

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 926**

51 Int. Cl.:
C08L 83/04 (2006.01)
C08L 83/12 (2006.01)
H01B 1/04 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)
C08G 77/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04742319 .9**
96 Fecha de presentación: **23.03.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1608706**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

54 Título: **Composición reticulable para electrolito de batería**

30 Prioridad:
03.04.2003 FR 0304157

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.05.2012

73 Titular/es:
RHODIA CHIMIE
26, QUAI ALPHONSE LE GALLO
92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX, FR

72 Inventor/es:
GAMBUT-GAREL, Lucile;
GEORGE, Catherine;
VERGELATI, Carroll y
PUJOL, Jean-Marc

74 Agente/Representante:
Linage González, Rafael

ES 2 379 926 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

Composición reticulable para electrolito de batería

El campo de la presente invención se refiere al campo de las baterías y los electrolitos polímeros para baterías y, más particularmente, al campo de las baterías de litio.

- 5 Más precisamente, la presente invención tiene por objeto una nueva composición polimerizable y/o reticulable para un electrolito de batería, un nuevo electrolito polímero obtenido mediante polimerización y/o reticulación de esta nueva composición así como una nueva batería polímera.

10 Tradicionalmente, las baterías de plomo han sido las más utilizadas corrientemente. No obstante, la tecnología del plomo tenía numerosos inconvenientes asociados al peso de las baterías, la fragilidad en el transcurso de su funcionamiento, así como la utilización de un líquido corrosivo. Esto condujo al desarrollo de baterías alcalinas cuyos electrodos estaban basados en níquel y cadmio (baterías de níquel-cadmio), o bien basadas en óxido de níquel y de zinc (baterías de zinc-níquel), o bien basadas en plata acoplada a zinc, cadmio o hierro (baterías de óxido de plata). Todas estas tecnologías utilizan una solución de potasa como electrolito y presentan como inconveniente principal una densidad de energía más escasa con respecto a las necesidades asociadas al desarrollo de dispositivos portátiles. Por tanto, los fabricantes han desarrollado una nueva estrategia basada en baterías de litio que utilizan un electrodo negativo basado en litio metálico (de donde procede la denominación de batería de "litio-metal"). No obstante, los problemas asociados a una mala reconstitución del electrodo negativo de litio en el transcurso de cargas sucesivas han conducido a un nuevo tipo de electrodo negativo basado en carbono, utilizado como compuesto de inserción de litio (de donde procede la denominación de batería "litio-ion").

- 20 Para las baterías de litio, el principio de funcionamiento se resume de la siguiente forma:

En el transcurso de la carga electroquímica, los iones del metal de transición del material del electrodo positivo son oxidados, lo que induce la desintercalación del litio. La circulación de los electrones se impone en el circuito exterior y una cantidad equivalente en moles de iones de litio atraviesa el electrolito que es un conductor iónico y aislante electrónico. Esto permite la intercalación del litio en el electrodo negativo. Durante la descarga de la batería, es decir, es el fenómeno inverso el que funciona de forma espontánea.

En las baterías, el conductor iónico o electrolito, que separa los electrodos, es un elemento clave. Por una parte, su estado, líquido, sólido o gelificado, afecta a la seguridad del sistema y, por otra parte, su conductividad determina el intervalo de temperaturas de funcionamiento. Los electrolitos líquidos basados en carbonatos son corrientemente utilizados. No obstante, no presenta las condiciones óptimas de seguridad asociadas a la manipulación de un líquido corrosivo. En efecto, este tipo de batería puede ser causa de incidentes como una acumulación térmica que conduzca a la formación de gas, aumentando así la presión interna de la batería y el riesgo de explosión. Por este motivo, las normas estrictas de seguridad obligan a los fabricantes al uso de encamisados complicados, aumentando así el precio repercutido a una unidad.

35 Con el fin de paliar este inconveniente principal, la industria de las baterías ha desarrollado una nueva tecnología basada en electrolitos polímeros sólidos con ánodo de litio, de ahí la denominación de "batería de litio-polímero". Debido a su carácter sólido y en forma de película, este nuevo tipo de electrolito permite el desarrollo de una batería más segura y que tiene una gran variedad de formas. El pequeño grosor de las películas constituidas permite un aumento del rendimiento energético a una baja densidad de corriente. Uno de los primeros "polímeros secos" estudiado fue el polioxietileno para aplicaciones de transporte. No obstante, uno de los inconvenientes principales de este tipo de polímero está asociado a los bajos niveles de conductividades de este tipo de polímero para una utilización a temperatura ambiente y aún mayores a bajas temperaturas. Por tanto, la industria de las baterías investiga nuevos electrolitos polímeros que tengan niveles de conductividad suficientes para una utilización en un intervalo de temperaturas adaptado desde -20° a +80°C.

