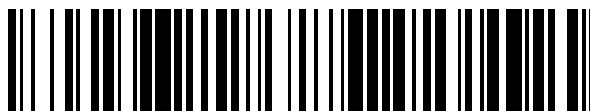


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 105**

51 Int. Cl.:

C08F 8/06 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

C08F 220/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2017 PCT/EP2017/062285**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2017 WO17207325**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2017 E 17727143 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3464392**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un material de electrodo**

30 Prioridad:

02.06.2016 EP 16172593

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

30.06.2020

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**MEIER, CHRISTIAN;
MIESS, CHRISTINE;
KORELL, MICHAEL;
KUMMER, MALIN y
SCHMITT, GÜNTER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 770 105 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

Procedimiento para la producción de un material de electrodo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización, empleándose los monómeros como partículas sólidas en una fase acuosa. Los polímeros obtenidos de este modo se pueden oxidar posteriormente para dar polímeros, que se pueden emplear como acumuladores de carga eléctricos, en especial baterías secundarias.

Antecedentes de la invención

Las baterías orgánicas son pilas electroquímicas que emplean un material de acumulación de carga como material de electrodo activo para la acumulación de carga eléctrica. Estas baterías secundarias se distinguen por sus propiedades especiales, como capacidad de carga rápida, duración elevada, peso reducido, flexibilidad elevada y fácil elaborabilidad. Como materiales de electrodo activos, en el estado de la técnica se describen diversas estructuras poliméricas, por ejemplo compuestos poliméricos con radicales nitróxido orgánicos como unidades activas (a modo de ejemplo en los documentos WO 2012/133202 A1, WO 2012/133204 A1, WO 2012/120929 A1, WO 2012/153866 A1, WO 2012/153865 A1, JP 2012-221574 A, JP 2012-221575 A, JP 2012-219109 A, JP 2012-079639 A, WO 2012/029556 A1, WO 2012/153865 A1, JP 2011-252106 A, JP 2011-074317 A, JP 2011-165433 A, WO 2011034117 A1, WO 2010/140512 A1, WO 2010/104002 A1, JP 2010-238403 A, JP 2010-163551 A, JP 2010-114042 A, WO 2010/002002 A1, WO 2009/038125 A1, JP 2009-298873 A, WO 2004/077593 A1, WO 2009/145225 A1, JP 2009-238612 A, JP 2009-230951 A, JP 2009-205918 A, JP 2008-234909 A, JP 2008-218326 A, WO 2008/099557 A1, WO 2007/141913 A1, US 2002/0041995 A1, EP 1128453 A2; A. Vlad, J. Rolland, G. Hauffman, B. Ernould, J.-F. Gohy, ChemSusChem 2015, 8, 1692 - 1696) o compuestos poliméricos con radicales fenoxilo orgánicos o radicales galvinoxilo como unidades activas (por ejemplo los documentos US 2002/0041995 A1, JP 2002-117852 A).

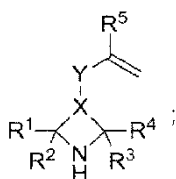
En este caso se debe destacar especialmente poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloximetacrilato), cuya síntesis se describe por K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa, Chem Phys Lett 2002, 359, 351 - 354 und J. Kim, G. Cheruvally, J. Choi, J. Ahn, S. Lee, S. Choi, C. Song, Solid State Ionics 2007, 178, 1546 - 1551. Se describen otros métodos de síntesis en los siguientes documentos: WO 2015/032951 A1, EP 1 752 474 A1, EP 1 911 775 A1, EP 2 042 523 A1. En este caso se debe destacar sobre todo el documento EP 1 752 474 A1, que describe un procedimiento para la polimerización de 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloximetacrilato como "polimerización en emulsión", es decir, en forma de mezclas homogéneas de monómeros en agua. No obstante, el procedimiento descrito en este documento presenta algunos inconvenientes. En concreto se observó que, precisamente en el caso de cargas mayores, como son necesarias a escala industrial, los polímeros obtenidos según el procedimiento descrito en este documento se pueden elaborar solo con dificultad. No obstante, precisamente en la producción de material de acumulación de carga orgánico, éste se debía poner a disposición idealmente en forma finamente distribuida. No obstante, con los procedimientos descritos en el estado de la técnica, los polímeros se obtienen como coagulado, lo que hace necesario un paso de reducción adicional. Por lo tanto, precisamente en el caso de producción a gran escala es deseable eliminar este paso de elaboración y obtener ya un polímero finamente distribuido, fácil de elaborar, directamente tras el paso de polimerización.

Por lo tanto, la tarea de la presente invención era poner a disposición un procedimiento mejorado para la producción de polímeros orgánicos empleables en baterías secundarias, que se distingue en especial por que los polímeros obtenidos son fáciles de elaborar.

Sorprendentemente, ahora se descubrió un procedimiento que soluciona la tarea citada anteriormente.

Descripción detallada de la invención

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de un compuesto de la Fórmula estructural (I) con



(I)

ES 2 770 105 T3

seleccionándose R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 a partir del grupo constituido por hidrógeno, grupo alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente R^1, R^2, R^3, R^4 todos metilo y $R^5 =$ hidrógeno o metilo, de modo más preferente $R^5 =$ metilo, seleccionándose

X a partir del grupo constituido por $^*-CH_2-C^H-CH_2-^{**}, ^*-C^H-CH_2-^{**}, ^*-C^H=CH-^{**}$,

- 5 designando ** respectivamente el enlace con el átomo de carbono enlazado con R^1 y R^2 ,
designando *** respectivamente el enlace con el átomo de carbono enlazado con R^3 y R^4 ,
designando $^{C^*}$ un átomo de carbono, que está enlazado adicionalmente con el resto Y,

seleccionándose Y a partir de los restos enlazantes (II) y (III),

presentando (II) la estructura $\&-(Y^1)_{p1}-[C=X^1]_{p2}-(Y^2)_{p3}-B-(Y^3)_{p6}-[C=X^2]_{p5}-(Y^4)_{p4}-\&\&$,

- 10 y presentando (III) la estructura $\&-(Y^5)_{p9}-(C=X^3)_{p8}-(Y^6)_{p7}-\&\&$,

siendo en los restos enlazantes (II) y (III)

$p1, p2, p3$ respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente $p1 = p3 = 1$ y $p2$ sea = 0,

- 15 $p4, p5, p6$ respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente $p4 = p6 = 1$ y $p5$ sea = 0,

$p7, p8, p9$ respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente $p7 = p9 = 1$ y $p8$ sea = 0,

seleccionándose X^1, X^2, X^3 independientemente entre sí a partir del grupo constituido por oxígeno, azufre,

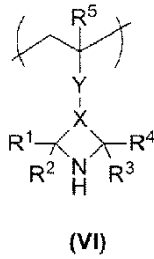
- 20 seleccionándose $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6$ independientemente entre sí a partir del grupo constituido por O, S, NH, N-alquilo,

siendo B un resto (hetero)aromático divalente o un resto alifático divalente, en caso dado sustituido con al menos un grupo seleccionado a partir de grupo nitro, $-NH_2$, $-CN$, $-SH$, $-OH$, halógeno, y que presenta al menos un grupo seleccionado a partir de éter, tioéter, aminoéter, grupo carbonilo, grupo éster de ácido carboxílico, grupo amida de ácido carboxílico, grupo éster de ácido sulfónico, fosfato,

- 25 y designando $\&\&$ para Y el enlace a través del cual Y está enlazado con X, y designando $\&$ para Y el enlace a través del cual Y está enlazado con el átomo de carbono que está enlazado con R^5 ,

que comprende los pasos sucesivos

- (a) generación de una dispersión **D** de partículas sólidas del compuesto de la Fórmula estructural (I) en una fase acuosa,
30 (b) polimerización de las partículas sólidas del compuesto de la Fórmula estructural (I) de la dispersión **D** generada en el paso (a), mediante la cual se obtiene un polímero **P¹** que comprende unidades recurrentes de la Fórmula estructural (VI) con

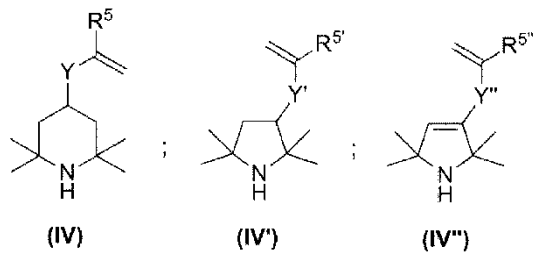


caracterizado

5 por que la polimerización en el paso b) se realiza a una temperatura que se sitúa por debajo de la temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural (I) empleado.

El número de unidades recurrentes (VI) en el polímero P¹ asciende preferentemente a 4 hasta 1 millón, de modo más preferente 10 a 100000, de modo aún más preferente 20 a 5000.

