

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 824**

51 Int. Cl.:

C07C 69/67 (2006.01)

C07C 309/66 (2006.01)

H01M 6/16 (2006.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2009 E 09719795 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2251926**

54 Título: **Electrolito no acuoso para una batería de litio, batería de litio que usa dicho electrolito y derivado de hidroxiaácido para su uso en dicho electrolito**

30 Prioridad:

13.03.2008 JP 2008064629

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

17.12.2013

73 Titular/es:

UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)

1978-96, Oaza Kogushi

Ube-shi Yamaguchi 755-8633, JP

72 Inventor/es:

ABE, KOJI y

KAWABE, KAZUYUKI

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PALMERO, Fe

ES 2 434 824 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

Electrolito no acuoso para una batería de litio, batería de litio que usa dicho electrolito y derivado de hidroxácido para su uso en dicho electrolito

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una disolución electrolítica no acuosa para batería de litio que puede mejorar la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura de la misma, a una batería de litio que usa la misma y a un compuesto derivado de hidroxácido novedoso que puede usarse para baterías de litio, etc.

10

Antecedentes de la técnica

En los últimos años, se han usado ampliamente baterías secundarias de litio como fuentes de alimentación para dispositivos electrónicos de tamaño pequeño tales como teléfonos móviles, ordenadores personales de tamaño portátil y similares, y para vehículos eléctricos así como para almacenamiento de energía eléctrica, etc. Estos vehículos y dispositivos electrónicos pueden usarse en un amplio intervalo de temperatura, por ejemplo, a temperaturas altas en pleno verano o temperaturas bajas gélidas, y por tanto se requiere que tengan una propiedad de ciclos de carga-descarga bien equilibrada en un amplio intervalo de temperatura. Una batería secundaria de litio está constituida principalmente por un electrodo positivo y un electrodo negativo que contienen un material que puede absorber y liberar litio, y una disolución electrolítica no acuosa que contiene una sal de litio y un disolvente no acuoso. Como disolvente no acuoso, se usan carbonatos tales como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), etc. Como electrodo negativo, se conocen litio metálico, y compuestos metálicos (sustancias elementales metálicas, óxidos, aleaciones con litio, etc.) y materiales de carbono que pueden absorber y liberar litio. En particular, se han puesto ampliamente en uso práctico baterías secundarias de litio que usan un material de carbono que puede absorber y liberar litio tal como coque, grafito artificial, grafito natural o similar.

15

20

25

Por ejemplo, se sabe que, en la batería secundaria de litio que usa un material de carbono sumamente cristalino tal como grafito artificial, grafito natural o similar como material de electrodo negativo, el gas o producto descompuesto generado mediante descomposición reductora del disolvente en la disolución electrolítica no acuosa en la superficie del electrodo negativo durante la carga se aparta de la reacción electroquímica favorable para la batería, empeorando así la propiedad de ciclos de la batería. El depósito del producto descompuesto del disolvente no acuoso interfiere con la absorción y liberación de litio sin complicaciones por el electrodo negativo, y por tanto, en particular, la propiedad de ciclos a bajas temperaturas y a altas temperaturas puede empeorarse a menudo de ese modo. Además, se sabe que una batería secundaria de litio que usa un metal de litio o su aleación, o una sustancia elemental metálica tal como estaño, silicio o similares o su óxido metálico como material de electrodo negativo puede tener una alta capacidad de batería inicial pero su rendimiento de batería tal como propiedad de ciclo y capacidad de batería se empeora enormemente, puesto que la formación de polvo micronizado del material se promueve durante los ciclos provocando de ese modo una descomposición reductora acelerada del disolvente no acuoso, en comparación con el electrodo negativo de un material de carbono. Además, la formación de polvo micronizado del material de electrodo negativo y el depósito del producto descompuesto del disolvente no acuoso pueden interferir con la absorción y liberación de litio sin complicaciones por el electrodo negativo, y por tanto, en particular, la propiedad de ciclos a bajas temperaturas y altas temperaturas puede empeorarse a menudo de ese modo. Por otro lado, se sabe que, en una batería secundaria de litio que usa, por ejemplo, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiFePO_4 o similares como electrodo positivo, cuando el disolvente no acuoso en la disolución electrolítica no acuosa se calienta a una alta temperatura en el estado cargado, el gas o producto descompuesto generado localmente de ese modo mediante descomposición oxidativa parcial en la superficie de contacto entre el material de electrodo positivo y la disolución electrolítica no acuosa interfiere con la reacción electroquímica favorable para la batería, y por tanto el rendimiento de batería tal como propiedad de ciclos también se empeora de ese modo.

30

35

40

45

50

Tal como anteriormente, el gas o producto descompuesto generado mediante descomposición de la disolución electrolítica no acuosa en el electrodo positivo o el electrodo negativo interfiere con el movimiento de iones litio o hincha la batería, y el rendimiento de batería se empeora de ese modo. A pesar de la situación, los aparatos electrónicos equipados con baterías secundarias de litio en los mismos están ofreciendo cada vez más una gama creciente de funciones y se encuentran en una corriente de aumento adicional en el consumo de energía. Con esto, la capacidad de baterías secundarias de litio está aumentándose mucho, y el volumen de espacio para la disolución electrolítica no acuosa en la batería se disminuye aumentando la densidad del electrodo y reduciendo el volumen de espacio inútil en la batería. Por consiguiente, la situación es que incluso la descomposición de tan sólo una pequeña cantidad de la disolución electrolítica no acuosa puede empeorar el rendimiento de batería a bajas temperaturas y altas temperaturas. La referencia de patente 1 da a conocer una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo que contiene un óxido de litio y manganeso que tiene una estructura de espinela, un electrodo negativo que contiene un material de carbono, y una disolución electrolítica orgánica, en la que se hace que la disolución electrolítica orgánica contenga desde el 0,5 hasta el 3,0% de un diéster de ácido malónico para mejorar de ese modo la propiedad de ciclos de la batería a 25°C.

55

60

65

Como batería primaria de litio, por ejemplo, se conoce una batería primaria de litio que comprende dióxido de

manganeso o fluoruro de grafito como electrodo positivo y un metal de litio como electrodo negativo, y ésta se usa ampliamente ya que tiene una alta densidad de energía. Se desea inhibir el aumento en la resistencia interna de la batería durante el almacenamiento a largo plazo y aumentar la característica de intensidad de descarga de la misma a altas temperaturas o bajas temperaturas. Recientemente, además, como una fuente de energía novedosa para vehículos eléctricos o vehículos eléctricos híbridos, se han desarrollado dispositivos de almacenamiento eléctricos, por ejemplo, un condensador de doble capa eléctrico que usa carbono activado o similar como electrodo desde el punto de vista de la densidad de potencia de salida del mismo, y un denominado condensador híbrido que comprende una combinación del principio de almacenamiento eléctrico de una batería secundaria de ion litio y el de un condensador de doble capa eléctrico (un condensador asimétrico en el que se utilizan tanto la capacidad de absorción y liberación de litio como la capacidad de doble capa eléctrica) desde el punto de vista tanto de la densidad de energía como la densidad de potencia de salida del mismo; y se desea mejorar las características, especialmente la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura de estos condensadores.

[Referencia de patente 1] Documento JP-A 2000-223153

Se dan a conocer disoluciones electrolíticas no acuosas para baterías secundarias de litio que comprenden un ácido (di)carboxílico α -sustituido o un (di)éster del mismo como aditivo o codisolvente en los documentos WO 2008/001955 A1, JP 7 078634 A, JP 7 320777 A y US 5 284 722 A. El uso de ácido (di)carboxílico o (di)ésteres del mismo en composiciones de electrolito para baterías de litio recargables se describe en los documentos WO 02/95319 A1, WO 2006/070546 A1 o WO 2005/122318 A1.

Descripción de la invención

Problemas que pretende resolver la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una disolución electrolítica no acuosa para batería de litio que pueda mejorar la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura de la misma, una batería de litio que usa la misma y un compuesto derivado de hidroxiaácido novedoso que pueda usarse para baterías de litio, etc.

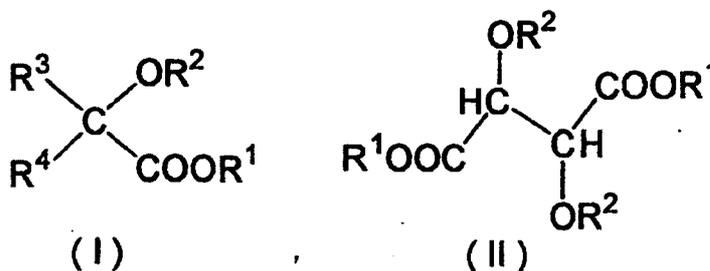
Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores han investigado en detalle el rendimiento de las disoluciones electrolíticas no acuosas en la técnica anterior mencionada anteriormente. Como resultado, la condición actual es que la disolución electrolítica no acuosa en la referencia de patente 1 no puede realizar una buena propiedad de ciclos en un amplio intervalo de bajas temperaturas y altas temperaturas. Por consiguiente, los presentes inventores han estudiado con dedicación con el fin de resolver los problemas mencionados anteriormente y han encontrado que, en una disolución electrolítica no acuosa que contiene una sal de electrolito disuelta en un disolvente no acuoso, cuando se añade un compuesto derivado de hidroxiaácido, en el que dos sustituyentes diferentes de un grupo carboxilato (-CO₂R) y un grupo sulfonyloxilo (-OSO₂R) o un grupo formiloxilo (-OCHO) están unidos mediante un grupo hidrocarbonado, a la disolución electrolítica no acuosa, entonces puede mejorarse la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura, y han completado la presente invención.