45 Por tanto, los profesionales aceptados buscaron la adaptación de nuevos electrolitos polímeros. Con carácter ilustrativo, la solicitud internacional WO 2000/25323 describe una composición reticulable para formar un electrolito polímero de batería que comprende un poliorganosiloxano (POS) constituido por grupos polioxietilenos o grupos carbonatos cíclicos que tienen al menos dos SiH reactivos, un reticulante POS que tiene al menos dos grupos reactivos de tipo alqueno (SiVi), un catalizador de hidrosililación y una sal electrolito. Esta composición es térmicamente reticulada mediante calentamiento entre 70 y 100°C durante un período de aproximadamente 6 horas, para obtener un polímero electrolito. Esta referencia no presenta una composición que comprenda un POS funcionalizado al mismo tiempo por grupos poliéteres y vinílicos reticulado mediante un POS con una función SiH en presencia de un catalizador de hidrosililación y una sal electrolito. Esta variante tecnológica es deseada por la industria del campo considerado, ya que abre la perspectiva de nuevos electrolitos polímeros.

Efectivamente, la industria del campo considerado se encuentra a la espera de nuevas composiciones para electrolitos de baterías que permitan obtener polímeros electrolitos que tengan niveles suficientes de conductividad para una utilización en un intervalo de temperaturas adaptado desde -20° hasta + 80°C.

5 El objetivo principal de la presente invención, por tanto, es proponer una nueva composición polimerizable y/o reticulable para un electrolito polímero de batería que permita obtener polímeros electrolitos que tengan niveles suficientes de conductividad para una utilización en un intervalo de temperaturas adaptado desde -20° hasta +80°C.

La invención se dirige igualmente a la obtención de un electrolito polímero sólido mediante polimerización y/o reticulación de la composición según la invención.

10 La invención tiene también por objetivo suministrar una batería polímera y, más particularmente, una batería de litio polímero.

Estos objetivos, entre otros, se consiguen mediante la presente invención que se refiere a una composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para un electrolito de batería que comprende:

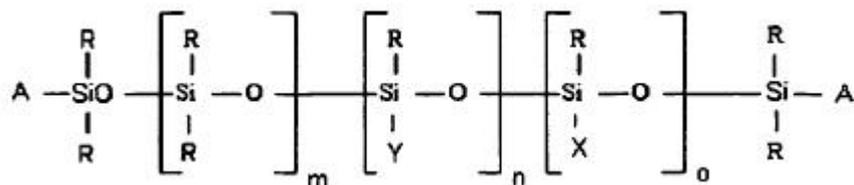
15 a) al menos un poliorganosiloxano (POS) (A) que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquénilos de C2-C6 unidos al silicio y al menos un grupo directamente unido a un átomo de silicio que comprende una función de éter de polioxialquileo (Poa);

b) al menos un poliorganosiloxano (POS) (B) que presenta, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio;

c) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de hidrosililación (C); y

d) al menos una sal electrolito (D).

20 El POS (A) es un copolímero esencialmente lineal, estático, con secuencia de bloques, de fórmula general media (II) siguiente:



y que puede comprender restos de fórmula $\text{RSiO}_3/2$ (T) (el % de restos T máximo se determinará de forma que la composición permanezca en forma líquida),

25 fórmula en la cual:

- los símbolos R, iguales o diferentes, representan cada uno un grupo hidrocarbonado monovalente escogido entre un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, un radical alcoxilo y un radical fenilo;

30 - los símbolos Y, iguales o diferentes, representan cada uno un grupo R^1 -Poa en el que el símbolo R^1 representa un radical que comprende de 2 a 50 átomos de carbono y el símbolo Poa representa un grupo de tipo éter de polioxialquileo, preferentemente éter de polioxietileno y/o éter de polioxipropileno;

- los símbolos X, iguales o diferentes, representan cada uno una función alquénilo de C2-C6 unidos al silicio, preferentemente vinilo o alilo;

35 - los símbolos A, iguales o diferentes, representan cada uno un símbolo R, un símbolo X o un símbolo Y, y dichos símbolos tienen las mismas definiciones que las antecedentes;

- m es un número entero o fraccionario superior o igual a 0;

- n es un número entero o fraccionario superior o igual a 1; y

- o es un número entero o fraccionario superior o igual a 2.