10 En el procedimiento según la invención, como compuesto de la Fórmula estructural (I) se emplea en especial uno de los siguientes compuestos de la Fórmula estructural (IV), (IV)', (IV)'', preferentemente un compuesto de la Fórmula estructural (IV):



siendo los restos R⁵, R^{5'}, R^{5''}, independientemente entre sí, metilo o hidrógeno en cada caso, preferentemente metilo, en las Fórmulas estructurales (IV), (IV)', (IV)'',

15 y seleccionándose los restos Y, Y', Y'', independientemente entre sí, a partir de los restos enlazantes (II) y (III) con los significados indicados anteriormente en las Fórmulas estructurales (IV), (IV)', (IV)'',

De modo aún más preferente, en las Fórmulas estructurales (IV), (IV)', (IV)'', los restos Y, Y', Y'' se seleccionan independientemente entre sí a partir de los restos enlazantes (II) y (III),

presentando (II) la estructura &-(Y¹)_{p1}-[C=X¹]_{p2}-(Y²)_{p3}-B-(Y³)_{p6}-[C=X²]_{p5}-(Y⁴)_{p4}-&&,

y presentando (III) la estructura &-(Y⁵)_{p9}-(C=X³)_{p8}-(Y⁶)_{p7}-&&,

20 siendo en los restos enlazantes (II) y (III)

p1, p2, p3 respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente p1 = p3 = 1 y p2 sea = 0,

p4, p5, p6 respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente p4 = p6 = 1 y p5 sea = 0,

p7, p8, p9 respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente p7 = p9 = 1 y p8 sea = 0,

seleccionándose X¹, X², X³ independientemente entre sí a partir del grupo constituido por O, S,

seleccionándose $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6$ independientemente entre sí a partir del grupo constituido por O, S, NH, N-alquilo, presentando alquilo preferentemente 1 a 6, de modo más preferente 1 a 4, y de modo aún más preferente 1 a 3, de modo mucho más preferente 1 a 2 átomos de carbono,

- 5 siendo B un resto divalente (hetero)aromático, preferentemente fenileno, o un resto divalente, en caso dado sustituido con al menos un grupo seleccionado a partir de grupo nitro, $-NH_2$, $-CN$, $-SH$, $-OH$, halógeno, y que presenta, en caso dado, al menos un grupo seleccionado a partir de éter, tioéter, aminoéter, grupo carbonilo, grupo carboxilato, grupo amida de ácido carboxílico.

De modo aún más preferente, en los restos enlazantes (II) y (III)

$X^1, X^2, X^3, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6$ se seleccionan independientemente entre sí a partir del grupo constituido por O, S,

- 10 B se selecciona a partir de fenileno, resto alifático, en caso dado sustituido con halógeno, que presenta, en caso dado, al menos un grupo seleccionado a partir de éter, tioéter, grupo carbonilo, grupo éster de ácido carboxílico, grupo amida de ácido carboxílico; siendo B de modo muy especialmente preferente un resto alquileno, en caso dado sustituido con halógeno, que presenta en especial 1 a 10, preferentemente 1 a 8, de modo más preferente 1 a 6, de modo mucho más preferente 1 a 4 átomos de carbono, y puede presentar un grupo éter o grupo tioéter si presenta 2 o más átomos de carbono.
- 15

De modo aún más preferente, como compuesto de la Fórmula estructural (I) se emplea un compuesto de la Fórmula estructural (IV), en la que R^5 es = metilo o hidrógeno, preferentemente metilo, e Y se selecciona a partir del grupo constituido por $-O-$, $\&-O-(C=O)-\&\&$, $\&-(C=O)-O-\&\&$, resto enlazante (II)

con la estructura $\&-(O)_{p1}-[C=O]_{p2}-(O)_{p3}-B-(O)_{p6}-[C=O]_{p5}-(O)_{p4}-\&\&$,

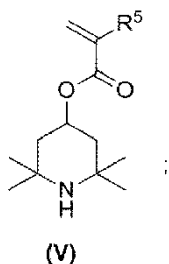
- 20 siendo en el resto enlazante (II)

p_1, p_2, p_3 respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente $p_1 = p_3 = 1$ y $p_2 = 0$.

p_4, p_5, p_6 respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente $p_4 = p_6 = 1$ y $p_5 = 0$,

- 25 siendo B de modo muy especialmente preferente un resto alquileno, en caso dado sustituido con halógeno, que presenta en especial 1 a 10, preferentemente 1 a 8, de modo más preferente 1 a 6, de modo mucho más preferente 1 a 4 átomos de carbono, y puede presentar un grupo éter o grupo tioéter, si presenta 2 o más átomos de carbono. De modo aún más preferente, B es un resto alquileno con 1 a 10, de modo más preferente 1 a 8, de modo más preferente 1 a 6, de modo mucho más preferente 1 a 4 átomos de carbono, del modo más preferente B se selecciona a partir de metileno, etileno, *n*-propileno.

- 30 En una forma especialmente preferente de realización de la presente invención, en el caso del compuesto de la Fórmula estructural (I) se trata de la estructura (V) con



siendo $R^5 = H$ o metilo, y siendo de modo aún más preferente $R^5 = \text{metilo}$.

- 35 La definición "siendo p_1, p_2, p_3 respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente $p_1 = p_3 = 1$ y $p_2 = 0$ " es sinónimo de "siendo p_1, p_2, p_3 respectivamente 0 o 1, estando excluido el caso $p_1 = 1, p_2 = 0, p_3 = 1$ ". Esto significa que p_1, p_2, p_3 , independientemente entre sí, puede adoptar el valor 0 o 1 en cada caso según la invención, con la limitación de que esté excluida la combinación en la que p_1, p_2, p_3 adoptan los siguientes valores: $p_1 = 1$ Y $p_2 = 0$ Y $p_3 = 1$.

Esta definición tiene como resultado, a modo de ejemplo, que p_3 sea = 0 según la invención si $p_1 = 1$ y $p_2 = 0$.

5 La definición "siendo p_4, p_5, p_6 respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente $p_4 = p_6 = 1$ y $p_5 = 0$ " es sinónimo de "siendo p_4, p_5, p_6 respectivamente 0 o 1, estando excluido el caso $p_4 = 1, p_5 = 0, p_6 = 1$ ". Esto significa que p_4, p_5, p_6 independientemente entre sí adoptan el valor 0 o 1 en cada caso según la invención, con la limitación de que esté excluida la combinación en la que p_4, p_5, p_6 adoptan los siguientes valores: $p_4 = 1$ Y $p_5 = 0$ Y $p_6 = 1$.

Esta definición tiene como resultado, a modo de ejemplo, que p_6 sea = 0 según la invención si $p_4 = 1$ y $p_5 = 0$.

10 La definición "siendo p_7, p_8, p_9 respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente $p_7 = p_9 = 1$ y $p_8 = 0$ " es sinónimo de "siendo p_7, p_8, p_9 respectivamente 0 o 1, estando excluido el caso $p_7 = 1, p_8 = 0, p_9 = 1$ ". Esto significa que p_7, p_8, p_9 independientemente entre sí adoptan el valor 0 o 1 en cada caso según la invención, con la limitación de que esté excluida la combinación en la que p_7, p_8, p_9 adoptan los siguientes valores: $p_7 = 1$ Y $p_8 = 0$ Y $p_9 = 1$.

Esta definición tiene como resultado, a modo de ejemplo, que p_9 sea = 0 según la invención si $p_7 = 1$ y $p_8 = 0$.

El procedimiento según la invención comprende dos pasos sucesivos (a) y (b).

15 En el paso (a) del procedimiento según la invención se genera una dispersión **D** de partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** en una fase acuosa.

20 Según el conocimiento técnico y en el sentido de la invención, la "dispersión **D**" significa una composición que comprende partículas sólidas [a modo de ejemplo, en el caso de la dispersión **D**, partículas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)**] en una fase acuosa (en este caso, "fase acuosa" implica que, en el caso de esta dispersión acuosa, se trata de una dispersión líquida). Es evidente que la fase acuosa en la dispersión **D** según la invención es la fase continua, y las partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** son la fase dispersada.

25 En este caso, "fase acuosa" significa que la fase acuosa continua comprende agua, ascendiendo en especial la proporción de agua en la fase acuosa a $> 50,0\%$ en peso, referido al peso total de la fase acuosa. La proporción de agua referida al peso total de la fase acuosa asciende preferentemente al menos a $60,0\%$ en peso, de modo más preferente al menos $70,0\%$ en peso, de modo más preferente al menos $80,0\%$ en peso, de modo aún más preferente al menos $90,0\%$ en peso, aún más preferentemente $92,0\%$ en peso, de modo mucho más preferente al menos $95,0\%$ en peso, de modo aún más preferente al menos $99,0\%$ en peso, del modo más preferente al menos $99,3\%$ en peso.

30 El procedimiento según la invención se diferencia del estado de la técnica por que las partículas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** en la dispersión **D** se presentan como partículas sólidas en la fase acuosa. Por el contrario, en los procedimientos comparables del estado de la técnica hasta el momento (eventualmente en los Ejemplos 1 – 5 a 8 del documento EP 1 752 474 A1) se describe solo la polimerización en una mezcla en la que el monómero se presenta en estado líquido o disuelto en un disolvente orgánico. Sin embargo, este modo de proceder descrito en el estado de la técnica no conlleva las ventajas que se describen a continuación.

35 Para el especialista son comunes métodos para la generación de la dispersión **D** y, por lo tanto, el paso (a) del procedimiento según la invención tampoco está limitado a un método determinado.

40 En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, la generación de una dispersión **D** de partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** se efectúa en una fase acuosa según el paso (a), de modo que las partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** se mezclan con una fase acuosa y se dispersan en la misma por debajo de la temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)**. En este caso, la dispersión se puede conseguir mediante procedimientos de dispersión comunes para el especialista. Tales procedimientos se describen, a modo de ejemplo, en el documento DE 10013850 A1 o el documento WO 2009/016258 A1. Éstos se basan en que la fase a dispersar se expone a grandes fuerzas de cizallamiento (mediante agitación), y de este modo se distribuye en la fase continua. El especialista dispone de dispersadores comerciales disponibles comercialmente a tal efecto, por ejemplo dispersadores de la serie T Ultra-Turrax (firma: IKA-Werke GmbH y Co. KG, modelo: T 25 D).