Específicamente, la presente invención proporciona los siguientes puntos (1) a (3):

(1) Una disolución electrolítica no acuosa para batería de litio que comprende un electrolito disuelto en un disolvente no acuoso, que contiene al menos un compuesto derivado de hidroxiaácido representado por las siguientes fórmulas generales (I) y (II) en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en masa de la disolución electrolítica no acuosa:

[Fórmula 1]



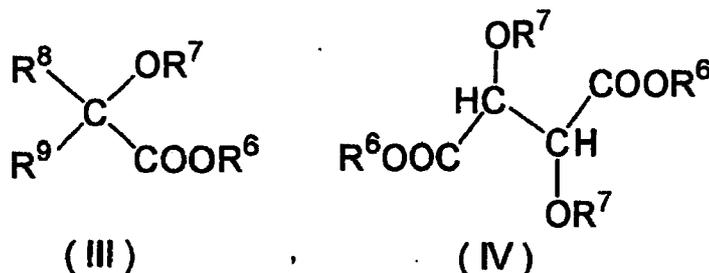
(En las fórmulas generales (I) y (II), R¹ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquino lineal o ramificado que tiene desde 3 hasta 6 átomos de carbono; R² representa un grupo sulfonylo (-SO₂R⁵) (en el que R⁵ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de

hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno), o un grupo formilo (-CHO); R³ y R⁴ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.)

(2) Una batería de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una disolución electrolítica no acuosa de una sal de electrolito disuelta en un disolvente no acuoso, en la que la disolución electrolítica no acuosa contiene al menos un compuesto derivado de hidroxiácido representado mediante las fórmulas (I) y (II) mencionadas anteriormente en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en masa de la disolución electrolítica no acuosa.

(3) Un compuesto derivado de hidroxiácido representado por la siguiente fórmula general (III) o (IV):

[Fórmula 2]



(En las fórmulas generales (III) y (IV), R⁶ representa un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 3 hasta 6 átomos de carbono; R⁷ representa un grupo sulfonilo (-SO₂R¹⁰) (en el que R¹⁰ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno), o un grupo formilo (-CHO); R⁸ y R⁹ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; siempre que, en la fórmula general (III), cuando R⁷ es un grupo sulfonilo (-SO₂R¹⁰), entonces R⁶ es un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono.)

Ventaja de la invención

Según la presente invención, se proporcionan una disolución electrolítica no acuosa para batería de litio que puede mejorar la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura de la misma, una batería de litio que usa la misma y un compuesto derivado de hidroxiácido útil como materiales intermedios para medicamentos, productos químicos agrícolas, materiales electrónicos, materiales poliméricos y similares, y como materiales de baterías.

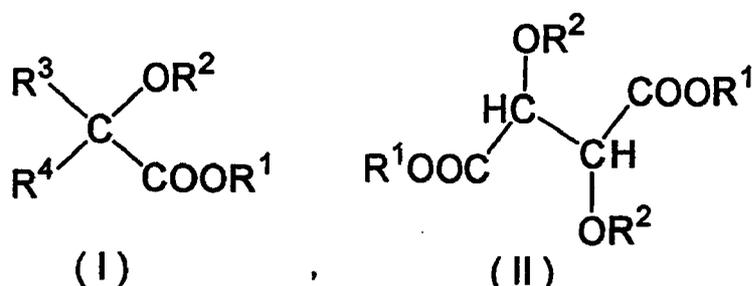
Mejor modo para llevar a cabo la invención

La presente invención se refiere a una disolución electrolítica no acuosa para batería de litio, a una batería de litio que usa la misma y a un compuesto derivado de hidroxiácido novedoso que puede usarse para baterías de litio, etc.

[Disolución electrolítica no acuosa]

La disolución electrolítica no acuosa de la presente invención es una disolución electrolítica no acuosa de un electrolito disuelto en un disolvente no acuoso, y se caracteriza por contener al menos un compuesto derivado de hidroxiácido representado por las siguientes fórmulas generales (I) y (II) en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en masa de la disolución electrolítica no acuosa.

[Fórmula 3]



(En las fórmulas generales (I) y (II), R¹ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta

6 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquino lineal o ramificado que tiene desde 3 hasta 6 átomos de carbono; R^2 representa un grupo sulfonilo ($-\text{SO}_2\text{R}^5$) (en el que R^5 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno), o un grupo formilo ($-\text{CHO}$); R^3 y R^4 representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.)

La disolución electrolítica no acuosa de la presente invención con un compuesto derivado de hidroxácido de fórmula general (I) o (II) añadido a la misma puede mejorar la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura de la misma. Aunque no siempre queda claro, puede considerarse que el motivo es el siguiente:

Específicamente, se ha sabido que, en el compuesto derivado de hidroxácido en la presente invención, dos sustituyentes diferentes de un grupo carboxilato ($-\text{CO}_2\text{R}^1$) y un grupo sulfonilo ($-\text{OSO}_2\text{R}^5$) o un grupo formilo ($-\text{CHO}$) están unidos mediante un grupo hidrocarbonado, y por tanto el compuesto tiene un potencial de reducción bastante diferente del de un compuesto que tiene dos sustituyentes iguales. Puede considerarse que esto es porque puede formarse en el electrodo una película superficial mixta derivada de los dos sustituyentes diferentes del compuesto derivado de hidroxácido en la presente invención, y por tanto, la película superficial mixta formada con un potencial de reducción que no puede esperarse en un caso en el que se usa un compuesto que tiene dos sustituyentes iguales tales como el diéster de ácido malónico descrito en la referencia de patente 1 puede mostrar el efecto de mejora de la propiedad de ciclos específica, a baja temperatura y alta temperatura.

En la fórmula general (I) o (II), el grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono para el sustituyente R^1 incluye un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo 2-propilo, etc. El grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono para R^1 incluye un grupo vinilo, un grupo 2-propeno, un grupo 2-butenilo, un grupo 3-butenilo, un grupo 4-pentenilo, un grupo 2-metil-2-propeno, un grupo 2-metil-2-butenilo, un grupo 3-metil-2-butenilo, etc. El grupo alquino lineal o ramificado que tiene desde 3 hasta 6 átomos de carbono para R^1 incluye un grupo 2-propino, un grupo 2-butino, un grupo 3-butino, un grupo 4-pentino, un grupo 5-hexino, un grupo 1-metil-2-propino, un grupo 1-metil-2-butino, un grupo 1,1-dimetil-2-propino, etc. Para el sustituyente R^1 , se prefiere un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono o un grupo alquino lineal o ramificado que tiene desde 3 hasta 6 átomos de carbono frente a un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono; y lo más preferido es un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 3 hasta 6 átomos de carbono. De éstos, se prefieren un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo vinilo, un grupo 2-propeno y un grupo 2-propino; se prefieren más un grupo vinilo, un grupo 2-propeno y un grupo 2-propino; y lo más preferido es un grupo 2-propino [o concretamente, un grupo propargilo].

En la fórmula general (I) o (II), el sustituyente R^2 es preferiblemente un grupo sulfonilo ($-\text{SO}_2\text{R}^5$). El grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono para el sustituyente R^5 incluye un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo 2-propilo, etc. El grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno, para R^5 incluye un sustituyente derivado del grupo alquilo lineal o ramificado mencionado anteriormente en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno; y sus ejemplos incluyen un grupo trifluorometilo y un grupo 2,2,2-trifluoroetilo. De éstos, se prefieren un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo trifluorometilo; y lo más preferido es un grupo metilo.

En la fórmula general (I), el número del grupo metilo de R^3 y R^4 es preferiblemente 0 (R^3 y R^4 son ambos átomos de hidrógeno) o 1 (uno cualquiera de R^3 y R^4 es un grupo metilo), lo más preferiblemente 0. La fórmula general (I) en la que el número del grupo metilo de R^3 y R^4 es 1 (uno cualquiera de R^3 y R^4 es un grupo metilo), y la fórmula general (II) tienen isómeros ópticos, y todos estos isómeros ópticos tienen el mismo efecto. En las fórmulas generales (I) y (II), los sustituyentes están preferiblemente dentro de la gama mencionada anteriormente ya que pueden potenciar el efecto de mejora de las características de la batería tales como la propiedad a baja temperatura y alta temperatura, etc.