5 La expresión "composición polimerizable y/o reticulable" significa que la composición según la invención tiene una capacidad de polimerizar y/o reticular a temperatura ambiente o con calor mediante reacciones de poliadición, esencialmente mediante una reacción de los grupos hidrógeno-sililados (SiH) en los grupos alquénil-sililados. La reacción de hidrosililación entre estos restos reactivos de siliconas conduce a la formación de enlaces $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ Que conducen a la formación de retículos.

10 Mediante "cantidad eficaz de al menos un catalizador de hidrosililación (C)" se entiende, en el sentido de la invención, la cantidad suficiente para mejorar la polimerización y/o reticulación. Esta cantidad debe ser lo más pequeña posible con el fin de permitir una mejor conservación en el tiempo de la composición. Cualquier catalizador capaz de iniciar una reacción de poliadición podrá ser conveniente. Por ejemplo, se pueden citar catalizadores basados en platino, rutenio o rodio. Los catalizadores basados en platino están particularmente adaptados para este tipo de reacción y se describen en las patentes US 2.823.218, US2.970.150, US 3.775.452, FR 2825709 y FR 2801887.

15 Clásicamente, las reacciones de hidrosililación que permiten la reticulación de siliconas son catalizadas por catalizadores de platino (véanse, por ejemplo, las patentes US 2.823.218, US 2.970.150). En la práctica, la mayoría de las reacciones industriales de hidrosililación son catalizadas por la solución de Karstedt que está constituida por complejos de platino con un grado de oxidación 0. La Fórmula general del complejo de Karstedt es $\text{Pt}_2(\text{tetrametildivinilsiloxano})_3$. Este catalizador habitual y su obtención se describen en la patente US 3.775.452. Otros catalizadores utilizados según la invención están basados en complejos de platino y se describen en las solicitudes de patentes FR 2825709 y FR 2801887.

20 De forma preferida, las proporciones de los POS (A) y POS (B) son tales que la relación del número de átomos de hidrógeno unidos al silicio en el POS (B) respecto al número de radicales alquilenos aportados por el POS (A) está comprendida entre 0,4 y 10.

Según un modo particular de la invención, la función éter de polioalquileno (Poa) del (POS) (A) es de tipo éter de polioxitileno y/o éter de polioxiopileno.

25 De forma ventajosa:

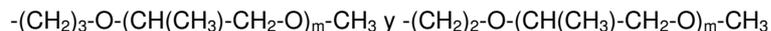
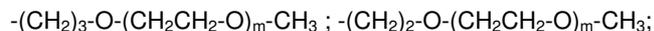
- m es un número entero o fraccionario superior o igual a 0 e inferior o igual a 200, preferentemente comprendido entre 10 y 100 e incluso más preferentemente comprendido entre 20 y 40;

- n es un número entero o fraccionario superior o igual a 1 e inferior o igual a 200; preferentemente comprendido entre 10 y 100 e incluso más preferentemente comprendido entre 20 y 40; y

30 - o es un número entero o fraccionario superior o igual a 2 e inferior o igual a 200, preferentemente comprendido entre 5 y 50, e incluso más preferentemente comprendido entre 5 y 20.

Según un modo particular de la invención, el número de restos que portan la función alquénilo X se escoge de forma que las funciones alquénilos X representen un contenido expresado en % con respecto al peso de POS (A) comprendido entre 0,5 y 5%.

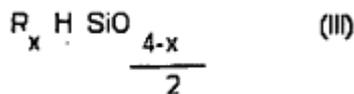
35 Los grupos $(-\text{R}^1\text{-Poa})$ se escogen ventajosamente entre los grupos siguientes:



en los que $m \leq 14$, preferentemente comprendido entre 5 y 14, e incluso más preferentemente igual a 6.

