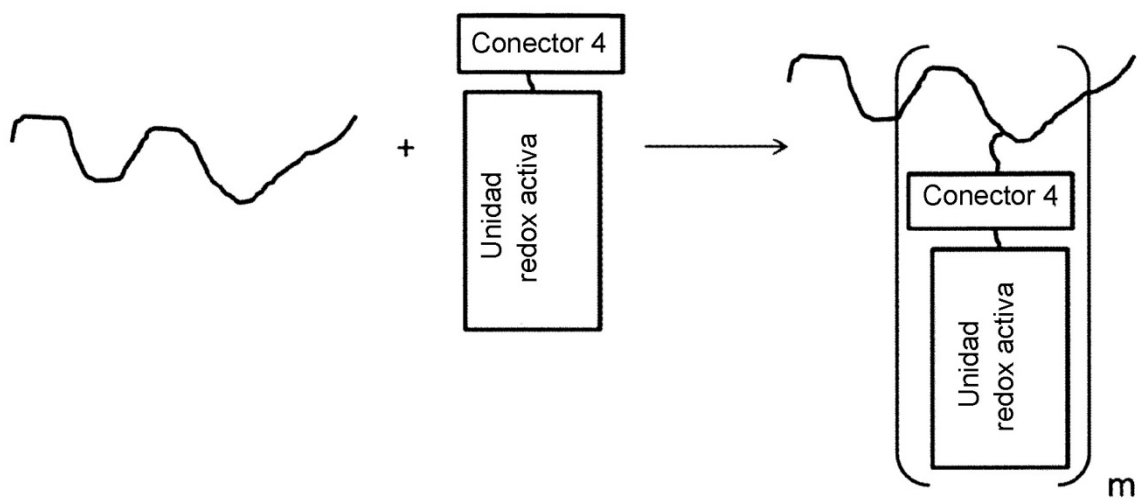


Figura 7

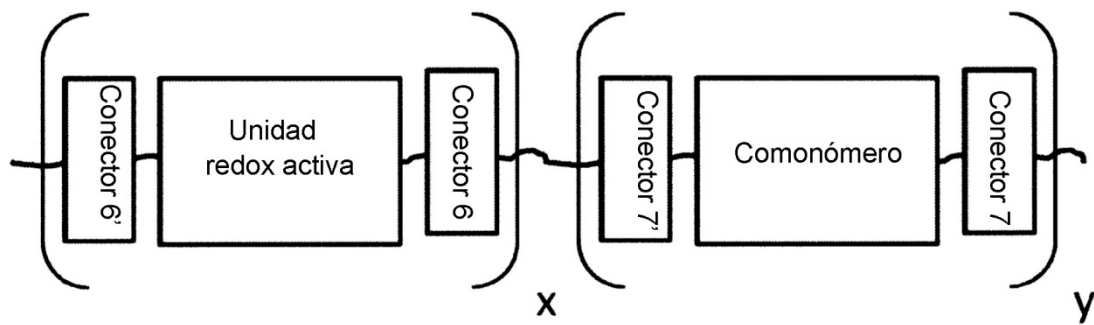


Figura 8