No definidos específicamente para los mismos, los ejemplos del compuesto derivado de hidroxácido de fórmula general (I) o (II) incluyen los siguientes compuestos. La fórmula general (I) en la que el número del grupo metilo de R^3 y R^4 es 0 (R^3 y R^4 son ambos átomos de hidrógeno) incluye metanosulfoniloxiacetato de metilo, metanosulfoniloxiacetato de etilo, metanosulfoniloxiacetato de vinilo, metanosulfoniloxiacetato de 2-propeno, metanosulfoniloxiacetato de 2-propino, formiloxiacetato de metilo, formiloxiacetato de etilo, formiloxiacetato de vinilo, formiloxiacetato de 2-propeno, formiloxiacetato de 2-propino, etc.

La fórmula general (I) en la que el número del grupo metilo de R^3 y R^4 es 1 (uno cualquiera de R^3 y R^4 es un grupo metilo) incluye 2-(metanosulfonilo)propionato de metilo, 2-(metanosulfonilo)propionato de etilo, 2-(metanosulfonilo)propionato de vinilo, 2-(metanosulfonilo)propionato de 2-propeno, 2-(metanosulfonilo)propionato de 2-propino, 2-(formilo)propionato de metilo, 2-(formilo)propionato de etilo, 2-(formilo)propionato de vinilo, 2-(formilo)propionato de 2-propeno, 2-(formilo)propionato de 2-propino, etc.

La fórmula general (I) en la que el número de los grupos metilo de R³ y R⁴ es 2 (R³ y R⁴ son ambos grupos metilo) incluye 2-(metanosulfonilo)xi)-2-metilpropionato de metilo, 2-(metanosulfonilo)xi)-2-metilpropionato de etilo, 2-(metanosulfonilo)xi)-2-metilpropionato de vinilo, 2-(metanosulfonilo)xi)-2-metilpropionato de 2-propenilo, 2-(metanosulfonilo)xi)-2-metilpropionato de 2-propinilo, 2-(formiloxi)-2-metilpropionato de metilo, 2-(formiloxi)-2-metilpropionato de etilo, 2-(formiloxi)-2-metilpropionato de vinilo, 2-(formiloxi)-2-metilpropionato de 2-propenilo, 2-(formiloxi)-2-metilpropionato de 2-propinilo, etc.

Ejemplos preferidos del compuesto derivado de hidroxiaácido de fórmula general (I) son uno o más seleccionados de metanosulfonilo)xi)acetato de metilo, metanosulfonilo)xi)acetato de 2-propenilo, metanosulfonilo)xi)acetato de 2-propinilo, formiloxi)acetato de metilo, formiloxi)acetato de 2-propenilo, formiloxi)acetato de 2-propinilo, 2-(metanosulfonilo)xi)propionato de metilo, 2-(metanosulfonilo)xi)propionato de 2-propenilo, 2-(metanosulfonilo)xi)propionato de 2-propinilo, 2-(formiloxi)propionato de metilo, 2-(formiloxi)propionato de 2-propenilo y 2-(formiloxi)propionato de 2-propinilo.

El compuesto de fórmula general (II) incluye 2,3-di(metanosulfonilo)xi)succinato de dimetilo, 2,3-di(metanosulfonilo)xi)succinato de dietilo, 2,3-di(metanosulfonilo)xi)succinato de divinilo, 2,3-di(metanosulfonilo)xi)succinato de di(2-propenilo), 2,3-di(metanosulfonilo)xi)succinato de di(2-propinilo), 2,3-di(formiloxi)succinato de dimetilo, 2,3-di(formiloxi)succinato de dietilo, 2,3-di(formiloxi)succinato de divinilo, 2,3-di(formiloxi)succinato de di(2-propenilo) y 2,3-di(formiloxi)succinato de di(2-propinilo). De éstos, se prefieren uno o más seleccionados de 2,3-di(metanosulfonilo)xi)succinato de dimetilo, 2,3-di(metanosulfonilo)xi)succinato de di(2-propenilo), 2,3-di(metanosulfonilo)xi)succinato de di(2-propinilo), 2,3-di(formiloxi)succinato de dimetilo, 2,3-di(formiloxi)succinato de di(2-propenilo) y 2,3-di(formiloxi)succinato de di(2-propinilo).

En la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, en caso en el que el contenido de al menos un compuesto seleccionado de las fórmulas generales mencionadas anteriormente (I) y (II) que va a contenerse en la disolución electrolítica no acuosa es de más del 10% en masa, entonces puede formarse una película superficial excesiva en el electrodo para disminuir de ese modo con frecuencia la propiedad de ciclos de la batería a baja temperatura; pero cuando el contenido es de menos del 0,01% en masa, entonces la formación de la película superficial puede ser insuficiente y la batería no podrá presentar el efecto de mejora de la propiedad de ciclos a alta temperatura de la misma. Por consiguiente, el límite inferior del contenido del compuesto es preferiblemente de al menos el 0,01% en masa de la disolución electrolítica no acuosa, más preferiblemente al menos el 0,1% en masa, incluso más preferiblemente al menos el 0,5% en masa, lo más preferiblemente al menos el 1% en masa. El límite superior es preferiblemente de como máximo el 10% en masa, más preferiblemente como máximo el 7% en masa, incluso más preferiblemente como máximo el 5% en masa, lo más preferiblemente como máximo el 3% en masa.

En la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, incluso cuando el compuesto de fórmula general (I) o (II) está individualmente en la misma, puede mejorarse la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura; sin embargo, cuando el compuesto se combina en la misma con un disolvente no acuoso, una sal de electrolito y otros aditivos mencionados a continuación, entonces la disolución electrolítica puede mostrar un efecto específico de mejora sinérgica de la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura de la batería. Aunque no siempre queda claro, puede considerarse que el motivo es porque puede formarse una película superficial mixta que contiene el compuesto de fórmula general (I) o (II) y los elementos constitutivos del disolvente no acuoso, la sal de electrolito o los demás aditivos y que tiene una alta conductividad iónica.

[Disolvente no acuoso]

El disolvente no acuoso para su uso en la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención incluye carbonatos cíclicos, carbonatos lineales, ésteres lineales, éteres, amidas, fosfatos, sulfonas, lactonas, nitrilos, compuestos que contienen enlaces S=O, etc. Los carbonatos cíclicos incluyen carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC), 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona (FEC), trans o cis-4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona (los dos se denominan colectivamente "DFEC"), carbonato de vinileno (VC), carbonato de viniletileno (VEC), etc. De estos carbonatos cíclicos, se prefieren FEC, DFEC, VC y VEC ya que puede mejorarse la propiedad de ciclos a alta temperatura; y se prefiere PC ya que puede mejorarse la propiedad de ciclos a baja temperatura. En general, EC, FEC, DFEC, VC y VEC pueden empeorar la propiedad de ciclos a baja temperatura, pero la disolución electrolítica no acuosa que contiene el compuesto derivado de hidroxiaácido de la presente invención puede mejorar la propiedad de ciclos a baja temperatura. Puede usarse un tipo de estos disolventes, pero se prefiere el uso de dos o más tipos diferentes como combinación ya que se mejora adicionalmente la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura. Incluso más preferiblemente, se combinan tres o más tipos diferentes. Las combinaciones preferidas de los carbonatos cíclicos incluyen EC y VC; PC y VC; FEC y VC; FEC y EC; FEC y PC; EC, PC y VC; EC, FEC y VC; FEC, PC y VC; FEC, EC, PC y VC; etc. No definido específicamente, el contenido del carbonato cíclico es preferiblemente de desde el 10 hasta el 40% en volumen con respecto al volumen total del disolvente no acuoso. Cuando el contenido es de menos del 10% en volumen, entonces puede disminuir la conductividad de la disolución electrolítica no acuosa, y puede empeorar la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura; pero cuando es de más del 40% en volumen, entonces puede aumentar la viscosidad de la disolución electrolítica no acuosa y puede empeorar la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura. Por consiguiente, se prefiere el intervalo anterior.

Los carbonatos lineales incluyen carbonatos lineales asimétricos tales como carbonato de metilo y etilo (MEC), carbonato de metilo y propilo, carbonato de metilo e isopropilo, carbonato de metilo y butilo, carbonato de etilo y propilo, etc.; carbonatos lineales simétricos tales como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, etc. En particular, se prefieren los carbonatos asimétricos, ya que mejoran eficazmente la propiedad de ciclos a baja temperatura. Puede usarse un tipo de estos disolventes, pero se prefiere el uso de dos o más tipos diferentes como combinación ya que se mejora adicionalmente la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura. No definido específicamente, el contenido del carbonato lineal es preferiblemente de desde el 60 hasta el 90% en volumen con respecto al volumen total del disolvente no acuoso. Cuando el contenido es de menos del 60% en volumen, entonces puede aumentar la viscosidad de la disolución electrolítica no acuosa y puede empeorar la propiedad de ciclos a baja temperatura; pero cuando es de más del 90% en volumen, entonces puede disminuir la conductividad eléctrica de la disolución electrolítica no acuosa y puede empeorar la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura. Por consiguiente, se prefiere el intervalo anterior.