40 Otras composiciones polimerizable y/o reticulables por adición para un electrolito de batería preferidas en el contexto de la presente invención son aquellas en las que el POS (B) comprenden:

a) al menos dos restos iguales o diferentes de fórmula (III)



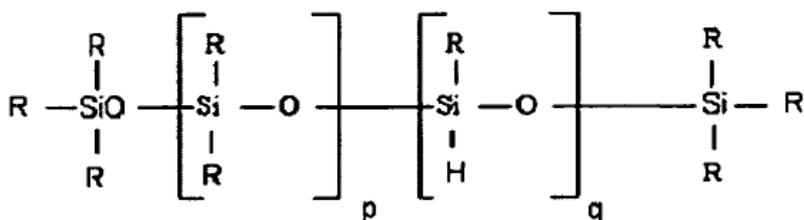
fórmula en la cual:

- los símbolos R, iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado monovalente escogido entre un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono y un radical fenilo; y

5 - x es un número comprendido entre 1 y 3 inclusive; y

b) eventualmente, al menos un resto siloxilo de fórmula $R_kSiO_{(4-k)/2}$, teniendo el símbolo R la misma definición que anteriormente y k es un número comprendido entre 1 y 3.

De forma ventajosa, el POS (B) es un copolímero esencialmente lineal estático, secuenciado o de bloques, de fórmula general media (IV) siguiente:



10 fórmula en la cual:

- los símbolos R, iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado monovalente escogido entre un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono y un radical fenilo;

15 - p es un número entero o fraccionario, superior o igual a 0, comprendido preferentemente entre 0 y 200; e incluso más preferentemente comprendido entre 0 y 50; y

- q es un número entero o fraccionario superior o igual a 2 y que puede ser eventualmente igual a 0, preferentemente comprendido entre 0 y 200, e incluso más preferentemente comprendido entre 0 y 50; con la condición de que cuando $q = 0$ entonces los dos grupos M terminales son portadores de un átomo de hidrógeno directamente unido al átomo de silicio.

20 Según una característica destacable de la invención, la sal electrolito (D) está constituida:

- por un catión escogido entre el grupo constituido por las siguientes entidades: cationes metálicos, iones amonio, iones amidinio e iones guanidinio; y

25 - un anión escogido entre el grupo constituido por las entidades siguientes: iones cloruros, iones bromuros, iones yoduros, iones percloratos, iones tiocianatos, iones tetrafluoroboratos, iones nitratos, AsF_6^- , PF_6^- , iones etearilsulfonatos, iones trifluorometanosulfonatos, iones octilsulfonatos, iones dodecibencenosulfonatos, $R^4SO_3^-$, $(R^4SO_2)(R^5SO_2)N^-$ y $(R^4SO_2)(R^5SO_2)(R^6SO_2)C^-$, en que en cada fórmula los radicales R^4 , R^5 y R^6 son iguales o diferentes y representan grupos atractores de electrones.

De forma ventajosa, los radicales R^4 , R^5 y R^6 se escogen entre grupos atractores de electrones de tipo perfluoroarilo o perfluoroalquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

30 Según una variante de la invención, la sal electrolito (D) comprende un catión metálico escogido entre los metales alcalinos y alcalinotérreos de los grupos 1 y 2 de la clasificación periódica [Chem. & Eng. News, vol 63, n05, 26 de 4 de febrero 1985]. En particular, el catión metálico es de tipo litio escogido entre los metales de transición, por ejemplo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, calcio, manganeso o plata. Las sales de electrolitos de tipo litio útiles según la invención se pueden escoger entre el grupo constituido por los compuestos siguientes:

35 $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $Li(C_2F_5SO_2)_2$ y una mezcla de estos compuestos.

De forma preferida, la cantidad de sal electrolito de litio de la composición se define de forma que la relación en moles O/Li esté comprendida entre 15 y 40, preferentemente entre 10 y 30 e incluso más preferentemente comprendida entre 20 y 25.

Aunque el electrolito según la invención sea un polímero sólido después de la reticulación y/o polimerización, el alcance de la invención no se limita solamente al sólido. En efecto, se puede añadir a la composición un electrolito orgánico (E) con el fin de obtener, después de la reticulación y/o polimerización, una forma líquida o gelificada. La elección se llevará referentemente a los compuestos escogidos entre el grupo constituido por carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, γ -butirolactona, 1,3-dioxolano, dimetoxietano, tetrahidrofurano, dimetil-sulfóxido y polietilenglicol-dimetil-éter.