50 En la dispersión de partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** en una fase acuosa descrita anteriormente, éstas se trituran posteriormente ya en el proceso de dispersión. No obstante, en caso dado, las partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** se pueden dispersar previamente en la fase acuosa de modo adicional, según el procedimiento común para el especialista mediante molturación. A tal efecto se pueden

emplear como molinos en especial un molino de bolas, un molino de bolas giratorias, un molino de vibración, un molino de impacto o un mecanismo agitador de pulverización. Tales procedimientos de triturado se describen, a modo de ejemplo, en los documentos EP 0 373 633 A2, EP 0 231 878 A2.

5 En una primera forma alternativa preferente de realización del procedimiento según la invención, la dispersión **D** en el paso (a) se genera dispersándose una mezcla de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** y la fase acuosa a una temperatura T_{A1} , ajustándose $T_{A1} > T_{SMI}$ [T_{SMI} = temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado] (es evidente que T_{A1} se sitúa por debajo de la temperatura de ebullición de la fase acuosa y por debajo de la temperatura de sublimación, o bien la temperatura de evaporación del compuesto de la Fórmula estructural **(I)**) y descendiendo tras la dispersión la temperatura de T_{A1} a T_{A2} , descendiendo $T_{A2} < T_{SMI}$ (es evidente que T_{A2} se sitúa por encima de la temperatura de fusión de la fase acuosa).
10

15 En una segunda forma alternativa preferente de realización del procedimiento según la invención, la dispersión **D** en el paso (a) se genera dispersándose una mezcla de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** y la fase acuosa, ajustándose al comienzo de la dispersión $T_{A1} > T_{SMI}$ [T_{SMI} = temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado] (es evidente que T_{A1} se sitúa por debajo de la temperatura de ebullición de la fase acuosa y por debajo de la temperatura de sublimación, o bien la temperatura de evaporación del compuesto de la Fórmula estructural **(I)**) y descendiendo ya durante la dispersión la temperatura de T_{A1} a T_{A2} , descendiendo $T_{A2} < T_{SMI}$ (es evidente que T_{A2} se sitúa por encima de la temperatura de fusión de la fase acuosa).

A la temperatura T_{A1} , el compuesto de la estructura **(I)** se presenta fundido, y se forma una mezcla de compuesto líquido de la Fórmula estructural **(I)** en la fase acuosa.

20 Mediante dispersión a una temperatura T_{A1} es posible de modo especialmente conveniente distribuir el compuesto de la estructura **(I)** en la fase acuosa, y formar pequeñas gotas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** en la fase acuosa.

25 Si en el caso del compuesto de la estructura **(I)** se trata de la estructura **(V)**, en la primera forma alternativa preferente de realización del procedimiento según la invención que se acaba de describir, la dispersión **D** se genera en especial dispersándose la mezcla de compuesto de la Fórmula estructural **(V)** y la fase acuosa a una temperatura T_{A1} en el intervalo > 61 °C y < 65 °C, preferentemente en el intervalo ≥ 62 °C y < 65 °C, y descendiendo la temperatura tras la dispersión de T_{A1} a T_{A2} , descendiendo $T_{A2} \leq 60$ °C, preferentemente $T_{A2} \leq 50$ °C, de modo más preferente $T_{A2} \leq 45$ °C, de modo aún más preferente $T_{A2} \leq 40$ °C.

30 Si en el caso del compuesto de la estructura **(I)** se trata de la estructura **(V)**, en la segunda forma alternativa preferente de realización del procedimiento según la invención que se acaba de describir, la dispersión **D** se genera en especial dispersándose la mezcla de compuesto de la Fórmula estructural **(V)** y la fase acuosa, ajustándose al comienzo de la dispersión una temperatura T_{A1} en el intervalo > 61 °C y < 65 °C, preferentemente en el intervalo ≥ 62 °C y < 65 °C, y reduciéndose la temperatura ya durante la dispersión de T_{A1} a T_{A2} , reduciéndose $T_{A2} \leq 60$ °C, preferentemente $T_{A2} \leq 50$ °C, de modo más preferente $T_{A2} \leq 45$ °C, de modo aún más preferente $T_{A2} \leq 40$ °C.

35 En este caso, el tamaño de partícula de las partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** en la fase acuosa de la dispersión **D** no está limitado especialmente. No obstante, es ventajoso que el tamaño de grano de partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** se sitúe en un determinado intervalo. El tamaño de grano se puede ajustar fácilmente por el especialista mediante los procedimientos descritos anteriormente, por ejemplo mediante el proceso de molturación o, precisamente en una forma alternativa preferente de realización del
40 procedimiento según la invención, mediante variación del tiempo de dispersión por encima de T_{SMI} .

En el sentido de la invención, la distribución de tamaños de grano (o también "distribución de tamaños de partícula") se determina con el procedimiento descrito en la norma DIN 66156-2, empleándose tamices según la norma DIN ISO 3310.

45 De este modo, según la invención es preferente que al menos 50 %, preferentemente al menos 60 %, más preferentemente al menos 70 %, de modo más preferente al menos 80 %, de modo aún más preferente al menos 90 %, de modo mucho más preferente al menos 99 % de partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado presenten en la dispersión **D** un tamaño de grano de ≤ 800 μm , según la invención con el procedimiento descrito en el documento DIN 66156-2, empleándose tamices según la norma DIN ISO 3310.

50 En especial, en este caso simultáneamente al menos 80 %, preferentemente al menos 90 %, más preferentemente al menos 99 % de las partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado que presentan un tamaño de grano de ≤ 800 μm presentan un tamaño de grano que se sitúa entre 32 y 400 μm .

Al final del paso (a) del procedimiento según la invención se obtiene una dispersión **D** de partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** en una fase acuosa.

La fase acuosa en la dispersión **D** puede contener además otros componentes, en especial al menos un componente seleccionado a partir de reticulantes, agentes tensioactivos, reguladores.

5 En especial, la fase acuosa en la dispersión **D** comprende también al menos un reticulante. Como reticulante son apropiados compuestos que presentan más de un grupo polimerizable, el reticulante se selecciona preferente a partir del grupo constituido por compuestos polifuncionales basados en ácido (met)acrílico, compuestos polifuncionales basados en aliléteres, compuestos polifuncionales basados en compuestos vinílicos. En este caso son especialmente preferentes compuestos polifuncionales basados en ácido (met)acrílico.

10 Los compuestos polifuncionales basados en ácido (met)acrílico se seleccionan en especial a partir de di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 2,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,5-pentanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,7-heptanodiol, di(met)acrilato de 1,8-octanodiol, di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de glicerol, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-(met)acriloxipropilo.

Los compuestos polifuncionales basados en aliléteres se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por dialiléter de dietilenglicol, dialiléter de dibutilenglicol.

Un compuesto polifuncional basado en compuestos vinílicos es especialmente divinilbenceno.

20 Si se emplea un reticulante, éste se emplea preferentemente en una cantidad tal que en la fase acuosa en la dispersión **D**, en el paso (a) del procedimiento según la invención, todos los reticulantes se emplean en una cantidad de 0,001 a 25 % en moles, más preferentemente 0,005 a 10 % en moles, de modo aún más preferente 0,01 a 5 % en moles, referido respectivamente a todos los compuestos de la estructura **(I)** en la dispersión.

25 Si se emplean reticulantes, el polímero **P**¹ puede presentar también unidades recurrentes que se pueden atribuir a estos reticulantes. Por consiguiente, es evidente que entre las unidades de polimerización aún se pueden presentar unidades recurrentes que se atribuyen al reticulante en el polímero **P**¹ obtenido.

Además, la fase acuosa en la dispersión **D** también puede comprender en especial al menos un agente tensioactivo, que puede ser aniónico, catiónico, anfótero o no iónico. Son especialmente preferentes agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos.

30 Los agentes tensioactivos aniónicos se seleccionan en especial a partir de sales sódicas o potásicas de ácidos grasos, alquilsulfatos sódicos (preferentemente dodecilsulfato sódico), alquilbencenosulfonatos sódicos, alquilsulfonatos sódicos, alquilfosfatos sódicos, N-acilmetiltauratos, N-metil-N-acilamidopropionatos sódicos, monoalquilbifeniliterdisulfonatos sódicos, condensados de naftalensulfonato sódico-formalina, acilglutamatos sódicos, polioxietilentalquiletersulfatos sódicos, polioxietilentalquifeniliteralquibencenosulfonatos sódicos, polioxietilentalquiletermetilcarboxilatos sódicos, polioxietilentalquileteranosulfonatos sódicos. Según la invención, en el caso de los agentes tensioactivos aniónicos se trata preferentemente de alquilsulfatos sódicos, de modo aún mas preferente de dodecilsulfato sódico.

40 Los agentes tensioactivos catiónicos se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por compuestos de celulosa catiónicos, metilsulfatos monoalquiltrimetilamónicos, cloruro alquiltrimetilamónico, cloruro diestearildimetilamónico, cloruro dialquildimetilamónico, cloruro dialquildimetilbencilamónico, cloruros de alquilpiridinio.

45 Los agentes tensioactivos no iónicos se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por monoglicéridos de ácidos grasos, sorbitano esterificado al menos parcialmente con ácido graso, polioxietilentalquiléteres, polioxietilentalquifeniléteres (en especial polioxietilennonilfeniléter), monoglicéridos de ácido graso de polioxietileno, polioxietilensorbitol o -sorbitano esterificado al menos parcialmente con ácido graso, éteres de alcohol de polioxietilentalcolina, monoésteres y diésteres de ácido graso de polietilenglicol, aminas grasas de polioxietileno, poliglicerol esterificado al menos parcialmente con ácido graso, bis(2-hidroxi)alquilamina, óxido de alquildimetilamina, alquilolamidas de ácido graso, ω-metoxipolioxietilen-α-alquiléter, copolímeros en bloques de polioxietileno y polioxipropileno, alquiléteres de polioxietilen-polioxipropileno, polioxietilen-acetilenglicol, azúcares esterificados al menos parcialmente con ácidos grasos.