Los ésteres lineales incluyen propionato de metilo, propionato de etilo, acetato de metilo, acetato de etilo, pivalato de metilo, pivalato de butilo, pivalato de hexilo, pivalato de octilo, oxalato de dimetilo, oxalato de etilo y metilo, oxalato de dietilo, etc. Los éteres incluyen tetrahidrofurano, 2-metil tetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-dibutoxietano, etc. Las amidas incluyen dimetilformamida, etc.; los fosfatos incluyen fosfato de trimetilo, fosfato de tributilo, fosfato de trioctilo, etc.; las sulfonas incluyen sulfolano, etc.; las lactonas incluyen γ -butirolactona, γ -valerolactona, α -angelicalactona, etc.; los nitrilos incluyen acetonitrilo, propionitrilo, succinonitrilo, glutaronitrilo, adiponitrilo, etc.

Los compuestos que contienen enlaces S=O incluyen 1,3-propanosulfona (PS), sulfito de etileno, 2-óxido de hexahidrobenzo[1,3,2]dioxatiolano (éste también puede denominarse sulfito cíclico de 1,2-ciclohexanodiol), 2-óxido de 5-vinil-hexahidro-1,3,2-benzodioxatiol, dimetanosulfonato de 1,4-butanodiol, dimetanosulfonato de 1,3-butanodiol, divinilsulfona, 1,2-bis(vinilsulfonil)etano, bis(2-vinilsulfoniletil) éter, etc. En general, los compuestos que contienen enlaces S=O pueden empeorar la propiedad de ciclos a baja temperatura; sin embargo, el uso de los mismos en combinación con el compuesto derivado de hidroxiácido de la presente invención es favorable ya que mejora la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura. Con respecto al contenido del compuesto que contiene enlaces S=O, cuando el contenido del mismo es de más del 10% en masa, entonces puede empeorar la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura; pero cuando es de menos del 0,01% en masa, no puede obtenerse suficientemente el efecto de mejora de la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura. Por consiguiente, el contenido del compuesto que contiene enlaces S=O es preferiblemente de al menos el 0,01% en masa de la disolución electrolítica no acuosa, más preferiblemente al menos el 0,1% en masa, incluso más preferiblemente al menos el 0,5% en masa. El límite superior del contenido es preferiblemente de como máximo el 10% en masa, más preferiblemente como máximo el 5% en masa, incluso más preferiblemente como máximo el 3% en masa.

En general, los disolventes no acuosos se usan como una mezcla de los mismos para obtener las propiedades físicas adecuadas. Con respecto a sus combinaciones, por ejemplo, se mencionan una combinación de un carbonato cíclico y un carbonato lineal, una combinación de un carbonato cíclico, un carbonato lineal y una lactona, una combinación de un carbonato cíclico, un carbonato lineal y un éter, una combinación de un carbonato cíclico, un carbonato lineal y un éster lineal, una combinación de un carbonato cíclico, un carbonato lineal y un nitrilo, una combinación de un carbonato cíclico, un carbonato lineal y un compuesto que contiene enlaces S=O, etc. De éstos, se prefiere el uso de un disolvente no acuoso de una combinación de al menos un carbonato cíclico y un carbonato lineal, ya que mejora eficazmente la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura. La razón del carbonato cíclico con respecto al carbonato lineal no se define específicamente. Preferiblemente, la razón (en volumen) de carbonato cíclico/carbonato lineal es de desde 10/90 hasta 40/60, más preferiblemente desde 15/85 hasta 35/65, incluso más preferiblemente desde 20/80 hasta 30/70.

[Sal de electrolito]

La sal de electrolito para su uso en la presente invención incluye sales de litio tales como LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , etc.; sales de litio que tienen grupo alquilo lineal tales como $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$, etc.; sales de litio que tienen cadena de alquilo cíclica tales como $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, etc.; y sales de litio con un anión de un complejo de oxalato tales como bis[oxalato-O,O']borato de litio, difluoro[oxalato-O,O']borato de litio, etc. De éstos, sales de electrolito especialmente preferidas son LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$; y las sales de electrolito más preferidas son LiPF_6 , LiBF_4 y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. En el presente documento pueden usarse una o más de estas sales de electrolito o bien individualmente o bien en combinación.

Una combinación preferida de estas sales de electrolito es una combinación que contiene LiPF_6 en combinación con al menos una seleccionada de LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$. Se prefieren una combinación de LiPF_6 y LiBF_4 ; una combinación de LiPF_6 y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$; una combinación de LiPF_6 y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, etc. Cuando la razón (en moles) de LiPF_6 [LiBF_4 o $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ o $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$] es de menos de 70/30 en cuanto a la proporción de

LiPF₆, o cuando la razón es de más de 99/1 en cuanto a la proporción de LiPF₆, entonces puede empeorar la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura. Por consiguiente, la razón (en moles) de LiPF₆/[LiBF₄ o LiN(SO₂CF₃)₂ o LiN(SO₂C₂F₅)₂] está preferiblemente dentro de un intervalo de desde 70/30 hasta 99/1, más preferiblemente desde 80/20 hasta 98/2. La combinación que se encuentra en el intervalo anterior es más eficaz para mejorar la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura.

Las sales de electrolito pueden combinarse en cualquier razón deseada. En la combinación de LiPF₆ con cualquiera de LiBF₄, LiN(SO₂CF₃)₂ y LiN(SO₂C₂F₅)₂, cuando la proporción (como fracción molar) de la sal de electrolito distinta de estos componentes con respecto a las sales de electrolito totales es de menos del 0,01%, entonces el efecto de mejora de la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura puede ser escaso; pero cuando es de más del 45%, entonces puede empeorar la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura. Por consiguiente, la proporción (como fracción molar) es preferiblemente de desde el 0,01 hasta el 45%, más preferiblemente desde el 0,03 hasta el 20%, incluso más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 10%, lo más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 5%. La concentración de todas estas sales de electrolito disueltas en la disolución es de manera generalmente preferible de al menos 0,3 M con respecto al disolvente no acuoso mencionado anteriormente, más preferiblemente al menos 0,5 M, lo más preferiblemente al menos 0,7 M. El límite superior de la concentración es preferiblemente de como máximo 2,5 M, más preferiblemente como máximo 2,0 M, incluso más preferiblemente como máximo 1,5 M.

Como electrolito para condensadores de doble capa eléctricos, se sabe que pueden usarse sales de amonio cuaternario tales como tetrafluoroborato de tetraetilamonio, tetrafluoroborato de trietilmetilamonio, hexafluorofosfato de tetraetilamonio, etc.

[Otros aditivos]

Puede añadirse un compuesto aromático a la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, protegiendo de ese modo la seguridad de la batería en la sobrecarga. Los ejemplos preferidos del compuesto aromático incluyen ciclohexilbenceno, compuesto de fluorociclohexilbenceno (1-fluoro-2-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-3-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno), terc-butilbenceno, terc-amilbenceno, 1-fluoro-4-terc-butilbenceno, 1,3-di-terc-butilbenceno, bifenilo, terfenilo (forma o, m y p), difenil éter, fluorobenceno, difluorobenceno (forma o, m y p), 2,4-difluoroanisol, terfenilo parcialmente hidrogenado (1,2-diciclohexilbenceno, 2-fenilbicyclohexilo, 1,2-difenilciclohexano, o-ciclohexilbifenilo), etc. Puede usarse uno o más de estos compuestos en el presente documento o bien individualmente o bien en combinación.

[Producción de disolución electrolítica no acuosa]

La disolución electrolítica no acuosa de la presente invención puede producirse, por ejemplo, mezclando los disolventes no acuosos mencionados anteriormente seguido por la disolución en los mismos de la sal de electrolito mencionada anteriormente y al menos un compuesto seleccionado de las fórmulas generales anteriores (I) y (II) en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en masa de la disolución electrolítica no acuosa resultante. En este caso, el disolvente no acuoso que va a usarse, y el compuesto que va a añadirse a la disolución electrolítica no acuosa se purifican previamente de manera preferible dentro de un intervalo que no se separa significativamente de la producibilidad, en el que, por tanto, el contenido de impurezas es preferiblemente tan bajo como sea posible. La disolución electrolítica no acuosa de la presente invención se usa favorablemente para la disolución electrolítica para baterías primarias de litio y baterías secundarias de litio. Además, la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención también puede usarse como disolución electrolítica para condensadores de doble capa eléctricos o como disolución electrolítica para condensadores híbridos. De éstos, la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención es la más favorable para baterías secundarias de litio.

[Batería de litio]

La batería de litio de la presente invención incluye colectivamente una batería primaria de litio y una batería secundaria de litio, que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y la disolución electrolítica no acuosa mencionada anteriormente de una sal de electrolito disuelta en un disolvente no acuoso, y se caracteriza porque un compuesto derivado de hidroxácido representado por la fórmula general mencionada anteriormente (I) o (II) está en la disolución electrolítica no acuosa en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en masa de la disolución electrolítica no acuosa. En la batería de litio de la presente invención, los demás componentes constitutivos tales como un electrodo positivo y un electrodo negativo excepto por la disolución electrolítica no acuosa pueden usarse sin limitación. Por ejemplo, como material activo de electrodo positivo para batería secundaria de litio pueden usarse óxidos metálicos complejos de litio que contienen cualquiera de cobalto, manganeso o níquel. Pueden usarse uno o más de tales materiales activos de electrodo positivo o bien individualmente o bien en combinación. Los óxidos metálicos complejos incluyen, por ejemplo, LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiCo_{1-x}Ni_xO₂ (0,01 < x < 1), LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂, LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄, LiCo_{0,98}Mg_{0,02}O₂, etc. Combinaciones de LiCoO₂ y LiMn₂O₄; LiCoO₂ y LiNiO₂; LiMn₂O₄ y LiNiO₂ son aceptables en el presente documento.

