

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 416**

21 Número de solicitud: 201930188

51 Int. Cl.:

B01J 49/00 (2007.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

28.02.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.12.2019

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

26.05.2020

Fecha de concesión:

09.09.2020

45 Fecha de publicación de la concesión:

16.09.2020

73 Titular/es:

**DRYLYTE, S.L. (100.0%)
C/ Salvador Alarma nº 16
08035 BARCELONA (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

**SARSANEDAS GIMPERA, Marc y
SOTO HERNÁNDEZ, Marc**

74 Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María

54 Título: **MÉTODO DE FABRICACIÓN DE UN ELECTROLITO SECO Y ELECTROLITO SECO**

57 Resumen:

Método de fabricación de un electrolito seco que comprende una etapa de adición de líquido conductor a un conjunto de partículas porosas de resina o polímero de intercambio iónico, preferentemente por inmersión de las partículas en un exceso de líquido conductor. Preferentemente, el método comprende una etapa de mezcla de al menos un segundo líquido con el líquido conductor a adicionar a las partículas, previa o simultánea a la etapa de adición de líquido a las partículas. Preferentemente, el método comprende una etapa de limpieza de las partículas o previa a la etapa adición de líquido conductor. Preferentemente, el método comprende una etapa de secado o de eliminación de disolvente anterior o posterior a la adición de líquido conductor por ejemplo mediante un aumento de temperatura o un flujo de aire a través de las partículas o la utilización de un lecho fluidificado o la utilización o un agente absorbente. Electrolito seco que ha sido producido según el método de fabricación descrito.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 734 416 B2

DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de un electrolito seco y electrolito seco

Campo de la invención

El campo de la presente invención son los sectores de la industria que requieren
5 líquidos conductores y que se con esta invención puedan sustituir por electrolitos secos.
Como ejemplos y sin propósito de limitación, acumuladores eléctricos y baterías,
procesos electrolíticos, el sector industrial de electro-pulido de superficies metálicas
entre muchos otros.

10 **Objeto de la invención**

El objeto de esta invención se refiere a un método para fabricar un electrolito seco
basado en partículas porosas preferentemente fabricadas mediante polímeros o
resinas, y también el electrolito seco producido por este método.

15 **Antecedentes de la invención**

En numerosas aplicaciones y sectores de la industria se requiere el uso de líquidos
conductores o electrolitos líquidos. Los electrolitos líquidos se encuentran en
aplicaciones tan diversas como acumuladores eléctricos y baterías, procesos
electrolíticos, y en el sector de electro-pulidos entre otros muchos.

20

Los electrolitos líquidos son soluciones acuosas o de otros disolventes que contienen
sustancias disueltas que proporcionan una conductividad eléctrica. En muchas
aplicaciones, los electrolitos líquidos son corrosivos, nocivos y/o tóxicos, lo que supone
un peligro ya sea por las características del líquido directamente o por emanación de
25 gases como por ejemplo pasa en los electrolitos líquidos que contienen ácido sulfúrico
y ácido clorhídrico. Esto presenta graves inconvenientes en el manejo de estos
electrolitos líquidos, ya que plantea serios problemas de seguridad, tanto en su
preparación como en su uso. Del mismo modo, el tratamiento posterior a su vida útil
requiere procesos especiales y costosos.

Uno de los usos de electrolitos líquidos es en el campo de electro-pulido de metales. Las tecnologías de electro-pulido actuales advierten una reducción de hasta el 50% de la rugosidad inicial. Esto implica que las piezas con alta rugosidad inicial deben tratarse
5 previamente con otro método de pulido para lograr resultados aceptables, lo que aumenta el tiempo y los costos generales.

El mismo solicitante desarrolló una tecnología para superar esas limitaciones en el sector de electro-pulidos. La patente ES201630542 presenta un proceso para alisado
10 y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres. Dichos cuerpos sólidos libres quedan descritos de manera que pueden tener una forma y dimensión variables y que poseen porosidad y afinidad para retener una cierta cantidad de líquido.