La invención se refiere igualmente a un electrolito polímero para batería obtenido mediante polimerización y/o reticulación por vía de poliadición (reacción de hidrosililación) de la composición polimerizable y/o reticulable según la invención descrita con anterioridad. Dicha poliadición puede ser iniciada eventualmente mediante la termoactivación del catalizador (C). Según el tipo de catalizador utilizado para iniciar la reacción puede ser necesario calentar el medio de reacción a temperaturas superiores a 65°C. Se utilizarán preferentemente temperaturas comprendidas entre 70 y 130°C. El catalizador (C) puede ser aplicado en solución o en un disolvente. De forma general es suficiente con introducir en el medio de reacción menos de mil ppm, preferentemente menos de 50 ppm de catalizados C basado en platino, calculado con respecto al peso total del compuesto insaturado y del compuesto con restos Si-H.

Los disolventes utilizables para los catalizadores son muy numerosos y variados y se escogen entre el catalizador utilizado y los demás constituyentes de la composición así preparada. En general, los disolventes pueden ser hidrocarburos alifáticos (como pentano, hexano, heptano, pentametilheptano o fracciones de destilación del petróleo); hidrocarburos aromáticos (como benceno, tolueno y xilenos: orto-xileno, para-xileno y meta-xileno); hidrocarburos alifáticos o aromáticos halogenados (como tetracloroetileno); o éteres (como tetrahidrofurano o dioxano).

Generalmente la relación en moles de las insaturaciones en los enlaces Si-H varía entre 1:100 y 10:1. La duración de la reacción necesaria varía en función del tipo de catalizador y la temperatura utilizada para la reacción.

La composición según la invención puede comprender también agentes de refuerzo con el fin de mejorar las propiedades mecánicas del electrolito polímero obtenido después de la polimerización y/o reticulación. Por ejemplo, la composición según la invención podrá comprender eventualmente sílice tratada, alúmina tratada o resinas de poliorganosiloxanos.

Otro objeto de la invención es una batería que comprende el electrolito polímero obtenido mediante la polimerización y/o reticulación anteriormente descritas, colocado en un ánodo y un cátodo. De forma ventajosa, al menos uno de los constituyentes del cátodo es escogido entre el grupo constituido por las entidades siguientes: litio metálico, aleaciones de litio, materiales inorgánicos que comprenden inserciones de litio y materiales carbonatados que comprenden inserciones de litio.

La aplicación de estas baterías está particularmente adaptada para los campos de almacenamiento de electricidad siguientes: suministros de emergencia para sistemas industriales y de telecomunicación, suministros secundarios de instalaciones portátiles, baterías para aplicaciones de satélites geoestacionarios y baterías para un vehículo eléctrico o híbrido.

Los ejemplos siguientes se proporcionan con carácter ilustrativo y no pueden ser considerados como una limitación del alcance de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de organohidrógeno polisiloxanos de tipo POS (A)

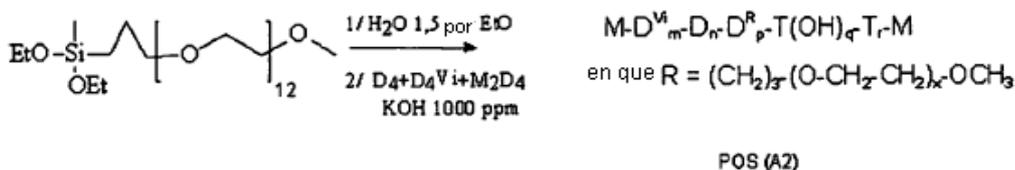
a) Preparación de organohidrógeno polisiloxano POS (A1)

En un reactor de 5 bocas de 1 litro provisto de un refrigerante, agitación mecánica, sonda termométrica y bajo atmósfera de argón, se introducen:

- 247,5 g (3,91 moles de SiH) de un aceite con un resto SiH de la siguiente estructura (V):



- 289,65 g (0,978 moles) de octametiltetraciclosiloxano (D₄); y



Modo de actuación de la 1ª etapa

5 En un reactor de 1 l provisto con agitación de tipo impulsor, un refrigerante seguido de un evaporador y un agitador de paletas (que contiene la sonda termométrica) se añaden en el reactor 150 g de xileno y 1,2 g de platino sobre carbón (es decir, 100 ppm con respecto a la masa de reacción). El medio de reacción se lleva seguidamente a 80°C.