Para potenciar la seguridad en la sobrecarga o potenciar la propiedad de ciclos, el óxido complejo de litio puede

- sustituirse parcialmente con cualquier otro elemento para permitir el uso de la batería a un potencial de carga de 4,3 V o más. Por ejemplo, una parte de cobalto, manganeso y níquel puede sustituirse por al menos un elemento de Sn, Mg, Fe, Ti, Al, Zr, Cr, V, Ga, Zn, Cu, Bi, Mo, La, etc.; u O puede sustituirse parcialmente por S o F; o el óxido puede recubrirse con un compuesto que contiene tal otro elemento. De éstos, se prefieren óxidos metálicos complejos de litio tales como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 y LiNiO_2 , con los que el potencial de carga de electrodo positivo en un estado de carga completa puede ser de 4,3 V o más, basándose en Li. Se prefieren más óxidos complejos de litio que pueden usarse a 4,4 V o más, tales como $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (en el que M es al menos un elemento de Sn, Mg, Fe, Ti, Al, Zr, Cr, V, Ga, Zn y Cu; $0,001 \leq x \leq 0,05$), $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$.
- Además, también pueden usarse fosfatos de tipo olivina que contienen litio como material activo de electrodo positivo. Sus ejemplos concretos incluyen LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , LiMnPO_4 , etc. Los fosfatos de tipo olivina que contienen litio pueden sustituirse parcialmente con cualquier otro elemento. Por ejemplo, una parte de hierro, cobalto, níquel y manganeso en los mismos puede sustituirse por al menos un elemento seleccionado de Co, Mn, Ni, Mg, Al, B, Ti, V, Nb, Cu, Zn, Mo, Ca, Sr, W y Zr; o los fosfatos pueden recubrirse con un compuesto que contiene cualquiera de estos otros elementos o con un material de carbono. De éstos, se prefieren LiFePO_4 y LiMnPO_4 . El fosfato de tipo olivina que contiene litio puede combinarse, por ejemplo, con el material activo de electrodo positivo mencionado anteriormente.
- No definido específicamente, el agente electroconductor del electrodo positivo puede ser cualquier material que transmite electrones que no experimenta cambio químico. Por ejemplo, incluye grafitos tales como grafito natural (grafito lamelar, etc.), grafito artificial, etc.; negros de carbono tales como negro de acetileno, negro Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, etc. Pueden combinarse adecuadamente grafitos y negros de carbono. La cantidad del agente electroconductor que va a añadirse a la mezcla de electrodo positivo es preferiblemente de desde el 1 hasta el 10% en masa, más preferiblemente desde el 2 hasta el 5% en masa.
- El electrodo positivo puede formarse mezclando el material activo de electrodo positivo mencionado anteriormente con un agente electroconductor tal como negro de acetileno, negro de carbono o similares, y con un aglutinante tal como politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de estireno/butadieno (SBR), copolímero de acrilonitrilo/butadieno (NBR), carboximetilcelulosa (CMC), terpolímero de etileno/propileno/dieno o similares, añadiendo luego al mismo un disolvente de alto punto de ebullición tal como 1-metil-2-pirrolidona o similares, y amasándolos para dar una mezcla de electrodo positivo, aplicando después de eso la mezcla de electrodo positivo sobre una lámina de aluminio o una plancha de listón de acero inoxidable o similar que sirve como colector, y secándola y conformándola a presión, y luego sometiendo a tratamiento térmico a vacío a una temperatura de desde 50°C hasta 250°C más o menos durante aproximadamente 2 horas. La densidad de la parte excepto el colector del electrodo positivo puede ser generalmente de al menos 1,5 g/cm³, y para aumentar adicionalmente la capacidad de la batería, la densidad es preferiblemente de al menos 2 g/cm³, más preferiblemente al menos 3 g/cm³, incluso más preferiblemente al menos 3,6 g/cm³.
- Para el electrodo positivo para batería primaria de litio, se mencionan óxidos o compuestos calcógenos de uno o más elementos metálicos tales como CuO , Cu_2O , Ag_2O , Ag_2CrO_4 , CuS , CuSO_4 , TiO_2 , TiS_2 , SiO_2 , SnO , V_2O_5 , V_6O_{12} , VO_x , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$, Sb_2O_3 , CrO_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , SeO_2 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , Ni_2O_3 , NiO , CoO_3 , CoO , etc.; compuestos de azufre tales como SO_2 , SOCl_2 , etc.; fluoruros de carbono (fluorografito) representados por la fórmula general $(\text{CF}_x)_n$, etc. Sobre todo, se prefieren MnO_2 , V_2O_5 , fluorografito, etc.
- Como material activo de electrodo negativo para batería secundaria de litio, pueden usarse uno o más de metal de litio, aleaciones de litio, materiales de carbono [grafitos tales como grafito artificial, grafito natural, etc.], estaño, compuestos de estaño, silicio, compuestos de silicio y similares que pueden absorber y liberar litio, o bien individualmente o bien en combinación. De éstos, se prefieren materiales de carbono muy cristalinos tales como grafito artificial, grafito natural o similares cuya capacidad de absorber y liberar iones litio es buena. Se prefiere más un material de carbono que tiene una estructura de cristal tipo grafito en la que la separación reticular (002) (d_{002}) es de como máximo 0,340 nm (nanómetros), especialmente desde 0,335 hasta 0,337 nm. Más preferiblemente, el material de carbono muy cristalino se recubre con un material de carbono poco cristalino, que puede mejorar la propiedad de ciclos a baja temperatura. Cuando se usa un material de carbono muy cristalino de este tipo, entonces puede reaccionar con una disolución electrolítica no acuosa en la carga empeorando de ese modo la propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura; sin embargo, en la batería secundaria de litio de la presente invención, puede retardarse la reacción con la disolución electrolítica no acuosa.
- El compuesto metálico que puede absorber y liberar litio, que sirve como material activo de electrodo negativo, incluye compuestos que contienen al menos un elemento metálico de Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr, Ba, etc. Estos compuestos metálicos pueden tener cualquier morfología de sustancias sencillas, aleaciones, óxidos, nitruros, sulfuros, boruros, aleaciones con litio o similares; pero se prefiere cualquiera de sustancias sencillas, aleaciones, óxidos y aleaciones con litio, ya que pueden aumentar la capacidad de la batería. Sobre todo, se prefieren más los que contienen al menos un elemento seleccionado de Si, Ge y Sn, e incluso se prefieren más los que contienen al menos un elemento seleccionado de Si y Sn, ya que pueden aumentar la capacidad de la batería. El electrodo negativo puede formarse usando el mismo agente electroconductor, aglutinante y disolvente de alto punto de ebullición que en la formación representada por el electrodo positivo

mencionado anteriormente. Éstos se mezclan y amasan para dar una mezcla de electrodo negativo, luego se aplica la mezcla de electrodo negativo sobre una lámina de cobre o similar que sirve como colector, luego se seca y se conforma a presión, y después de eso se somete a tratamiento térmico a vacío a una temperatura de desde 50°C hasta 250°C más o menos durante aproximadamente 2 horas. En caso en el que se usa grafito como material activo de electrodo negativo, la densidad de la parte excepto el colector del electrodo negativo puede ser generalmente de al menos 1,4 g/cm³, y para aumentar adicionalmente la capacidad de la batería, la densidad es preferiblemente de al menos 1,6 g/cm³, más preferiblemente de al menos 1,7 g/cm³.

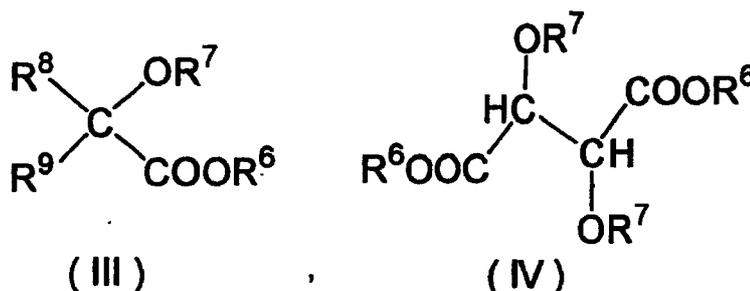
Como material activo de electrodo negativo para batería primaria de litio, puede usarse un metal de litio o una aleación de litio.