15 Una resina o polímero de intercambio iónico es una matriz insoluble de resina o polímero que tiene grupos funcionales que permiten atrapar y liberar iones de un medio líquido. Sus usos principales son el ablandamiento de agua, purificación de agua, catálisis en reacciones orgánicas y en preparación de fármacos.

20 **Descripción de la invención**

Un electrolito seco comprende un conjunto de partículas porosas con la capacidad para retener cierta cantidad de líquido, y un líquido eléctricamente conductor retenido en dichas partículas.

La presente invención es método de fabricación de un electrolito seco caracterizado
25 porque comprende una etapa de adición de un líquido conductor a unas partículas porosas, es decir con capacidad para retener cierta cantidad de líquido, fabricadas con resinas o polímeros de intercambio iónico, así como el electrolito seco fabricado mediante dicho método.

Una resina o polímero de intercambio iónico es una matriz insoluble de resina o polímero que tiene grupos funcionales que permiten atrapar y liberar iones de un medio líquido.

5 En los usos habituales de las resinas de intercambio iónico tal como en el ablandamiento de agua, purificación de agua, catálisis en reacciones orgánicas o en preparación de fármacos, las partículas de resina se encuentran en un medio líquido.

A pesar de que las resinas y polímeros de intercambio iónico son ampliamente conocidas y usadas en varios ámbitos, nunca se han utilizado resinas o polímeros de intercambio iónico para retener líquidos eléctricamente conductores con el fin de
10 fabricar un electrolito. El solicitante no ha encontrado ninguna referencia ni indicio en el estado del arte de la utilización de resinas y polímeros de intercambio iónico como base para producir un electrolito seco.

Además, una gran ventaja del uso de resinas o polímeros de intercambio iónico es el hecho de que se pueden reciclar y reutilizar. Con el proceso adecuado es posible
15 extraer, efluir o eliminar de las partículas los elementos contaminantes. Por lo que las partículas recicladas se pueden volver a usar, lo que tiene la ventaja de reducir residuos y el impacto ambiental de su uso.

El uso de resinas o polímeros de intercambio iónico para retener líquidos eléctricamente conductores y producir un electrolito seco útil para el pulido de piezas
20 en un medio gaseoso es nuevo e inventivo.

Preferentemente, estas resinas o polímeros de intercambio iónico, son derivados de poliestireno o poliestireno-divinilbenzeno sulfonados. Por un lado, las resinas de intercambio iónico basadas en poliestireno-divinilbenzeno sulfonados tienen una elevada porosidad que permite una alta retención de líquidos en su interior, lo cual
25 aumenta la capacidad del electrolito seco. Por otro lado, las resinas de intercambio iónico basadas en poliestireno-divinilbenzeno sulfonados al presentar grupos funcionales sulfónico con propiedades iónicas contribuyen a aumentar la conductividad del líquido retenido. Finalmente, cuando el electrolito seco fabricado con resinas de intercambio iónico basadas en poliestireno-divinilbenzeno sulfonados se usa para
30 electro-pulido, estos grupos funcionales retienen los iones metálicos generados en los varios procesos.

En otras realizaciones preferentes, dichas partículas pueden estar basadas en polímeros con grupos funcionales ácido carboxílico, amino, o amonio, entre otros. Estos grupos funcionales son capaces de retener iones generados y son activos en los procesos de intercambio iónico.

- 5 Preferentemente, las partículas porosas tienen una forma esférica. El hecho de que sean esféricas permite un movimiento de rodamiento de la partícula por encima de las superficies, lo cual redundará en más puntos de contacto y más actividad eléctrica. Asimismo es la geometría que permite retener mayor cantidad de líquido con menor superficie externa.
- 10 Preferentemente las partículas porosas esféricas tienen un tamaño en un rango de 0.1 a 1 mm de diámetro. En procesos de electro-pulido, el tamaño de la partícula determina, en parte, el nivel de pulido final. Partículas de un tamaño mayor tienen más facilidad para rodar, pero menos penetración en las cavidades y oclusiones de las piezas a pulir. Partículas de un tamaño inferior a tienen más penetración, pero no
- 15 eliminan la macro-rugosidad de manera eficiente. Empíricamente, partículas en un rango de 0.1 a 1 mm de diámetro tienen la capacidad óptima de rodar por la superficie, penetración suficiente en la mayoría de casos y buena efectividad para eliminar la macro y micro-rugosidad.