Los agentes tensioactivos anfóteros se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por N-acilamido-N,N-dimetilaminobetaina, N-acilamidopropil-N,N'-dimetil-N'-β-hidroxiopropilamoniosulfobetaina, N-acilamidoetil-N'-hidroxietil-N'-carboximetilamonibetaina, N-alquil-N-dimetil-N-carboximetilamonibetaina.

5 Si se emplea un agente tensioactivo, éste se emplea preferentemente en una cantidad tal que en la fase acuosa, en la dispersión **D** en el paso (a) del procedimiento según la invención, la cantidad total de todos los agentes tensioactivos asciende a 0,1 hasta 10 % en peso, de modo más preferente 0,5 a 5 % en peso, de modo aún más preferente 0,7 a 2,5 % en peso, referido respectivamente al peso del agua contenida en la fase acuosa en la dispersión **D**.

10 En especial, la fase acuosa en la dispersión **D** comprende aún al menos un regulador para la regulación, en especial la reducción del peso molecular del polímero obtenido. Como reguladores son apropiados compuestos con al menos un grupo tiol. El regulador se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por *tert*-butilmercaptano, tioglicolato de 2-etilhexilo, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano, *tert*-dodecilmercaptano. De modo aún más preferente, el regulador es tioglicolato de 2-etilhexilo.

15 Si se emplea un regulador, éste se emplea preferentemente en una cantidad tal que en la fase acuosa, en la dispersión **D** en el paso (a) del procedimiento según la invención, la cantidad total de todos los reguladores asciende a 0,01 hasta 1 % en peso, de modo más preferente 0,02 a 0,5 % en peso, referido respectivamente al peso de todos los compuestos de la estructura **(I)** contenidos en la dispersión.

20 La fase acuosa puede presentar también una proporción de disolventes orgánicos comunes para el especialista, siempre que el compuesto de la estructura **(I)** se presente en este caso como partículas sólidas en la fase acuosa. Los "disolventes orgánicos" se seleccionan en especial a partir de tolueno, xileno, benceno, ciclohexano, hexano, acetato de etilo, tetrahidrofurano.

No obstante, es preferente que la fase acuosa no presente disolventes orgánicos, lo que significa, según la invención, que la proporción de todos los disolventes orgánicos, referida al peso total de la fase acuosa, es en especial < 2 % en peso, más preferente < 1 % en peso, de modo aún más preferente < 0,1 % en peso.

25 En el paso b) del procedimiento según la invención, la polimerización de las partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** de la dispersión generada en el paso (a) se efectúa a una temperatura que se sitúa por debajo de la temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado.

30 La realización de la polimerización es común para el especialista. En este caso se puede tratar de una polimerización catiónica, aniónica o radicalaria, pero preferente de una polimerización radicalaria o aniónica, de modo aún más preferente radicalaria. Ya que se trata de la polimerización de partículas sólidas en una disolución acuosa, es preferente mantener en movimiento la dispersión **D** en la realización del paso (b) del procedimiento según la invención, a modo de ejemplo mediante agitación o vibración, para contrarrestar la tendencia de las partículas a la sedimentación. Esto se puede efectuar según procedimientos comunes para el especialista.

35 La característica esencial del procedimiento según la invención es ahora que la polimerización en el paso b) se realice a una temperatura que se sitúa por debajo de la temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado. Esto diferencia el procedimiento según la invención de los descritos en el estado de la técnica (por ejemplo el documento EP 1 752 474 A1, Ejemplo 8).

40 La polimerización en el paso b) se realiza preferente a una temperatura que se sitúa 1°C o más por encima de la temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado. De modo más preferente, la polimerización en el paso b) se realiza a una temperatura que se sitúa 5°C o más, de modo aún más preferente 10°C o más, de modo aún más preferente 20°C o más por encima de la temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado.

45 Si en el caso del compuesto de la estructura **(I)** se trata de la estructura **(V)**, el paso b) se realiza en especial a una temperatura ≤ 60 °C, preferente ≤ 50 °C, de modo más preferente ≤ 45 °C, de modo aún más preferente ≤ 40 °C.

No obstante, es evidente que la polimerización en el paso b) se realiza por encima de la temperatura a la que la fase acuosa se transforma en el estado de agregado sólido.

Como es sabido por el especialista, la polimerización se inicia mediante adición de un iniciador de polimerización. En el caso de la polimerización radicalaria aquí preferente se trata de iniciadores de radicales.

El iniciador de polimerización, es decir, en el caso de la polimerización radicalaria de iniciadores de radicales preferente, la dispersión **D** obtenida en el paso (a) se añade de modo preferente directamente al comienzo del paso (b), es decir, tras descenso de la temperatura de la dispersión **D** obtenida en el paso (a) por debajo del punto de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado.

5 Como iniciador de radicales se pueden emplear todos los compuestos comunes para el especialista. Según la invención, el iniciador de radicales es en especial uno hidrosoluble, y preferentemente seleccionado a partir del grupo constituido por iniciadores de radicales peroxídicos y sistemas redox, siendo especialmente preferentes los iniciadores de radicales peroxídicos.

10 Los iniciadores de radicales peroxídicos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por persulfatos, peroxodisulfatos, preferentemente peroxodisulfatos. Los persulfatos son en especial persulfato amónico, persulfato sódico, persulfato potásico. Los peroxodisulfatos son en especial peroxodisulfato amónico, peroxodisulfato sódico, peroxodisulfato potásico, de modo especialmente preferente peroxodisulfato amónico, peroxodisulfato potásico.

15 Los sistemas redox se seleccionan preferentemente a partir de sulfato amónico de hierro (II)/persulfato amónico, etanolamina/persulfato potásico.

20 En especial, en el paso b) del procedimiento según la invención, la temperatura de la dispersión **D** se sitúa por debajo de la temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado hasta que han reaccionado hasta al menos 30 %, preferentemente al menos 40 %, de modo más preferente al menos 50 %, de modo aún más preferente al menos 60 %, de modo aún más preferente al menos 70 %, de modo mucho más preferente al menos 80 %, de modo especialmente preferente al menos 90 %, de modo aún más preferente al menos 95 %, del modo más preferente al menos 99 % de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado en el paso (a) del procedimiento según la invención. Del modo más preferente, el paso (b) total se realiza a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado.

25 La proporción de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** que ha reaccionado se puede determinar a través del contenido en monómeros residuales en la disolución, y resulta de la diferencia entre la cantidad de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado originalmente y el contenido en monómeros residuales determinado. Según la invención, el contenido en monómeros residuales se puede determinar mediante análisis por HPLC, según la invención, a modo de ejemplo, midiéndose una muestra de la disolución según el método de medida **M1** (descrito en la parte de ejemplos).

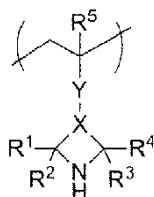
30 Esto garantiza que la polimerización tenga lugar entre partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)**.

Ahora se hicieron las siguientes observaciones sorprendentes:

35 En primer lugar, en el estado de la técnica no es de esperar que sea posible en absoluto una polimerización de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** en estado sólido. En segundo lugar es sorprendente que el procedimiento según la invención conduzca a polímeros que son mucho más fáciles de elaborar. Mientras que los polímeros obtenidos conforme al procedimiento convencional se pegan para dar coagulados, que se pueden elaborar solo con dificultad, el procedimiento según la invención proporciona partículas de polímero finamente distribuidas, que se separan mediante procedimientos sencillos, como por ejemplo filtración, y se pueden reutilizar. Por consiguiente, los productos obtenidos según los procedimientos del estado de la técnica se deben aislar y molturar de modo adicional para poderse elaborar posteriormente. Esto es importante sobre todo en procedimientos a gran escala, en los que el procedimiento según la invención permite el ahorro de un paso de trabajo completo.

40 En otra forma de realización de la presente invención también es posible realizar adicionalmente la polimerización en el paso (b) en presencia de aditivos conductivos, como por ejemplo nanoplaquetas de carbono o "carbon nanotubes", lo que facilita la posterior elaborabilidad, por ejemplo, en un electrodo.

45 A continuación del paso (b) se obtiene entonces un polímero **P¹** que comprende unidades recurrentes de la Fórmula estructural **(VI)**

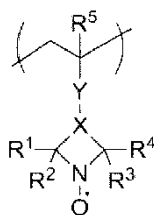


Tras obtención del polímero P^1 , éste se puede aislar, para lo cual el especialista dispone de métodos comunes. Como se ha descrito, el procedimiento según la invención se distingue por que el producto se puede filtrar directamente, y después se presenta en un tamaño de partícula convenientemente manejable. Por el contrario, los productos del estado de la técnica se deben aislar de manera más costosa, y después molturar adicionalmente, para obtener productos elaborables posteriormente de modo conveniente. Sin embargo, el polímero P^1 obtenido tras el paso (b) se puede someter naturalmente a los métodos de purificación comunes para el especialista, como por ejemplo lavado con agua o disolventes orgánicos, como hexano y/o metanol, seguido de un paso de secado.

- 5
- 10 No obstante, alternativamente y de modo preferente, el polímero P^1 obtenido en el paso (b) se puede oxidar también directamente en la fase acuosa para dar nitróxido ("oxidación para dar nitróxido" se denomina también "nitroxidación" en el sentido de la invención).

En una forma de realización preferente, el polímero P^1 obtenido en el paso (b) se somete a una nitroxidación a continuación del paso (b), mediante lo cual se obtiene un polímero P^2 que comprende unidades recurrentes de la Fórmula estructural (VII) con

- 15



Es evidente que los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X, Y en la estructura (VII) tienen el significado que se indica respectivamente para estos restos en la estructura (I).