Como separador para la batería, puede usarse una película porosa laminada o de una única capa de poliolefina tal como polipropileno, polietileno o similares, así como un material textil tejido, un material textil no tejido, etc. La estructura de la batería secundaria de litio no se define específicamente. La batería puede ser una batería en forma de moneda, una batería cilíndrica, una batería con forma cuadrada o una batería de tipo laminado, teniendo cada una un separador de una única capa o de múltiples capas. La batería secundaria de litio de la presente invención muestra una excelente propiedad de ciclos a largo plazo incluso cuando el voltaje de carga final es de 4,2 V o mayor y particularmente de 4,3 V o mayor. Además, la propiedad de ciclos es buena incluso cuando el voltaje de carga final es de 4,4 V. El voltaje de descarga final puede ser 2,5 V o más y además de 2,8 V o más. El valor de corriente no se define específicamente. En general, el modo de corriente es un modo de descarga de corriente constante dentro de un intervalo de desde 0,1 hasta 3 C. La batería secundaria de litio de la presente invención puede cargarse y descargarse a de -40°C a 100°C y preferiblemente a de 0°C a 80°C. En la presente invención, como contramedida frente al aumento en la presión interna de la batería secundaria de litio, puede emplearse un método de proporcionar una válvula de seguridad en la tapa de la batería o un método de formar un disyuntor en el componente de la batería tal como el cuerpo de batería, la empaquetadura o similar. Además, como contramedida de seguridad frente a la sobrecarga, puede proporcionarse en la tapa de la batería un interruptor de corriente que puede detectar la presión interna de la batería para cortar la corriente.

[Compuesto derivado de hidroxiácido]

El compuesto novedoso de la presente invención, compuesto derivado de hidroxiácido, se representa mediante la siguiente fórmula general (III) o (IV):

[Fórmula 4]



(En las fórmulas generales (III) y (IV), R⁶ representa un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquino lineal o ramificado que tiene desde 3 hasta 6 átomos de carbono; R⁷ representa un grupo sulfonilo (-SO₂R¹⁰) (en el que R¹⁰ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno), o un grupo formilo (-CHO); R⁸ y R⁹ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; siempre que, en la fórmula general (III), cuando R⁷ es un grupo sulfonilo (-SO₂R¹⁰), entonces R⁶ es un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono.) En la fórmula general (III) y (IV), el grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, o el grupo alquino lineal o ramificado que tiene desde 3 hasta 6 átomos de carbono para el sustituyente R⁶ es el mismo que los de las fórmulas generales (I) y (II) descritas anteriormente, y esto se omite en esta sección para evitar el solapamiento. En este caso, el sustituyente R¹ en las fórmulas generales (I) y (II) se lee como el sustituyente R⁶ en las fórmulas generales (III) y (IV). De manera similar, los sustituyentes R², R³, R⁴ y R⁵ en las fórmulas generales (I) y (II) se leen como los sustituyentes R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ en las fórmulas generales (III) y (IV). Los ejemplos típicos del compuesto derivado de hidroxiácido de la presente invención incluyen compuestos de formiloxicarboxilato, compuestos de alquilsulfonyloxycarboxilato, etc.

(Compuesto de formiloxicarboxilato)

El compuesto de formiloxicarboxilato puede producirse según los siguientes métodos (a) a (c), a los que, sin

embargo, no se limita la presente invención.

(a) Un método de condensación de un hidroxicarboxilato con ácido fórmico en presencia o ausencia de un disolvente, en ausencia de un catalizador o en presencia de un catalizador ácido, y en presencia o ausencia de un agente deshidratante (esto puede denominarse "método (a)" a continuación en el presente documento).

(b) Un método de interesterificación de un hidroxicarboxilato con un formiato en presencia o ausencia de un disolvente, y en presencia de un catalizador ácido (esto puede denominarse "método (b)" a continuación en el presente documento).

(c) Un método de esterificación de un hidroxicarboxilato con un anhídrido mixto o una mezcla de un anhídrido de ácido carboxílico y ácido fórmico en presencia o ausencia de un disolvente (esto puede denominarse "método (c)" a continuación en el presente documento).

[Método (a)]

El método (a) es un método de condensación de un hidroxicarboxilato con ácido fórmico en presencia o ausencia de un disolvente, en ausencia de un catalizador o en presencia de un catalizador ácido, y en presencia o ausencia de un agente deshidratante. En el método (a), la cantidad de ácido fórmico que va a usarse es preferiblemente de desde 1 hasta 20 moles con respecto a 1 mol del hidroxicarboxilato, más preferiblemente desde 1 hasta 10 moles, incluso más preferiblemente desde 1 hasta 5 moles. No definido específicamente, el disolvente que va a usarse en el método (a) puede ser uno cualquiera inerte para la reacción. Por ejemplo, incluye hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, ciclohexano, etc.; halogenohidrocarburos tales como dicloroetano, dicloropropano, etc.; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno, etc.; halogenohidrocarburos aromáticos tales como clorobenceno, fluorobenceno, etc.; éteres tales como dietil éter, diisopropil éter, dioxano, dimetoxietano, dietoxietano, diglima, triglima, etc.; nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo, etc.; sulfóxidos tales como sulfóxido de dimetilo, etc.; compuestos nitro tales como nitrometano, nitroetano, etc.; y sus mezclas. De éstos, se prefieren hidrocarburos alifáticos o aromáticos que tienen desde 6 hasta 9 átomos de carbono tales como hexano, heptano, tolueno o similares difícilmente miscibles con agua. La cantidad del disolvente que va a usarse es preferiblemente de desde 0 hasta 30 partes en masa con respecto a una parte en masa del hidroxicarboxilato, más preferiblemente desde 1 hasta 10 partes en masa.

En el método (a), existe ácido fórmico, y por tanto la reacción puede continuar en ausencia de un catalizador; sin embargo, cuando se usa un catalizador ácido, entonces puede promoverse la reacción. El catalizador ácido que puede usarse incluye ácidos minerales tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, etc.; ácidos orgánicos tales como ácido paratoluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, etc.; ácidos de Lewis con trifluoroboro, tetra-iso-propoxititanio o un metal de tierras raras; ácidos sólidos tales como zeolita, resinas ácidas, etc.; y sus mezclas. La cantidad del catalizador que va a usarse es preferiblemente de desde 0,001 hasta 5 moles con respecto a 1 mol del hidroxicarboxilato, más preferiblemente desde 0,01 hasta 1 mol, incluso más preferiblemente desde 0,01 hasta 0,5 moles, desde el punto de vista de inhibir productos secundarios.

Como método de reducción de la cantidad de ácido fórmico que va a usarse con respecto al hidroxicarboxilato para una producción de éster eficiente, puede usarse un agente deshidratante. El agente deshidratante incluye al menos uno seleccionado de dicitlohexilcarbodiimida, N,N'-carbonildiimidazol, carbonato de di-2-piridilo, diclorofosfato de fenilo, una mezcla de dietilazodicarboxilato de etilo y trifenilfosfina, etc. La cantidad del agente deshidratante que va a usarse es preferiblemente de desde 0,9 hasta 10 moles con respecto a 1 mol del hidroxicarboxilato, más preferiblemente desde 1 hasta 5 moles y más preferiblemente desde 1 hasta 2 moles.

En la reacción del método (a), el límite inferior de la temperatura de reacción en el caso en el que no se usa un agente deshidratante es preferiblemente de 0°C o mayor, más preferiblemente de 20°C o mayor desde el punto de vista de no disminuir la reactividad. Desde el punto de vista de inhibir una reacción secundaria y descomposición de ácido fórmico y el producto, el límite superior de la temperatura de reacción es preferiblemente de 200°C o inferior, más preferiblemente de 150°C o inferior. El límite inferior de la temperatura de reacción en el caso en el que se usa un agente deshidratante es preferiblemente de -20°C o mayor, y más preferiblemente de 0°C o mayor desde el punto de vista de no disminuir la reactividad. Desde el punto de vista de inhibir una reacción secundaria y descomposición de ácido fórmico y el producto, el límite superior de la temperatura de reacción es preferiblemente de 100°C o inferior, más preferiblemente de 50°C o inferior. El tiempo de reacción para el método (a) puede variar adecuadamente dependiendo de la temperatura de reacción y la escala; sin embargo, cuando el tiempo de reacción es demasiado corto, pueden quedar compuestos sin reaccionar, pero por el contrario, cuando el tiempo de reacción es demasiado largo, el producto puede descomponerse y puede producirse una reacción secundaria. Por tanto, preferiblemente, el tiempo de reacción es de desde 0,1 hasta 12 horas, más preferiblemente desde 0,2 hasta 6 horas. La presión de reacción puede estar dentro de un intervalo de desde 0,1 hasta 10 atmósferas, preferiblemente desde 0,5 hasta 5 atmósferas.