Seguidamente se realiza un vertido conjunto de silano previamente destilado (81,8 g-moles) y aliloxi-poliéter (218,2 g) en 2 horas por medio de una bomba peristáltica. Esta reacción se efectúa a aproximadamente 80°C bajo atmósfera de nitrógeno y bajo agitación mecánica. La reacción se termina cuando se alcanza el grado de transformación de los grupos SiH deseado (80%), y seguidamente se detienen el calentamiento y la agitación.

10 Seguidamente se realiza una filtración en un filtro de aluminio equipado con una membrana de celulosa recubierta de tierra de diatomeas bajo presión de nitrógeno. Seguidamente se efectúa la destilación de los componentes volátiles bajo presión reducida (aproximadamente 5 mbares) y 150°C. Se obtienen 217,3 g de producto.

Modo de actuación de la segunda etapa

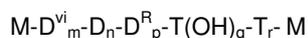
Restos: M = (CH₃)₃SiO_{1/2}; D = (CH₃)₂ SiO_{2/2}, D^{Vi} = (CH₃)Si(vinil)O_{2/2}, D(OR) = (Me₂)Si(OR)O_{1/2}

15 En un matraz de tres bocas de 500 ml provisto de agitación mecánica y una columna de destilación, se introducen en el reactor 208,4 g de silano funcionalizado con la función éter de polioxietileno, obtenido en el transcurso de la 1ª etapa y 10,3 g de agua desmineralizada. El etanol así formado es igualmente destilado. Una vez que termina la hidrólisis, se procede a la redistribución añadiendo 26,7 g de octametilciclotetrasiloxano (D₄), 8,8 g de un aceite MD₄M, 48,9 g de tetrametiltrivinilciclotetrasiloxano (D₄^{Vi}) y 0,32 g de potasa en forma sólida (es decir, 1000 ppm).

20 El medio de reacción se lleva seguidamente a 100°C durante 24 horas bajo atmósfera de argón. El producto seguidamente se neutraliza mediante 1,9 g de éster sililado de ácido fosfórico al 15% durante 1 hora. Seguidamente se efectúa una eliminación de los componentes volátiles bajo presión reducida de 5 mbares y a 100°C. Se obtienen 258,4 g de producto POS (A2) que presenta las reparticiones de masa siguientes:

Mn pst	1310
Mp pst	2900

25 La estructura de producto se caracteriza mediante RMN:



En la cual R = (CH₂)₃-(O-CH₂-CH₂)_x-OCH₃ (los extremos de las cadenas son un 60% M y un 40% D(OR)).

	m	n	p	q	r	x
POS(A2)	20	16,2	10,4	0	0	12

Ejemplo 2: preparación de electrolitos polímeros E1 y E2

30 M' = (CH₃)₂HSiO_{1/2}

Se preparan las composiciones según la invención mezclando por medio de una turbina:

ES 2 379 926 T3

- a) una cantidad variable de un POS (A) preparado según el ejemplo 1,
- b) una cantidad variable de sal LiTFSi (LiTFSI = bistrifluorometano sulfonamida de litio),
- c) una cantidad variable de un aceite M'M' POS (B) de forma que se obtenga una relación H/vinilo=1, y
- d) 100 ppm de platino de Karstedt.

5 La reticulación se efectúa mediante activación térmica. Cuando la reacción se completa, se enfría y se recuperan los electrolitos polímeros sólidos E1 y E2 en forma de una película.

Ejemplo 3. Medición de la conductividad iónica de los electrolitos E1 y E2

10 Las mediciones de la conductividad iónica de los electrolitos E1 y E2 reticulados según el ejemplo 2, así como sus evoluciones con la temperatura, se realizaron mediante la utilización de la técnica de espectrometría de impedancia compleja, técnica que permite determinar las cantidades características de los sistemas conductores como la resistencia o su capacidad.

15 La película de electrolito sólido se inserta y se mantiene fija entre dos electrodos de acero inoxidable, constituyendo el conjunto la célula de medición principal. Este dispositivo experimental se coloca en el interior de una estufa que permite una variación de temperaturas comprendida entre -20 y +80°C. La célula se une a un impedancímetro Hewlett Packard HD4192A acoplado a un ordenador para el registro de datos. La célula se somete a una tensión sinusoidal de 100 mV máximo a máximo en un intervalo de frecuencias desde $5 \cdot 10^{-3}$ Hz a 13 MHz. Para cada muestra, la medición se realiza después de $\frac{3}{4}$ de hora de mantenimiento a la temperatura establecida.