- 20 A tal efecto se pueden utilizar los procedimientos para la transformación de una amina secundaria en un nitróxido radicalario conocidos por el especialista (por ejemplo el documento EP 1 911 775 A1). A modo de ejemplo, se puede disolver el polímero P_1 en un disolvente inerte y después añadir un agente oxidante, preferentemente bajo agitación.

El disolvente inerte se selecciona en especial a partir del grupo constituido por hidrocarburos halogenados, nitrilos alifáticos, nitrilos aromáticos, alcoholes, hidrocarburos aromáticos, agua. Como disolvente inerte se emplea preferentemente agua y/o alcoholes, de modo aún más preferente mezclas de agua y alcoholes.

- 25

Los hidrocarburos halogenados se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por diclorometano, cloroformo, dicloroetano. Los nitrilos alifáticos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo. Los nitrilos aromáticos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por benzonitrilo, fenilacetnitrilo. Los alcoholes se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol, iso-butanol, terc-butanol, preferentemente metanol. Los hidrocarburos aromáticos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por benceno, tolueno.

- 30

El disolvente inerte se emplea en especial en una cantidad tal que el peso de disolvente inerte empleado asciende a 10 hasta 5000 veces, preferentemente 50 a 3000 veces, preferentemente 100 veces el peso del polímero P^1 empleado.

- 35

Como agente oxidante se pueden emplear igualmente los agentes oxidantes comunes para el especialista. El agente oxidante se selecciona en especial a partir del grupo constituido por peróxidos, compuestos metálicos, aire, preferentemente peróxidos.

5 Los peróxidos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por peróxido de hidrógeno, ácido perbromico, ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido perftálico, ácido meta-cloroperbenzoico. El peróxido más preferente es peróxido de hidrógeno.

Los compuestos metálicos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por óxido de plata, tetraacetato de plomo, hexacianoferrato (III) potásico, permanganato potásico.

10 El agente oxidante se emplea en especial en una cantidad tal que, por mol de monómero (I) empleado para la polimerización, se emplean 1 a 40 moles, preferentemente 1,5 a 15 moles, de modo más preferente 1,5 a 5 moles, de modo aún más preferente 1,6 a 3 moles de agente oxidante.

Además, en la oxidación se puede emplear también un catalizador. Los catalizadores empleados en la nitroxidación son comunes para el especialista.

15 Para la nitroxidación se pueden emplear en especial catalizadores seleccionados a partir de compuestos de los metales del grupo de cromo, en especial molibdeno y wolframio. El catalizador empleado para la nitroxidación es preferentemente un compuesto de wolframio.

20 Los compuestos de wolframio se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por ácido wolfrámico, ácido wolframatofosfórico, ácido parawolfrámico, wolframatos, wolframatofosfatos, parawolframatos, óxidos de wolframio, carbonilos de wolframio. Son preferentes compuestos de wolframio seleccionados según la invención a partir de sales metálicas alcalinas y sales amónicas de wolframatos, preferentemente a partir del grupo constituido por wolframato amónico, wolframato sódico, wolframato potásico, de modo aún más preferente wolframato sódico.

25 Los compuestos de molibdeno se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por ácido molibdénico, ácido molibdenofosfórico, ácido paramolibdénico, molibdatos, molibdanofosfatos, paramolibdatos, óxidos de molibdeno, carbonilos de molibdeno. Son preferentes compuestos de wolframio seleccionados según la invención a partir de sales metálicas alcalinas y sales amónicas de molibdatos, preferentemente a partir del grupo constituido por molibdato amónico, molibdato sódico, molibdato potásico, trióxido de molibdeno, hexacarbonilo de molibdeno.

30 El catalizador se emplea en especial en una cantidad tal que, por mol de compuesto de la estructura (I) empleado en el paso (a) del procedimiento según la invención, se emplea 0,1 a 10 % en moles, preferentemente 1 a 5 % en moles, de modo aún más preferente 2 a 3,5 % en moles, de modo aún más preferente 2,5 a 3,0 % en moles de catalizador.

La temperatura en la nitroxidación no está limitada especialmente, y se sitúa en especial en el intervalo de 0 a 75 °C, preferentemente en 20 a 50 °C.

Del mismo modo, el tiempo de reacción está especialmente poco limitado, y se sitúa en especial en 1 a 10 horas, preferentemente 3 a 6 horas.

35 Del mismo modo, el aislamiento del polímero P^2 se efectúa entonces con métodos comunes para el especialista, como filtración y subsiguiente secado.

El polímero P^2 es apropiado en especial para empleo como material de electrodo con actividad redox en un acumulador de carga eléctrica, preferentemente para la acumulación de energía eléctrica, y de modo aún más preferente como elemento de electrodo positivo.

40 De modo aún más preferente, el material de electrodo con actividad redox está configurado en este caso como revestimiento superficial al menos parcial de elementos de electrodos para acumuladores de carga eléctricos, en especial baterías secundarias. En este caso, los elementos de electrodo comprenden al menos una capa superficial y un sustrato.

45 Un material con actividad redox para la acumulación de energía eléctrica es un material que puede acumular y desprender de nuevo carga eléctrica, a modo de ejemplo mediante absorción, o bien emisión de electrones. Este material se puede emplear, a modo de ejemplo, como material de electrodo activo en un acumulador de carga eléctrico. Tales acumuladores de carga eléctricos para la acumulación de energía eléctrica se seleccionan en

especial a partir del grupo constituido por baterías secundarias (o también llamadas "acumuladores"), baterías de flujo redox, supercondensadores, y preferentemente baterías secundarias.

5 En el caso del acumulador de carga eléctrico se trata preferentemente de una batería secundaria. Una batería secundaria comprende un electrodo negativo y un electrodo positivo, que se separan entre sí a través de un separador, así como un electrólito, que rodea los electrodos y el separador.

10 El separador es una capa porosa, que es permeable a iones y posibilita la compensación de carga. La tarea del separador consiste en separar el electrodo positivo del electrodo negativo y posibilitar la compensación de carga mediante permutación de iones. Como separador de la batería secundaria se emplea en especial un material poroso, preferentemente una membrana constituida por un compuesto polimérico, como por ejemplo poliolefina, poliamida o poliéster. Además se pueden emplear separadores de materiales porosos cerámicos.

La tarea principal del electrólito es garantizar la conductividad iónica que se requiere para la compensación de carga. El electrólito de la batería secundaria puede ser tanto un líquido, como también un compuesto oligomérico o polimérico con alta conductividad iónica ("*gel electrolyte*" o "*solid state electrolyte*"). No obstante, es preferente un compuesto oligomérico o polimérico.

15 Si el electrólito es líquido, éste se compone en especial de uno o varios disolventes y una o varias sales conductoras.

20 El disolvente de los electrólitos comprende preferentemente, de modo independiente entre sí, uno o varios disolventes con punto de ebullición elevado y alta conductividad iónica, pero baja viscosidad, como por ejemplo acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo, γ -butirolactona, tetrahidrofurano, dioxolano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, diglimes, triglimes, tetraglimes, acetato de etilo, 1,3-dioxolano o agua.

La sal conductora del electrólito está constituida por un catión de la fórmula M^{e+} y un anión o una fórmula An^f- de la fórmula $(M^{e+})_a(An^f)_b$, siendo e y f números enteros en función de la carga de M y An; a y b son números enteros que representan la composición molecular de la sal conductora.

25 Como catión de la sal conductora citada anteriormente se emplean iones cargados positivamente, preferentemente metales del primer y segundo grupo principal, como por ejemplo litio, sodio, potasio o magnesio, pero también otros metales de los grupos secundarios, como cinc, así como cationes orgánicos, como por ejemplo compuestos amónicos cuaternarios, como compuestos tetraalquilamónicos. El catión preferente es litio.

30 Como aniones de dicha sal conductora se emplean preferentemente aniones inorgánicos, como hexafluorofosfato, tetrafluorborato, triflato, hexafluorarsteniato, hexafluorantimoniato, tetrafluoraluminato, tetrafluorindato, perclorato, bis(oxolato)borato, tetracloroaluminato, tetraclorogalato, pero también aniones orgánicos, como por ejemplo $N(CF_3SO_2)_2^-$, $CF_3SO_3^-$, alcoholatos, como por ejemplo terc-butanolato o alcoholato de iso-propilo, pero también halogenuros, como fluoruro, cloruro, bromuro, así como yoduro. El anión preferente es perclorato, ClO_4^- .

Por consiguiente, la sal conductora preferente es $LiClO_4$.

35 Si se emplean líquidos iónicos, éstos se pueden emplear tanto como disolventes del electrólito, como sal conductora, pero también como electrólito completo.

40 En la forma de realización en la que el material de electrodo con actividad redox está configurado en este caso como revestimiento superficial al menos parcial de elementos de electrodo para acumuladores de carga eléctricos, en especial baterías secundarias, un elemento de electrodo presenta al menos parcialmente una capa sobre una superficie de sustrato. Esta capa comprende en especial una composición que contiene el polímero según la invención como material con actividad redox para la acumulación de carga, y en especial al menos también un aditivo conductivo, así como también al menos un aditivo aglutinante.

45 La aplicación de esta composición (otra expresión para composición: "compuesto") sobre el sustrato es posible por medio de procedimientos conocidos por el especialista. El polímero según la invención se aplica en especial con ayuda de una suspensión de electrodo sobre el sustrato.

El sustrato del elemento de electrodo se selecciona en especial a partir de materiales conductivos, preferentemente metales, materiales de carbono, sustancias oxidicas.