[Método (b)]

El método (b) es un método de interesterificación de un hidroxicarboxilato con un formiato en presencia o ausencia de un disolvente y en presencia de un catalizador ácido. En el método (b), la cantidad del formiato que va a usarse es preferiblemente de desde 1 hasta 20 moles con respecto a 1 mol del hidroxicarboxilato, más preferiblemente desde 1 hasta 10 moles, incluso más preferiblemente desde 1 hasta 5 moles. El formiato que va a usarse en el método (b) incluye al menos uno seleccionado de formiatos tales como formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de propilo, formiato de butilo, etc. En el método (b), el formiato también puede servir como disolvente, y por tanto la reacción puede continuar en ausencia de un disolvente; sin embargo, puede usarse un disolvente inerte para la reacción. El disolvente que puede usarse incluye hidrocarburos alifáticos, halogenohidrocarburos, hidrocarburos aromáticos, halogenohidrocarburos aromáticos, éteres, nitrilos, sulfóxidos, compuestos nitro tales como los descritos para el método (a); y además, cetonas tales como 3-pentanona, ciclohexanona, etc.; amidas tales como N,N-dimetilformamida; y sus mezclas. La cantidad del disolvente que va a usarse es preferiblemente de desde 0 hasta 10 partes en masa con respecto a 1 parte en masa del hidroxicarboxilato, más preferiblemente desde 0 hasta 5 partes en masa.

El catalizador que va a usarse en el método (b) incluye ácidos, bases y otros; pero se prefiere el uso de un catalizador ácido mediante el cual puede neutralizarse y desactivarse el producto secundario, ácido fórmico. El catalizador ácido que puede usarse incluye ácidos minerales, ácidos orgánicos, ácidos de Lewis, ácidos sólidos tales como zeolita, resinas ácidas y similares, y sus mezclas, como los descritos para el método (a). La base que puede usarse incluye alcoholatos de metales tales como metilato de sodio, etilato de sodio, terc-butóxido de potasio, etc.; hidruros de metales tales como hidruro de sodio, hidruro de potasio, etc.; metales alcalinos tales como sodio, potasio, litio, etc.; y sus mezclas. La cantidad del catalizador que va a usarse es preferiblemente de desde 0,001 hasta 5 moles con respecto a 1 mol del hidroxicarboxilato desde el punto de vista de inhibir productos secundarios, más preferiblemente desde 0,01 hasta 1 mol, incluso más preferiblemente desde 0,01 hasta 0,3 moles.

En la reacción del método (b), el límite inferior de la temperatura de reacción es preferiblemente de 0°C o mayor, más preferiblemente de 20°C o mayor desde el punto de vista de no disminuir la reactividad. Desde el punto de vista de inhibir una reacción secundaria y descomposición del producto, el límite superior de la temperatura de reacción es preferiblemente de 250°C o inferior, más preferiblemente de 150°C o inferior. El tiempo de reacción puede variar adecuadamente dependiendo de la temperatura de reacción y la escala; sin embargo, cuando el tiempo de reacción es demasiado corto, pueden quedar compuestos sin reaccionar, pero por el contrario, cuando el tiempo de reacción es demasiado largo, el producto puede descomponerse y puede producirse una reacción secundaria. Por tanto, preferiblemente, el tiempo de reacción es de desde 0,1 hasta 12 horas, más preferiblemente desde 0,2 hasta 6 horas. La presión de reacción puede estar dentro de un intervalo de desde 0,1 hasta 10 atmósferas, preferiblemente desde 0,5 hasta 5 atmósferas.

[Método (c)]

El método (c) es un método para esterificar un hidroxicarboxilato con un anhídrido mixto, o una mezcla de un anhídrido de ácido carboxílico y ácido fórmico, en presencia o ausencia de un disolvente. El anhídrido de ácido carboxílico es preferiblemente uno que tiene un número de carbonos total de desde 3 hasta 10; sin embargo, en el método (c), el anhídrido fórmico es inestable y no puede usarse solo, y por tanto, puede usarse un anhídrido mixto de ácido fórmico y ácido acético, o una mezcla de anhídrido acético y ácido fórmico. En la reacción del método (c), la cantidad que va a usarse del anhídrido mixto de ácido fórmico y ácido acético, o el ácido fórmico que va a ser una mezcla con anhídrido acético que va a hacerse reaccionar con el hidroxicarboxilato es preferiblemente de desde 0,9 hasta 10 moles con respecto a 1 mol del hidroxicarboxilato, más preferiblemente desde 1 hasta 3 moles, incluso más preferiblemente desde 1 hasta 1,5 moles. El disolvente que puede usarse en el método (c) no se define específicamente, y puede ser uno cualquiera inerte para la reacción. El disolvente que puede usarse incluye hidrocarburos alifáticos, halogenohidrocarburos, hidrocarburos aromáticos, halogenohidrocarburos aromáticos, éteres, nitrilos, sulfóxidos, compuestos nitro tales como los descritos para el método (a); y además, cetonas tales como 3-pentanona, ciclohexanona, etc.; amidas tales como N,N-dimetilformamida; y sus mezclas. La cantidad del disolvente que va a usarse es preferiblemente de desde 0 hasta 30 partes en masa con respecto a 1 parte en masa del hidroxicarboxilato, más preferiblemente desde 1 hasta 15 partes en masa.

En la reacción del método (c), existe preferiblemente una base que promueve la reacción. La base puede ser cualquiera de una base inorgánica o una base orgánica. La base inorgánica incluye carbonato de potasio, carbonato de sodio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, etc. La base orgánica incluye aminas terciarias alifáticas lineales o ramificadas, pirroles mono o polisustituidos, pirrolidonas, imidazoles, imidazolidinonas, piridinas, pirimidinas, quinolinas, N,N-dialquilcarboxiamidas, etc. De éstos, se prefieren más trialkilaminas tales como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, etildisopropilamina, etc.; y piridina, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilaminopiridina y 1,3-dimetilimidazolidinona. Pueden usarse en este caso una o más de estas bases o bien individualmente o bien en combinación. La cantidad de la base que va a usarse es preferiblemente de desde 0,8 hasta 5 moles con respecto a 1 mol del hidroxicarboxilato desde el punto de vista de inhibir productos secundarios, más preferiblemente desde 1 hasta 3 moles, incluso más preferiblemente desde 1 hasta 1,5 moles.

En la reacción del método (c), el límite inferior de la temperatura de reacción es preferiblemente de -20°C o mayor desde el punto de vista de no disminuir la reactividad, más preferiblemente de -10°C o mayor. Desde el punto de

vista de inhibir una reacción secundaria y descomposición del producto, el límite superior de la temperatura de reacción es preferiblemente de 80°C o inferior, más preferiblemente de 60°C o inferior. El tiempo de reacción puede variar adecuadamente dependiendo de la temperatura de reacción y la escala; sin embargo, cuando el tiempo de reacción es demasiado corto, pueden quedar compuestos sin reaccionar, pero por el contrario, cuando el tiempo de reacción es demasiado largo, el producto puede descomponerse y puede producirse una reacción secundaria. Por tanto, preferiblemente, el tiempo de reacción es de desde 0,1 hasta 12 horas, más preferiblemente desde 0,2 hasta 6 horas.

(Compuesto de alquilsulfoniloxicarboxilato)

El método para producir el compuesto de alquilsulfoniloxicarboxilato no se define específicamente. Por ejemplo, puede producirse haciendo reaccionar un hidroxicarboxilato y un haluro de alcanosulfonilo o un anhídrido de ácido alcanosulfónico en presencia o ausencia de un disolvente y en presencia de una base para esterificación (esto puede denominarse "método (d)" a continuación en el presente documento). El material de partida, hidroxicarboxilato, puede producirse según un método general ya existente. Para esto, por ejemplo, puede aplicarse el método descrito en *Advanced Organic Chemistry*, 4ª ed., Jerry March, John Wiley & Sons, págs. 393-400.

La cantidad del haluro de alcanosulfonilo o el anhídrido de ácido alcanosulfónico que va a usarse en el método (d) es preferiblemente de desde 0,9 hasta 10 moles por 1 mol del hidroxicarboxilato, más preferiblemente desde 1 hasta 3 moles, incluso más preferiblemente desde 1 hasta 1,5 moles. El haluro de alcanosulfonilo que puede usarse incluye cloruro de metanosulfonilo, cloruro de etanosulfonilo, cloruro de trifluorometanosulfonilo, bromuro de metanosulfonilo, bromuro de etanosulfonilo, bromuro de trifluorometanosulfonilo, etc. De éstos, se prefieren cloruros de sulfonilo tales como cloruro de metanosulfonilo, cloruro de etanosulfonilo, cloruro de trifluorometanosulfonilo y similares que son industrialmente económicos. El anhídrido de ácido alcanosulfónico que puede usarse incluye anhídrido de ácido metanosulfónico, anhídrido de ácido etanosulfónico, anhídrido trifluorometanosulfónico, etc.

El disolvente no se define específicamente y puede ser uno cualquiera inerte para la reacción. El disolvente que puede usarse incluye hidrocarburos alifáticos, halogenohidrocarburos, hidrocarburos aromáticos, halogenohidrocarburos aromáticos, éteres, nitrilos, sulfóxidos, compuestos nitro tales como los descritos para el método (a); y además, amidas tales como N,N-dimetilformamida; ésteres tales como acetato de etilo, carbonato de dimetilo, etc.; y sus mezclas. De éstos, se prefieren especialmente hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno, etc. La cantidad del disolvente que va a usarse es preferiblemente de desde 0 hasta 30 partes en masa con respecto a 1 parte en masa del hidroxicarboxilato, más preferiblemente desde 1 hasta 15 partes en masa. La base puede ser cualquiera de una base inorgánica o una base orgánica. La base que puede usarse incluye bases inorgánicas y bases orgánicas tales como las descritas para el método (c). La cantidad de la base que va a usarse es preferiblemente de desde 0,8 hasta 5 moles con respecto a 1 mol del hidroxicarboxilato desde el punto de vista de inhibir productos secundarios, más preferiblemente desde 1 hasta 3 moles, incluso más preferiblemente desde 1 hasta 1,5 moles.