El líquido retenido en las partículas debe ser eléctricamente conductor. El líquido

20 conductor puede estar compuesto por uno o más disolventes y uno o más solutos, disociados o no.

El disolvente es preferentemente un disolvente polar, como por ejemplo sin propósito de limitación, agua, alcoholes, DMSO, acetonitrilo. Entre los disolventes polares, el agua es uno de los disolventes preferidos debido a su polaridad y conductividad

25 eléctrica.

El uso de ácidos como parte del líquido conductor favorece el proceso al aumentar la conductividad. El protón o el ion hidronio (H^+ o H_3O^+) es el ion con una movilidad iónica en agua y en otros disolventes más alta. Por eso, líquidos conductores con presencia de ácidos, que aumentan la cantidad de protones en el medio, tienen el

30 efecto de aumentar la conductividad eléctrica. Entre los ácidos, preferentemente es el uso de ácidos fuertes ($pK_a < 2$) ya que están más disociados, por lo que presentan una conductividad eléctrica más alta.

La cantidad de líquido conductor necesaria para preparar el electrolito seco tiene que estar dentro de un rango. La cantidad de líquido conductor mínima es la que permita una conductividad eléctrica medible a través del electrolito seco. La cantidad de líquido conductor máxima debe estar por debajo del punto de saturación de la resina.

- 5 El punto de saturación de la resina de intercambio iónico se define como el punto en el que la resina no admite más cantidad de líquido. Por encima de este punto, añadir más líquido generaría la presencia de líquido libre, es decir no retenido por la resina, y por lo tanto, no sería un electrolito "seco". El hecho de tener el líquido conductor retenido en las partículas, y por lo tanto no tener líquido libre, aumenta notablemente
- 10 la seguridad de los o electrolitos secos versus los electrolitos líquidos convencionales. En este caso se reducen los riesgos por derrame y de quemaduras químicas. Por ejemplo, electrolitos secos que contienen ácido sulfúrico no producen efectos negativos en la piel en periodos cortos de contacto. Además, se ha comprobado empíricamente que la emanación de gases se reduce en comparación a un electrolito
- 15 líquido, ya que en el caso de la presente invención el líquido se encuentra retenido dentro de las partículas y sus poros. Por ejemplo, de electrolitos secos que contienen ácido clorhídrico no emana ningún gas detectable.

Preferentemente la cantidad de líquido conductor está cerca, pero por debajo del punto de saturación.

- 20 La cantidad de líquido depende de cada caso, del líquido usado, del tipo de resina, de la temperatura, etc, por lo que debe ser determinada empíricamente en cada formulación. Por ejemplo, la cantidad óptima de líquido conductor en relación con una resina de intercambio iónico AMBERLITE 252RFH está entre el 40 y el 50%.

- El método de fabricación de un electrolito seco incluye una etapa de adición del líquido conductor en la resina o polímero de intercambio iónico. Este proceso de adición se puede dar en una etapa o en varias, depende del líquido.
- 25

- Por ejemplo, cuando el líquido conductor es ácido clorhídrico, este se adiciona rápidamente y por lo tanto puede realizarse en una sola etapa. Por el contrario, cuando
- 30 el líquido conductor es el ácido metanosulfónico, la adición del líquido conductor debe realizarse en varias etapas para asegurar un adicionamiento rápido puesto que en caso

de realizar la adición del líquido en una única etapa las superficies de las partículas de resina o polímero se saturan y retrasan la impregnación del interior de la particular.