Los metales preferentes se seleccionan a partir de platino, oro, hierro, cobre, aluminio o una combinación de estos metales. Los materiales de carbono preferentes se seleccionan a partir de carbono vidrioso, lámina de grafito, grafito, películas de carbono. Las sustancias oxídicas preferentes se seleccionan a partir del grupo constituido por óxido de indio y estaño (ITO), óxido de indio y cinc (IZO), óxido de antimonio y cinc (AZO), óxido de flúor y estaño (FTO) u óxido de antimonio y estaño (ATO).

La capa superficial del elemento de electrodo comprende al menos el polímero según la invención como material con actividad redox para la acumulación de carga, así como en especial al menos un aditivo conductivo y un aditivo aglutinante.

El aditivo conductivo es en especial al menos un material aislante eléctricamente, de modo preferente seleccionado a partir del grupo constituido por materiales de carbono, polímeros conductores eléctricamente, en especial éstos son materiales de carbono. Los materiales de carbono se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por plaquetas de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono ("*carbon nanotubes*"), grafito, hollín, grafito, y son fibras de carbono de modo especialmente preferente. Los polímeros conductores eléctricamente se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por polianilinas, politiofenos, poliacetileno, sulfonato de poli(3,4-etilendioxitiofen)poliestireno (= PEDOT:PSS), poliarceños.

Los aditivos aglutinantes son en especial materiales con propiedades aglutinantes, y preferentemente polímeros seleccionados a partir del grupo constituido por politetrafluoretileno, fluoruro de polivinilideno, polihexafluorpropileno, cloruro de polivinilo, policarbonato, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, polisulfonas, derivados de celulosa, poliuretanos.

En este caso, el polímero P^2 se aplica en especial en una suspensión de electrodo sobre el sustrato del elemento de electrodo.

La suspensión de electrodo es una disolución o suspensión, y comprende el polímero según la invención, así como en especial el aditivo conductivo descrito anteriormente y el aditivo aglutinante descrito anteriormente.

La suspensión de electrodo comprende preferentemente un disolvente y otros componentes que comprenden material con actividad redox para la acumulación de energía eléctrica (en cuyo caso se trata en especial del polímero según la invención), así como preferentemente también el aditivo conductivo y el aditivo aglutinante.

En los demás componentes, la proporción de material con actividad redox para la acumulación de energía eléctrica (en cuyo caso se trata en especial del polímero según la invención) es de 5 a 100 por ciento en peso, la proporción de aditivo conductivo 0 a 80, preferentemente 5 a 80 por ciento en peso, y la proporción de aditivo aglutinante 0 a 10, preferentemente 1 a 10 por ciento en peso, dando por resultado la suma 100 por ciento en peso.

Como disolvente para la suspensión de electrodo se emplean uno o varios disolventes independientemente entre sí, de modo preferente disolventes con punto de ebullición elevado, preferentemente seleccionados a partir del grupo constituido por N-metil-2-pirrolidona, agua, sulfóxido de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de metiletilo, γ -butirolactona, tetrahidrofurano, dioxolano, sulfolano, N,N'-dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida. La concentración de material con actividad redox, en especial del polímero según la invención, para la acumulación de energía eléctrica en la suspensión de electrodo citada anteriormente se sitúa de modo preferente entre 0,1 y 10 mg/ml, de modo especialmente preferente entre 0,5 y 5 mg/ml.

Si el polímero de esta invención se emplea como material con actividad redox para acumuladores de carga eléctricos como material de electrodo positivo, como material con actividad redox para la acumulación de carga eléctrica en el electrodo negativo se emplea un material que muestra una reacción redox a un potencial electroquímico menor que el polímero de esta invención. Estos materiales se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por materiales de carbono, que se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por grafito, grafito, hollín, fibras de carbono, nanotubos de carbono, metales o aleaciones, que se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por litio, sodio, magnesio, litio-aluminio, Li-Si, Li-Sn, Li-Ti, Si, SiO, SiO₂, complejo de Si-SiO₂, Zn, Sn, SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, GeO, GeO₂, WO₂, MoO₂, Fe₂O₃, Nb₂O₅, TiO₂, Li₄Ti₅O₁₂, y Li₂Ti₃O₇, así como materiales orgánicos con actividad redox. Son ejemplos de materiales orgánicos con actividad redox compuestos con un radical orgánico estable, compuestos con una unidad de organoazufre, con una estructura de quinona, compuestos con un sistema de diona, ácidos carboxílicos conjugados y sus sales, compuestos con una estructura de ftalimida, o bien naftalimida, compuestos con un compuesto de disulfuro, así como compuestos con una estructura de fenantreno y sus derivados. Si en el electrodo negativo se emplea un compuesto oligómero o polimérico con actividad redox citado anteriormente, este compuesto también ser un material compuesto, es decir, una composición constituida por este compuesto oligomérico o polimérico, un aditivo conductivo y un aditivo aglutinante en cualquier proporción. También en este caso, el aditivo conductivo es en especial al menos un material

- conductor eléctricamente, de modo preferente seleccionado a partir del grupo constituido por materiales de carbono, polímeros conductores eléctricamente, en especial materiales de carbono. Los materiales de carbono se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafito, hollín, grafeno, y de modo especialmente preferente son fibras de carbono. Los polímeros conductores eléctricamente se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por polianilinas, politiofenos, poliacetilenos, poli(3,4-etilendioxitiofeno) sulfonato de estireno (= "PEDOT:PSS"), poliarcenos. También en este caso, los aditivos aglutinantes son en especial materiales con propiedades aglutinantes y preferentemente polímeros seleccionados a partir del grupo constituido por politetrafluoretileno, fluoruro de polivinilideno, polihexafluorpropileno, cloruro de polivinilo, policarbonato, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, polisulfonas, derivados de celulosa, poliuretanos.
- 5
- 10 Como se describe anteriormente, con ayuda de una suspensión de electrodo mediante un procedimiento conocido para la formación de película, este compuesto se puede presentar como capa sobre un sustrato.

Los siguientes ejemplos explicarán adicionalmente la invención sin limitarla a éstos.

Ejemplos

I. Productos químicos empleados

- 15 Se sintetizó metacrilato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo (número CAS: 31582-45-3; punto de fusión 61 °C, a continuación abreviado como "TAA-ol-MA") según procedimientos del estado de la técnica.
- Se obtuvo laurilsulfato sódico (número CAS: 151-21-3) de Cognis y BASF.
- Se obtuvo tioglicolato de 2-etilhexilo (número CAS: 7659-86-1) de Spiess Chemische Fabrik GmbH.
- Se obtuvo dimetacrilato de trietilenglicol (número CAS: 109-16-0) de Evonik Industries AG.
- 20 Se obtuvo dimetacrilato de etilenglicol (número CAS: 97-90-5) de Evonik.
- Se obtuvo peroxodisulfato amónico (número CAS: 7727-54-0) de Sigma Aldrich.
- Se obtuvo peroxodisulfato potásico (número CAS: 7722-21-1) de Sigma Aldrich.
- 25 Se obtuvo polioxietilennonilfeniléter (número CAS: 68412-54-4) de Sigma Aldrich.
- Se obtuvo sal sódica de ácido dodecilbencenosulfónico (número CAS: 25155-30-0) de Sigma Aldrich.
- 30 Se obtuvo 4,4'-azobis(4-ácido cianoaléxico) (número CAS: 2638-94-0) de Wako V-501 #AWL2803.
- Se obtuvo wolframato sódico dihidrato (número CAS: 10213-10-2) de Sigma Aldrich.
- Se obtuvo ácido etilendiaminotetraacético (a continuación abreviado como "EDTA"; número CAS: 60-00-4) de Roth.
- 35 Se obtuvo polisorbato (como "TEGO SMO 80V") de Evonik Industries AG.

En el caso de las nanoplatelets de grafeno empleadas en **E6** se trata de XG Sciences xGnP C 500, mientras que los Multi-Wall Carbon Nanotubes MWCNT eran de Nanocyl NC7000.

II. Métodos de medición

- 40 M1: determinación del contenido en compuesto (I) en una muestra, mostrado por medio de TAA-ol-MA
- Se pesaron 50 mg a 1 g de muestra a exactamente 0,0001 g en un matraz aforado y se rellenó hasta la marca con acetonitrilo. Las muestras contenían polímero no disuelto, por ser altamente reticulado, y se dispersaron durante 2 horas en un agitador para disolver el TAA-ol-MA. Esta disolución se envasó en viales de HPLC y se analizó.
- Después se efectuó un análisis por HPLC con el siguiente material:
- 45 Columna de HPLC tipo: ODS-3 RP18 – dimensiones de columna: 125 mm de longitud, diámetro interno 3 mm; 5 µm de material de empaquetadura;

Gradiente: de 0 min a 15 min se aumentó el gradiente de 1 : 9 = metanol : tampón fosfato pH 4.5 a 9 : 1 = metanol: tampón fosfato, y después se eluyó con 9 : 1 = metanol : tampón fosfato hasta 18 minutos.

Como disolución de calibrado se utilizaron 50 mg de TAA-ol-MA en el matraz aforado de 50 ml.

5 A través de la integración de las superficies de pico en el cromatograma de HPLC se determinó entonces la cantidad de TAA-ol-MA en la respectiva muestra.

III. Prescripciones de ensayo

V1 und **V2** son ejemplos no inventivos, **E1** a **E6** son ejemplos inventivos.