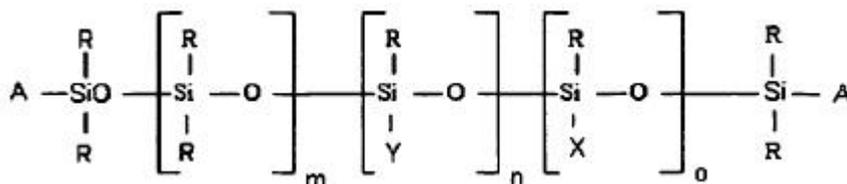
En estas condiciones, las conductividades iónicas de los electrolitos E1 y E2 a 25°C, medidas mediante el método de impedancia compleja, están comprendidas entre 10^{-4} y 5×10^{-6} Siemens/cm.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería, que comprende:

- 5 a) al menos un poliorganosiloxano (POS) (A) que presenta, por molécula, al menos dos grupos alquénilos de C2-C6 unidos al silicio y al menos un grupo directamente unido a un átomo de silicio que comprende una función de éter de polioxialquileno (Poa);
- b) al menos un poliorganosiloxano (POS) (B) que presenta, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos al silicio;
- c) una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador de hidrosililación (C); y
- d) al menos una sal electrolito (D);

10 el POS (A) es un copolímero esencialmente lineal, estático, secuenciado o en bloques, de fórmula general media (II) siguiente:



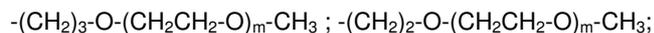
y que puede comprender eventualmente restos de fórmula $\text{RSiO}_{3/2}$ (T); fórmula en la cual:

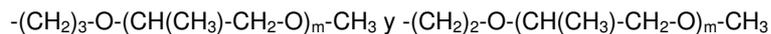
- 15 - los símbolos R, iguales o diferentes, representan cada uno un grupo hidrocarbonado monovalente escogido entre un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, un radical alcoxilo y un radical fenilo;
- los símbolos Y, iguales o diferentes, representan cada uno un grupo $\text{R}^1\text{-Poa}$ en el que el símbolo R^1 representa un radical que comprende de 2 a 50 átomos de carbono y el símbolo Poa representa un grupo de tipo éter de polioxialquileno, preferentemente éter de polioxietileno y/o éter de polioxipropileno;
- 20 - los símbolos X, iguales o diferentes, representan cada uno una función alquénilo de C2-C6 unidos al silicio, preferentemente vinilo o alilo;
- los símbolos A, iguales o diferentes, representan cada uno un símbolo R, un símbolo X o un símbolo Y, y dichos símbolos tienen las mismas definiciones que las antecedentes;
- m es un número entero o fraccionario superior o igual a 0;
- 25 - n es un número entero o fraccionario superior o igual a 1; y
- o es un número entero o fraccionario superior o igual a 2.

2. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según la reivindicación 1, caracterizada porque las proporciones de los POS (A) y POS (B) son tales que la relación del número de átomos de hidrógeno unidos al silicio en el POS (B) respecto al número de radicales alquénilos aportados por el POS (A) está comprendida entre 0,4 y 10.

3. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la función éter de polioxialquileno (Poa) del (POS) (A) es de tipo éter de polioxietileno y/o éter de polioxipropileno.

4. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según la reivindicación 1, caracterizada porque los grupos ($\text{R}^1\text{-Poa}$) se escogen entre los grupos siguientes:





en los que $m \leq 14$.

5. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según la reivindicación 1, caracterizada porque:

5 - m es un número entero o fraccionario superior o igual a 0 e inferior o igual a 200;

- n es un número entero o fraccionario superior o igual a 1 e inferior o igual a 200; y

- o es un número entero o fraccionario superior o igual a 2 e inferior o igual a 200.

10 6. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según la reivindicación 1, caracterizada porque el número de restos que portan la función alqueno X se escoge de forma que las funciones alqueno X representen un contenido expresado en % con respecto al peso total del POS (A) comprendido entre 0,5 y 5%.

7. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el POS (B) comprende :

a) al menos dos restos iguales o diferentes de fórmula (III)



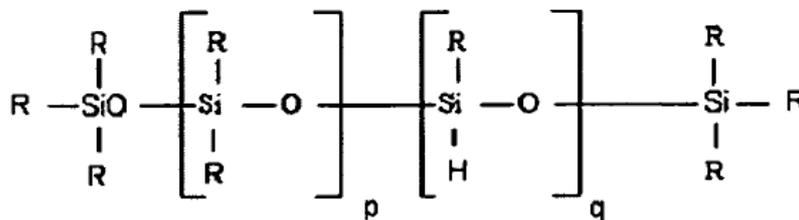
fórmula en la cual:

- los símbolos R, iguales o diferentes, representan cada un grupo hidrocarbonado monovalente escogido entre un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono y un radical fenilo; y

20 - x es un número comprendido entre 1 y 3 inclusive; y

b) eventualmente, al menos un resto siloxilo de fórmula $\text{R}_k\text{SiO}_{(4-k)/2}$, teniendo el símbolo R la misma definición que anteriormente y k es un número comprendido entre 1 y 3.

25 8. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el POS (B) es un copolímero esencialmente lineal estático, secuenciado o de bloques, de fórmula general media (IV) siguiente:



fórmula en la cual:

30 - los símbolos R, iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado monovalente escogido entre un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono y un radical fenilo;

- p es un número entero o fraccionario, superior o igual a 0; y

- q es un número entero o fraccionario superior o igual a 2 y que puede ser eventualmente igual a 0; con la condición

de que cuando $q = 0$ entonces los dos grupos M terminales son portadores de un átomo de hidrógeno directamente unido al átomo de silicio.

9. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la sal del electrolito (D) está constituida:

5 - por un catión escogido entre el grupo constituido por las siguientes entidades: cationes metálicos, iones amonio, iones amidinio e iones guanidinio; y

10 - un anión escogido entre el grupo constituido por las entidades siguientes: iones cloruros, iones bromuros, iones yoduros, iones percloratos, iones tiocianatos, iones tetrafluoroboratos, iones nitratos, AsF_6^- , PF_6^- , iones etearilsulfonatos, iones trifluorometanosulfonatos, iones octilsulfonatos, iones dodecibencenosulfonatos, R^4SO_3^- (R^4SO_2) (R^5SO_2)N y (R^4SO_2) (R^5SO_2) (R^6SO_2)C, en que en cada fórmula los radicales R^4 , R^5 y R^6 son iguales o diferentes y representan grupos atractores de electrones.

10. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según la reivindicación 9, caracterizada porque los radicales R^4 , R^5 y R^6 son grupos atractores de electrones de tipo perfluorarilo o perfluoroalquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono.

15 11. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según la reivindicación 9, caracterizada porque la sal electrolito (D) comprende un catión metálico escogido entre los metales alcalinos y alcalinotérreos de los grupos 1 y 2 de la clasificación periódica [Chem. & Eng. News, vol 63, nº 5, 26 de 4 de febrero de 1985]..

20 12. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según la reivindicación 11, porque la sal electrolito (D) comprende un catión metálico de tipo litio.

13. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según la reivindicación 12, caracterizada porque la cantidad de sal electrolito (D) se determina de forma que la relación en moles O/Li esté comprendida entre 15 y 40 y preferentemente es igual a 25.

25 14. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según una de las reivindicaciones 1, 12 ó 13, caracterizada porque la sal electrolito (D) se escoge entre el grupo constituido por los compuestos siguientes:

LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ y una mezcla de estos compuestos.

15. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según la reivindicación 11, caracterizada porque el catión metálico es escogido entre metales de transición.

30 16. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según la reivindicación 15, caracterizada porque el catión metálico se escoge entre el grupo constituido por manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, calcio, manganeso y plata.

17. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende un electrolito orgánico (E).

35 18. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según la reivindicación 17, caracterizada porque el electrolito orgánico se escoge entre el grupo constituido por los compuestos siguientes: carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, γ -butirolactona, 1,3-dioxolano, dimetoxietano, tetrahidrofurano, dimetil-sulfóxido y polietilenglicol-dimetil-éter.

40 19. Composición polimerizable y/o reticulable mediante poliadición para electrolito de batería según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el catalizador de hidrosililación (C) está basado en platino.