En una realización preferente hay una etapa de mezcla de diferentes líquidos (al menos uno es eléctricamente conductor) previa a la etapa de adición del líquido a la partícula
5 de resina o polímero de intercambio iónico. En ciertas ocasiones cuando el líquido conductor a adicionar a la partícula provoca un adicionamiento lento (por ejemplo, un ácido), es interesante añadir segundo líquido un líquido (por ejemplo, agua) para mejorar la rapidez del adicionamiento del líquido conductor. La etapa de mezcla puede ser previa o simultánea a la etapa de adición del líquido conductor a la partícula.

10 En una realización preferente, la etapa de adición del líquido conductor en la resina o polímero de intercambio iónico se realiza mediante inmersión de las partículas de intercambio iónico con una cierta cantidad de líquido conductor, de manera que las partículas se encuentran en inmersión en un exceso de líquido libre.

La mezcla de intercambio iónico con el líquido conductor, preferentemente, se deja un
15 tiempo de equilibrio suficiente para que el líquido libre y el líquido retenido tengan la misma composición. Durante el tiempo de equilibrio la mezcla preferentemente es agitada para favorecer la equilibración de los líquidos. Durante el tiempo de equilibrio, la mezcla preferentemente debe estar a una temperatura por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo a 60 °C, con el objetivo de incrementar el
20 intercambio de líquidos con la fase gel de la resina.

La composición final de la mezcla se puede calcular considerando la cantidad de líquido retenido en las partículas inicialmente y la cantidad y composición del líquido conductor.

Este proceso asegura una impregnación completa y homogénea de las partículas, lo que redundará en una mayor homogeneidad en su conductividad.

25 El método de fabricación también comprende preferentemente una etapa de limpieza de la resina o polímero de intercambio iónico previa a la etapa de adición del líquido conductor.

Durante el proceso de producción de las resinas o polímeros de intercambio iónico resulta inevitable la formación de oligómeros que no forman parte de la resina o
30 polímero. Comercialmente son asequibles resinas o polímeros de intercambio iónico que contienen estos oligómeros. Estos oligómeros pueden tener efectos negativos en

procesos en los que se usan electrolitos secos, por lo que es preferente una etapa de limpieza de la resina.

El proceso de preparación de un electrolito seco puede incluir un primer paso de limpieza de la resina. Este proceso de limpieza puede ser un proceso de extracción
5 solido-liquido, en el que un disolvente elimina de la resina los elementos solubles. Aunque se pueden usar otros disolventes, preferentemente, el disolvente a usar es agua. El agua o disolvente usados pueden estar en condiciones neutras, ácidas o básicas, a temperatura ambiente o a alta temperatura para aumentar la solubilidad de las impurezas y así arrastrar los diferentes tipos de impurezas más fácilmente.

10 El método de fabricación comprende preferentemente una etapa de secado o eliminación del exceso de disolvente previa o posterior a la etapa adición del líquido conductor.

El proceso de preparación del electrolito seco puede incluir una o más etapas de secado para reducir la cantidad de agua o disolvente presente en la resina de intercambio
15 iónico y evitar así que se enganchen las partículas.

La etapa o etapas de secado pueden producirse antes y/o después de la etapa de adición de líquido conductor.

Este proceso de secado puede llevarse a cabo, por ejemplo, mecánicamente por filtración, centrifugación, térmicamente, por conducción, mediante una corriente de
20 aire o gas, con un lecho fluidificado, usando vacío, entre otros muchos métodos de eliminación de disolvente. También es posible el uso de una combinación de los métodos anteriores, ya sea de manera simultánea o secuencial. En caso de que el líquido conductor contenga un compuesto volátil o que genere gases, de haber un proceso de secado, preferentemente este tendrá lugar con anterioridad a la adición
25 del líquido conductor. Por ejemplo, si el líquido es ácido clorhídrico el secado posterior elimina antes el ácido clorhídrico que el agua.

El secado anterior a la etapa de adición del líquido es para vaciar la partícula de resina o polímero del líquido que pudiera contener y posibilitar así el llenado posterior de la partícula con líquido conductor.