V1: reajuste del Ejemplo 8 del documento EP 1 752 474 A1

10 Se añadieron 150,0 g de TAA-ol-MA, 1 g de una mezcla de 2 partes de sal sódica de ácido dodecilbencenosulfónico y 1 parte de polioxietilennonilfeniléter y 2,7 g de dimetacrilato de etilenglicol en un reactor de camisa doble de 1 l con agitador y refrigerador en 467 ml de agua, y se calentó a 65°C. Después se agitó 1 hora a 65°C, y se obtuvo una disolución homogénea. Después se cubrió la disolución con nitrógeno y se añadieron 0,38 g de peroxodisulfato potásico. Después se calentó la disolución a 70°C y se dejó reaccionar 6 horas. Después se enfrió la disolución a temperatura ambiente y se añadió a 2 l de agua (5 °C). Se observaron solo algunas partículas finas, pero
15 aglomeraciones y coagulado de más de 50 % en el reactor. Esto hizo que un aislamiento del polímero a partir del reactor fuera complicado y largo. El rendimiento en polímero se determinó en ~ 90 %.

V2: repetición de V1 con cantidad de agente tensioactivo más elevada

Se repitió el ensayo **V1**, salvo que se emplearon 3 g de una mezcla de 2 partes de sal sódica de ácido dodecilbencenosulfónico y 1 parte de polioxietilennonilfeniléter.

20 En este caso, la coagulación del polímero obtenido era aún mayor, y un aislamiento del mismo a partir del reactor era aún más complicado.

E1: Ejemplo 8 del documento EP 1 752 474 A1, pero polimerización a temperatura < punto de fusión

25 Se añadieron 150,0 g de TAA-ol-MA (punto de fusión 61 °C), 1 g de una mezcla de 2 partes de sal sódica de ácido dodecilbencenosulfónico y 1 parte de polioxietilennonilfeniléter y 2,7 g de dimetacrilato de etilenglicol en un reactor de camisa doble de 1 l con agitador y refrigerante en 467 ml de agua, y se calentó a 65°C. Después se dispersó la mezcla 15 min a 6000 rpm con un Ultraturax (aparato: dispersador de la serie T Ultra-Turax; firma: IKA-Werke GmbH y Co. KG; modelo: T 25 D; herramienta de dispersión: S 25 N - 25 G) y después bajo refrigeración a 40 °C durante 30 minutos.

30 Se separó la mitad de la dispersión y se determinó el tamaño de partículas en la dispersión obtenida con el procedimiento descrito en la norma DIN 66156-2, empleándose tamices según la norma DIN ISO 3310.

Los resultados de tamaños de partícula se representan en la siguiente tabla:

Tamaño de partícula [µm]	Proporción en %
> 800	0,16
600 - 800	0,35
400 - 600	1,34
200 - 400	23,77
100 - 200	62,55
63 - 100	11,39
32 - 63	0,43
< 32	0,00

La dispersión obtenida de este modo se trasladó a un reactor, en éste se temperó además a 40°C. Se hizo pasar nitrógeno y se continuó la conducción de nitrógeno durante la siguiente reacción. Después se añadieron 0,27 g de peroxodisulfato amónico y se agitó durante la noche, situándose la temperatura entre 40 °C y 45 °C. Para completar la reacción se polimerizó 1 hora más a 65°C. Después se enfrió la disolución a temperatura ambiente.

- 5 El rendimiento cuantitativo en polímero correspondía al determinado en **V1**, pero no se observó ningún tipo de coagulado en la mezcla obtenida, únicamente algunos depósitos en la pared del reactor. El polímero se presentaba como precipitado finamente distribuido en el reactor, y se pudo aislar y filtrar sin problema.

E2: repetición de E1 con cantidad de agente tensioactivo más elevada

- 10 Se repitió el ensayo **E1**, salvo que se emplearon 3 g de una mezcla y 2 partes de sal sódica de ácido docecilbencenosulfónico y 1 parte de polioxietilnonilfeniléter.

Tras producción de la dispersión se separó de nuevo la mitad de la dispersión, y se determinó el tamaño de partículas en la dispersión obtenida con el procedimiento descrito en la norma DIN 66156-2, empleándose tamices según la norma DIN ISO 3310.

Los resultados de tamaños de partícula se representan en la siguiente tabla:

Tamaño de partícula [µm]	Proporción en %
> 800	0,59
600 - 800	1,94
400 - 600	4,83
200 - 400	13,22
100 - 200	54,53
63 - 100	23,90
32 - 63	0,99
< 32	0,00

- 15 En este caso, la coagulación del polímero obtenido estaba tan poco presente como en **E1**, y un aislamiento del mismo a partir del reactor era sencilla.

La comparación de **V1** y **V2** con **E1**, o bien **E2**, muestra que, con el procedimiento según la invención, se obtiene un polímero finamente distribuido, lo que facilita claramente la elaboración del mismo.

- 20 Los Ensayos **E3** a **E6** descritos a continuación muestran que el polímero obtenido también se puede oxidar ventajosamente, como es necesario para la producción de un material de electrodo.

Ejemplo E3

- 25 Se añadieron 60,0 g de TAA-ol-MA, 4,0 g de disolución acuosa de laurilsulfato sódico al 15 %, 0,3 g de tioglicolato de 2-etilhexilo y 0,6 g de dimetacrilato de trietilenglicol en un reactor de camisa doble de 1 l con agitador y refrigerante en 240 ml de agua, y se calentó a 65°C. Una vez fundido el TAA-ol-MA se dispersó 15 min a 6000 rpm con un Ultra Turrax. A continuación se enfrió lentamente durante 30 minutos bajo cizallamiento de Ultra Turrax. Después se añadieron 0,06 g de peroxodisulfato amónico a 40°C para la polimerización y se dejó reaccionar durante 2 horas. A continuación se dejó reaccionar adicionalmente durante la noche a 45°C, y después se completó la polimerización durante 1 h a 65°C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente, la disolución de reacción se concentró por evaporación a la mitad del volumen, y las partículas se hincharon mediante adición de 240 ml de metanol. A continuación se efectuó la adición de 2,6 g de wolframato sódico dihidrato y 0,7 g de EDTA para la catálisis de oxidación. Después se efectuó la oxidación mediante adición en porciones de 3 veces 9 g de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % a un ritmo de intervalos de media hora, y después de otras 1,5 horas una adición posterior de 26,8 g de disolución de peróxido de hidrógeno. Después se agitó la carga 72 horas y hacia el final se calentó de nuevo 1 hora respectivamente a 40 °C y 45 °C. Tras enfriamiento se filtró el producto sólido de reacción, se lavó con agua y se secó en armario secador de vacío.

Se obtuvo un polvo homogéneo y aglomeraciones y coagulado de < 2 % en el reactor.

Ejemplo E4

Se añadieron 60,0 g de TAA-ol-MA, 4,0 g de disolución acuosa de laurilsulfato sódico al 15 %, 0,3 g de tioglicolato de 2-etilhexilo y 0,6 g de dimetacrilato de trietilenglicol en un reactor de camisa doble de 1 l con agitador y refrigerante en 240 ml de agua, y se calentó a 65°C. Una vez fundido el TAA-ol-MA se dispersó 15 min a 6000 rpm con un Ultra Turrax. A continuación se enfrió lentamente durante 30 minutos bajo cizallamiento de Ultra Turrax. Después se añadieron 0,06 g de peroxodisulfato amónico a 40°C para la polimerización y se dejó reaccionar durante 2 horas. A continuación se dejó reaccionar adicionalmente durante la noche a 45°C, y después se completó la polimerización durante 1 h a 65°C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente, la disolución de reacción se concentró por evaporación a la mitad del volumen, y las partículas se hincharon mediante adición de 240 ml de metanol. A continuación se efectuó la adición de 2,6 g de wolframato sódico dihidrato y 0,7 g de EDTA para la catálisis de oxidación. Después se efectuó la oxidación mediante adición en porciones de 3 veces 9 g de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % a un ritmo de intervalos de media hora, y después de otras 1,5 horas una adición posterior de 26,8 g de disolución de peróxido de hidrógeno. Después se agitó la carga 72 horas y hacia el final se calentó de nuevo 1 hora respectivamente a 40 °C y 45 °C. Tras enfriamiento se filtró el producto sólido de reacción, se lavó con agua y se secó en armario secador de vacío.

También en este caso se obtuvo finalmente un polvo homogéneo y aglomeraciones y coagulado de < 2 % en el reactor.

Ejemplo E5

Se añadieron 60,0 g de TAA-ol-MA, 4,0 g de disolución acuosa de laurilsulfato sódico al 15 %, 4,0 g de disolución acuosa de TEGO SMO 80V al 15 %, 0,3 g de tioglicolato de 2-etilhexilo y 0,6 g de dimetacrilato de trietilenglicol en un reactor de camisa doble de 1 l con agitador y refrigerante en 240 ml de agua, y se calentó a 65°C. Una vez fundido el TAA-ol-MA se dispersó 15 min a 6000 rpm con un Ultra Turrax. A continuación se enfrió lentamente durante 30 minutos bajo cizallamiento de Ultra Turrax. Después se añadieron 0,06 g de peroxodisulfato amónico a 40°C para la polimerización y se dejó reaccionar durante 2 horas. A continuación se dejó reaccionar adicionalmente durante la noche a 45°C, y después se completó la polimerización durante 1 h a 65°C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente, la disolución de reacción se concentró por evaporación a la mitad del volumen, y las partículas se hincharon mediante adición de 240 ml de metanol. A continuación se efectuó la adición de 2,6 g de wolframato sódico dihidrato y 0,7 g de EDTA para la catálisis de oxidación. Después se efectuó la oxidación mediante adición en porciones de 3 veces 9 g de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % a un ritmo de intervalos de media hora, y después de otras 1,5 horas una adición posterior de 26,8 g de disolución de peróxido de hidrógeno. Después se agitó la carga 72 horas y hacia el final se calentó de nuevo 1 hora respectivamente a 40 °C y 45 °C. Tras enfriamiento se filtró el producto sólido de reacción, se lavó con agua y se secó en armario secador de vacío.