30 El secado posterior a la etapa de adición del líquido es para eliminar el exceso de líquido y dejar el electrolito en el punto adecuado de humectación y reología. Es decir,

un punto en el que las partículas no tengan humectación superficial. Para conseguir este fin, un método adecuado es poner en contacto las partículas con exceso de electrolito líquido con un agente absorbente, un cierto tiempo de secado por contacto y una separación de las partículas del agente absorbente. Dicho agente absorbente
5 pueden ser partículas, polvos, gránulos, tejidos, geles, entre otros.

En una realización preferente, dicho agente absorbente son partículas absorbentes secas o parcialmente secas de un tamaño significativamente diferente al tamaño de las partículas a secar. De este modo, el proceso de separación de las partículas cargadas con electrólito del agente absorbente puede ser una separación por tamaño.

10 En una realización preferente dicho agente absorbente son partículas de intercambio iónico secas o parcialmente secas. Preferentemente se usa el mínimo necesario de partículas de intercambio iónico secas o parcialmente secas para eliminar el exceso de líquido, de este modo es posible obviar la etapa de separación del agente absorbente.

En caso de que el método de fabricación del electrolito seco comprenda una etapa de
15 limpieza, una etapa de secado y una etapa de adición del líquido conductor en este orden y además el líquido conductor a añadir a la partícula contenga el mismo disolvente usado en el proceso de limpieza, la cantidad de disolvente a eliminar de la partícula en la etapa de secado se puede ajustar con la cantidad de disolvente a
20 adicionar a la partícula en la etapa de adición. Por ejemplo, se podría eliminar menos disolvente y añadir una solución más concentrada reduciendo así el tiempo y energía de preparación del electrolito seco.

Como ha quedado explicado en esta descripción, los electrolitos secos basados en resinas de intercambio iónico, así como el método para su preparación, son invenciones no obvias que suponen una mejora sobre el estado actual de la técnica y tienen un amplio
25 campo de aplicaciones.

Ejemplo de realización de la invención

Ejemplo de una etapa de limpieza de la resina de intercambio iónico

A 3 kg de resina de intercambio iónico AMBERLITE 252RFH se le añaden 5 L de agua destilada. Se eleva la temperatura de la mezcla hasta los 100 °C y se mantienen durante 20 minutos. La resina se filtra y el proceso se repite otras tres veces.

5 Ejemplo de una etapa de secado o de eliminación de disolvente de la resina de intercambio iónico previa a la etapa de adición del líquido conductor.

12.1 kg de resina de intercambio iónico por encima de su punto de saturación después de ser limpiada usando agua destilada se colocan en un recipiente calefactado provisto de una corriente de aire caliente con movimiento de rotación y control de la
10 temperatura de la resina. Cuando la temperatura de la resina llega a 100 °C, se quita la resina del sistema, se deja enfriar y se obtienen 7.2 kg de resina de intercambio iónico, lo que equivale a una eliminación de 4.9 kg de agua.

Ejemplo de la etapa de adición del líquido conductor a la resina de intercambio iónico

15 60 kg de resina de intercambio iónico limpia y parcialmente seca se colocan en un recipiente provisto de agitación mecánica. A la resina se le añade en una sola adición rápida 19.6 L de ácido metanosulfónico al 35 % en agua. Tras un periodo de homogeneización intensa se obtienen 81 kg de electrolito seco.