Se obtuvo un polvo homogéneo y aglomeraciones y coagulado de < 2 % en el reactor.

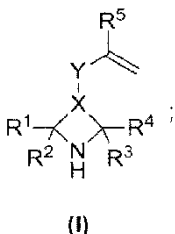
Ejemplo E6

Se añadieron 2,3 g de nanoplatelets de grafeno (XG Sciences xGnP C 500) y 0,25 g de Multi-Wall Carbon Nanotubes MWCNT (Nanocyl NC7000), 6,0 g de disolución acuosa de laurilsulfato sódico al 15 % en un reactor de camisa doble de 1 l con agitador y refrigerante en 240 ml de agua, y se dispersó 15 min a 6000 rpm (brevemente también 12000 rpm) con un Ultra Turrax. A continuación se añadieron otros 6,0 g de disolución acuosa de laurilsulfatosódico, 45,0 g de TAA-ol-MA, 0,225 g de tioglicolato de 2-etilhexilo y 0,45 g de dimetacrilato de trietilenglicol, y se calentó posteriormente a 65°C bajo fuerte cizallamiento. Una vez fundido el TAA-ol-MA se dispersó la carga 15 min más con el Ultra Turrax antes de enfriarse lentamente durante 30 minutos bajo cizallamiento de Ultra Turrax. Después se añadieron 0,45 g de peroxodisulfato amónico a 40°C para la polimerización, y se dejó reaccionar durante dos horas. A continuación se dejó reaccionar adicionalmente durante la noche a 45°C y después se completó la polimerización durante 1 h a 65°C. Durante la fase de enfriamiento a temperatura ambiente se condujo aire a presión a través de la carga durante 30 minutos y se concentró por evaporación a un cuarto del volumen. Después se hincharon las partículas mediante adición de 90 ml de metanol. A continuación se efectuó la adición de 2 g de wolframato sódico dihidrato y 0,5 g de EDTA para la catálisis de oxidación. Después se efectuó la oxidación mediante adición en porciones de 3 veces 6,8 g de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % a un ritmo de intervalos de media hora, y después de otras 1,5 horas una adición posterior de 20,4 g de disolución de peróxido de hidrógeno. La carga se agitó durante la noche y después otras 72 horas tras nueva adición de 20,4 g de peróxido de hidrógeno. Al final se calentó la carga de nuevo 1 hora respectivamente a 40 °C y 45 °C. Tras enfriamiento se filtró el producto sólido de reacción, se lavó con agua y se secó en armario secador de vacío.

Se obtuvo un polvo homogéneo y aglomeraciones y coagulado de < 3 % en el reactor.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la polimerización de un compuesto de la Fórmula estructural (I) con



5 seleccionándose R¹, R², R³, R⁴, R⁵ a partir del grupo constituido por hidrógeno, grupo alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, seleccionándose

X a partir del grupo constituido por *-CH₂-C[']H-CH₂-**, *-C[']H-CH₂-**, *-C[']=CH-**,

designando "*" respectivamente el enlace con el átomo de carbono enlazado con R¹ y R²,

designando "**" respectivamente el enlace con el átomo de carbono enlazado con R³ y R⁴,

designando "C'" un átomo de carbono, que está enlazado adicionalmente con el resto Y,

10 seleccionándose Y a partir de los restos enlazantes (II) y (III),

presentando (II) la estructura &-(Y¹)_{p1}-[C=X¹]_{p2}-(Y²)_{p3}-B-(Y³)_{p6}-[C=X²]_{p5}-(Y⁴)_{p4}-&&,

y presentando (III) la estructura &-(Y⁵)_{p9}-(C=X³)_{p8}-(Y⁶)_{p7}-&&,

siendo en los restos enlazantes (II) y (III)

15 p₁, p₂, p₃ respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente p₁ = p₃ = 1 y p₂ sea = 0,

p₄, p₅, p₆ respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente p₄ = p₆ = 1 y p₅ sea = 0,

p₇, p₈, p₉ respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sean simultáneamente p₇ = p₉ = 1 y p₈ sea = 0,

20 seleccionándose X¹, X², X³ independientemente entre sí a partir del grupo constituido por oxígeno, azufre,

seleccionándose Y¹, Y², Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶ independientemente entre sí a partir del grupo constituido por O, S, NH, N-alquilo,

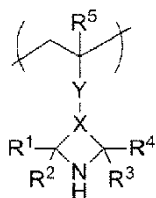
25 siendo B un resto (hetero)aromático divalente o un resto alifático divalente, en caso dado sustituido con al menos un grupo seleccionado a partir de grupo nitro, -NH₂, -CN, -SH, -OH, halógeno, y que presenta al menos un grupo seleccionado a partir de éter, tioéter, aminoéter, grupo carbonilo, grupo éster de ácido carboxílico, grupo amida de ácido carboxílico, grupo éster de ácido sulfónico, fosfato,

y designando "&&" para Y el enlace a través del cual Y está enlazado con X, y designando "&" para Y el enlace a través del cual Y está enlazado con el átomo de carbono que está enlazado con R⁵,

que comprende los pasos sucesivos

- (a) generación de una dispersión **D** de partículas sólidas del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** en una fase acuosa,
 (b) polimerización de las partículas sólidas del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** de la dispersión **D** generada en el paso (a), mediante la cual se obtiene un polímero **P¹** que comprende unidades recurrentes de la Fórmula estructural **(VI)** con

5



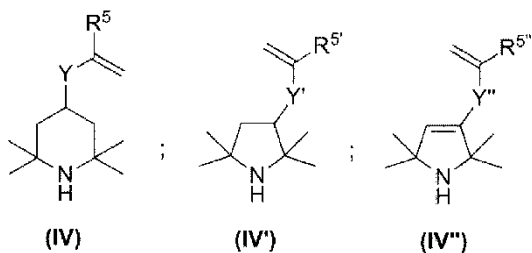
(VI)

caracterizado

10 por que la polimerización en el paso b) se realiza a una temperatura que se sitúa por debajo de la temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ascendiendo el número de unidades recurrentes **(VI)** en el polímero **P¹** a 4 hasta 1 millón.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, empleándose como compuesto de la Fórmula estructural **(I)** uno de los siguientes compuestos de la Fórmula estructural **(IV)**, **(IV)'**, **(IV)''**:



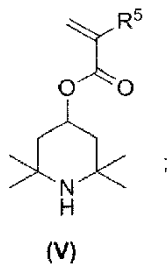
15

siendo los restos R^5 , $R^{5'}$, $R^{5''}$, independientemente entre sí, metilo o hidrógeno en cada caso, preferentemente metilo, en las Fórmulas estructurales **(IV)**, **(IV)'**, **(IV)''**,

y seleccionándose los restos Y, Y', Y'', independientemente entre sí, a partir de los restos enlazantes **(II)** y **(III)** con los significados indicados en la reivindicación 1 en las Fórmulas estructurales **(IV)**, **(IV)'**, **(IV)''**.

20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, empleándose como compuesto de la Fórmula estructural **(I)** un compuesto de la Fórmula estructural **(IV)**.

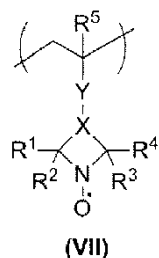
5.- Procedimiento según la reivindicación 4, tratándose, en el caso del compuesto de la Fórmula estructural **(I)**, de la estructura **(V)** con



(V)

25 siendo $R^5 = H$ o metilo.

- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, ascendiendo la proporción de agua en la fase acuosa a > 50,0 % en peso, referido al peso total de la fase acuosa.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, generándose la dispersión **D** en el paso (a) al dispersarse una mezcla de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** y la fase acuosa a una temperatura T_{A1} , siendo $T_{A1} > T_{SMI}$, T_{SMI} la temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado, y reduciéndose la temperatura de T_{A1} a T_{A2} , siendo $T_{A2} < T_{SMI}$, tras la dispersión.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, presentando al menos 50 % de las partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado en la dispersión **D** un tamaño de grano de $\leq 800 \mu\text{m}$, determinado con el procedimiento descrito en la norma DIN 66156-2, presentándose tamices según la norma DIN ISO 3310.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, presentando en este caso simultáneamente al menos 80 % de las partículas sólidas de compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado, que presentan un tamaño de grano de $\leq 800 \mu\text{m}$, un tamaño de grano que se sitúa entre 32 y 400 μm .
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, conteniendo la fase acuosa en la dispersión **D** al menos un componente seleccionado a partir de reticulantes, tensioactivos, reguladores.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, no presentando la fase acuosa en la dispersión **D** ningún disolvente orgánico.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, realizándose la polimerización en el paso b) a una temperatura que se sitúa 1°C o más por encima de la temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado.
- 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, siendo radicalaria la polimerización en el paso b).
- 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, añadiéndose el iniciador de polimerización a la dispersión **D** obtenida en el paso (a) tras reducción de la temperatura de la dispersión **D** obtenida en el paso (a) bajo el punto de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado.
- 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, situándose la temperatura de la dispersión **D** en el paso b) por debajo de la temperatura de fusión del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado hasta que haya reaccionado al menos 30 % del compuesto de la Fórmula estructural **(I)** empleado en el paso (a) del procedimiento según la invención.
- 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, sometiéndose el polímero **P**¹ obtenido en el paso (b) a una nitroxidación a continuación del paso (b), mediante lo cual se obtiene un polímero **P**² que comprende unidades recurrentes de la Fórmula estructural **(VII)**



- 17.- Empleo del polímero **P**² según la reivindicación 16 como material de electrodo con actividad redox para acumuladores de carga eléctricos.
- 18.- Empleo del polímero **P**² según la reivindicación 16 en una suspensión de electrodo para acumuladores de carga eléctricos.