20 Ejemplo de la etapa de adición del líquido conductor por inmersión y etapa de secado con partícula de diferente tamaño

4.3 kg de resina de intercambio de diámetro medio 0.7 mm lavada con agua destilada y parcialmente seca se colocan en un recipiente provisto de agitación mecánica y calefactado a 60 °C. A la resina se le añaden 3.6 kg de ácido metanosulfónico al 70 %
25 en agua. Esto resulta en una mezcla de resina impregnada con un exceso de solución líquida. Esta mezcla se mantiene con agitación a 60 °C durante 6 h para que se produzca un equilibrio entre el líquido retenido en el interior y la solución del medio circundante. Pasado este tiempo la resina se filtra y se deja bajo un flujo de aire para
30 para eliminar el líquido. En este punto la resina está ligeramente por encima del punto de saturación. El secado final se consigue al mezclar esta resina con una resina de

intercambio iónico seca de diámetro medio 0.2 mm en un recipiente provisto de vibración vigorosa para favorecer contactos entre las dos resinas y que la resina seca absorba el exceso de líquido superficial de la resina impregnada. Después de 30 minutos de vibración se separan mediante un tamiz las resinas de dos tamaños diferentes. Después de este procedimiento la resina impregnada se encuentra justo por debajo del punto de saturación. Con este procedimiento se obtiene una resina impregnada de manera homogénea tanto en el interior como en la parte más cercana a la superficie y en un punto óptimo de humectación, es decir, cercano pero por debajo del punto de saturación.

10 Ejemplo de la etapa de adición del líquido conductor por inmersión y etapa de secado con partícula de intercambio iónico

4.1 kg de resina de intercambio de diámetro medio 0.7 mm lavada con agua destilada se colocan en un recipiente provisto de agitación mecánica y calefactado a 60 °C. A la resina se le añaden 3.9 kg de ácido metanosulfónico al 70 % en agua. Esto resulta en una mezcla de resina impregnada con un exceso de solución líquida. Esta mezcla se mantiene con agitación a 60 °C durante 4 h para que se produzca un equilibrio entre el líquido retenido en el interior y la solución del medio circundante. Pasado este tiempo la resina se filtra y se deja bajo un flujo de aire para eliminar el exceso de líquido. En este punto la resina está ligeramente por encima del punto de saturación. A esta resina se le añaden 720 g de resina de intercambio iónico seca, se mezclan y agitan. Después de 12 h se obtienen un electrolito seco en un punto óptimo de humectación.

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de un electrolito seco que comprende una etapa de adición
de líquido conductor a un conjunto de partículas porosas de resina o polímero de
5 intercambio iónico;

y una etapa de secado o de eliminación de disolvente anterior o posterior a la adición
de líquido conductor; caracterizado por que

el proceso de secado o de eliminación de disolvente incluye la utilización de un agente
absorbente formado por partículas de intercambio iónico total o parcialmente secas de
10 un tamaño significativamente diferente al tamaño de las partículas a secar.

2. Método de fabricación de un electrolito seco según la reivindicación 1
caracterizado en que durante etapa de adición de líquido conductor las partículas
porosas están en inmersión en un exceso de líquido conductor.

3. Método de fabricación de un electrolito seco según cualquiera de las
15 reivindicaciones anteriores **caracterizado** en que comprende una etapa de mezcla de
al menos un segundo líquido con el líquido conductor a adicionar a las partículas,
previa o simultánea a la etapa de adición de líquido conductor al conjunto de partículas
de resina o polímero de intercambio iónico.

4. Método de fabricación de un electrolito seco según cualquiera de las
20 reivindicaciones anteriores **caracterizado** en que comprende una etapa de limpieza
de las partículas de la resina o polímero de intercambio iónico previa a la etapa adición
de líquido conductor.

5. Método de fabricación de un electrolito seco según la reivindicación 4
caracterizado en que la etapa de limpieza de la resina o polímero de intercambio
25 iónico incluye una extracción de sólidos mediante un líquido.

6. Método de fabricación de un electrolito seco según la reivindicación 1
caracterizado en que la etapa de secado o de eliminación de disolvente incluye un
aumento de temperatura.

7. Método de fabricación de un electrolito seco según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 6 **caracterizado** en que la etapa de secado o eliminación de disolvente incluye un flujo de aire a través de las partículas.
- 5 8. Método de fabricación de un electrolito según cualquiera de las reivindicaciones 1, 6 ó 7 **caracterizado** en que el proceso de secado o de eliminación de disolvente incluye la utilización de un lecho fluidificado.