En la reacción del método (d), el límite inferior de la temperatura de reacción es preferiblemente de -20°C o mayor, más preferiblemente de -10°C o mayor desde el punto de vista de no disminuir la reactividad. Desde el punto de vista de inhibir una reacción secundaria y descomposición del producto, el límite superior de la temperatura de reacción es preferiblemente de 80°C o inferior, más preferiblemente de 60°C o inferior. El tiempo de reacción puede variar adecuadamente dependiendo de la temperatura de reacción y la escala; sin embargo, cuando el tiempo de reacción es demasiado corto, pueden quedar compuestos sin reaccionar, pero por el contrario, cuando el tiempo de reacción es demasiado largo, el producto puede descomponerse y puede producirse una reacción secundaria. Por tanto, preferiblemente, el tiempo de reacción es de desde 0,1 hasta 12 horas, más preferiblemente desde 0,2 hasta 6 horas.

Ejemplos

A continuación se muestran ejemplos de producción para el compuesto derivado de hidroxácido de la presente invención, y ejemplos de una disolución electrolítica que usa el mismo; sin embargo, la presente invención no debe limitarse por estos ejemplos.

Ejemplo de producción 1 [producción de 2-(metanosulfonilo)propionato de 2-propenilo]

Se disolvieron 32,00 g (246 mmol) de 2-hidroxipropionato de 2-propenilo y 31,3 g (310 mmol) de trietilamina en 150 g de tolueno (disolvente), y se añadieron gota a gota 35,6 g (310 mmol) de cloruro de metanosulfonilo a los mismos a 10°C, tardando 20 minutos. Se hicieron reaccionar a temperatura ambiente durante 1 hora, se lavó el líquido de reacción dos veces con agua, luego se separó la fase orgánica y se concentró. Se purificó el concentrado mediante cromatografía en columna de gel de sílice, y de la fracción tomada con hexano/acetato de etilo = 5/1, se obtuvieron 27 g (rendimiento del 53%) de 2-(metanosulfonilo)propionato de 2-propenilo. Se analizó el 2-(metanosulfonilo)propionato de 2-propenilo obtenido para determinar su ¹H-RMN, ¹³C-RMN y espectrometría de masas para confirmar su estructura. A continuación se muestran los resultados.

(1) ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ = 5,92 (ddt, J = 17,2, 10,5, 5,6 Hz, 1H), 5,36 (ddd, J = 17,2, 1,5, 1,2 Hz, 1H), 5,31 (ddd, J = 10,5, 1,5, 1,2 Hz, 1H), 4,69 (qd, J = 7,1, 1,2 Hz, 2H), 3,15 (s, 3H), 1,63 (d, J = 7,1 Hz, 3H).

(2) ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): δ = 169,2, 131,1, 119,4, 74,2, 66,4, 39,2, 18,4.

5

(3) Espectrometría de masas: EM(Cl) [M+1] = 209.

Ejemplo de producción 2 [producción de 2-(formiloxi)propionato de 2-propenilo]

10 Se disolvieron 5,00 g (41 mmol) de 2-hidroxiopropionato de 2-propenilo, 2,48 g (54 mmol) de ácido fórmico y 1,00 g (8 mmol) de 4,4-dimetilaminopiridina (agente de nucleación) en 30 g de 1,2-dicloroetano (disolvente), y se añadió una disolución mixta de 12,00 g (171 mmol) de N,N'-díciclohexilcarbodiimida (agente deshidratante) y 20 g de 1,2-dicloroetano (disolvente) a los mismos a 10°C, tardando 30 minutos. Se hicieron reaccionar a temperatura ambiente durante 3 horas, se filtró el líquido de reacción para eliminar N,N'-díciclohexilurea y se concentró el filtrado. Se purificó el concentrado mediante cromatografía en columna de gel de sílice, y de la fracción tomada con hexano/acetato de etilo = 8/1, se obtuvieron 3,5 g (rendimiento del 54%) de 2-(formiloxi)propionato de 2-propenilo. Se analizó el 2-(formiloxi)propionato de 2-propenilo obtenido para determinar su ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y espectrometría de masas para confirmar su estructura. A continuación se muestran los resultados.

20 (1) ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ = 8,10 (q, J = 0,5 Hz, 1H), 5,91 (ddt, J = 17,3, 10,5, 5,9 Hz, 1H), 5,35 (ddd, J = 17,3, 1,2, 1,5 Hz, 2H), 5,27 (ddd, 10,5, 1,5 Hz, 1,2 Hz, 1H), 5,25 (dq, J = 7,1, 1,0 Hz, 1H), 4,67 (dt, J = 1,5, 5,6 Hz, 1H), 1,55 (d, J = 7,1 Hz, 3H).

(2) ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): δ = 169,8, 160,0, 131,4, 118,9, 68,1, 66,0, 17,0.

25

(3) Espectrometría de masas: EM(Cl) [M+1] = 159.

Ejemplo de producción 3 [producción de 2-(formiloxi)propionato de 2-propinilo]

30 Se disolvieron 40,00 g (444 mmol) de 2-hidroxiopropionato y 1,0 ml de ácido sulfúrico en 35 ml de tolueno, y se añadieron 74,68 g (1,332 mmol) de alcohol propargílico a los mismos, y usando un dispositivo Dean-Stark a presión normal se eliminó el agua de producto secundario (7,99 g), y se continuó adicionalmente la reacción a reflujo a presión normal. Tras 3 horas, se analizó el líquido de reacción mediante cromatografía en capa fina en la que se confirmó la ausencia de los materiales de partida, y luego se neutralizó el líquido de reacción con acetato de sodio añadido al mismo, se filtró y se concentró el filtrado. Se purificó el residuo mediante destilación a presión reducida dando 19,96 g (rendimiento del 35%) de 2-hidroxiopropionato de 2-propinilo [concretamente, 2-hidroxiopropionato de propargilo]. Se disolvieron 19,96 g (156 mmol) del 2-hidroxiopropionato de 2-propinilo obtenido, 7,17 g (156 mmol) de ácido fórmico y 15,23 g (125 mmol) de 4,4-dimetilaminopiridina (agente de nucleación) en 100 g de 1,2-dicloroetano (disolvente), y se añadió a los mismos una disolución mixta de 35,35 g (171 mmol) de N,N'-díciclohexilcarbodiimida (agente deshidratante) y 50 g de 1,2-dicloroetano a 10°C, tardando 30 minutos. Se hicieron reaccionar a temperatura ambiente durante 4 horas, y se confirmó la ausencia de los materiales de partida mediante cromatografía de gases. Posteriormente, se filtró el líquido de reacción para eliminar N,N'-díciclohexilurea, y se concentró el filtrado. Se purificó el concentrado mediante cromatografía en columna de gel de sílice, y de la fracción tomada con hexano/acetato de etilo = 4/1, se obtuvieron 20,78 g (rendimiento del 85%) de 2-(formiloxi)propionato de 2-propinilo. Se analizó el 2-(formiloxi)propionato de 2-propinilo obtenido para determinar su ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y espectrometría de masas para confirmar su estructura. A continuación se muestran los resultados.

35

40

45

(1) ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ = 8,09 (s, 1H), 5,27 (q, J = 7,0 Hz, 1H), 4,77-4,75 (m, 2H), 2,54 (t, J = 2,6 Hz, 1H), 1,57 (d, J = 7,0 Hz, 3H).

50

(2) ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): δ = 169,3, 159,8, 76,8, 75,6, 67,8, 52,9, 16,7.

(3) Espectrometría de masas: EM(Cl) [M+1] = 171.

55 Ejemplos 1 a 4

(1) Preparación de disolución electrolítica no acuosa

60 Se disolvió LiPF_6 para estar a 1 M en un disolvente no acuoso de EC/MEC/DEC = 30/35/35 (razón en volumen), y se añadió 2-(metanosulfonilo)propionato de metilo adicional [concretamente, 2-(metilsulfonilo)propionato de metilo] a la misma para preparar una disolución electrolítica no acuosa, en una cantidad del 0,1% en masa de la disolución electrolítica no acuosa resultante (ejemplo 1), el 1% en masa (ejemplo 2), el 5% en masa (ejemplo 3) y el 10% en masa (ejemplo 4).

65 (2) Producción de Batería secundaria de ion litio

Se mezclaron el 93% en masa de LiCoO_2 (material activo de electrodo positivo) y el 3% en masa de negro de acetileno (agente electroconductor), y se añadieron a y se mezclaron con una disolución preparada previamente disolviendo el 4% en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) en 1-metil-2-pirrolidona, preparando de ese modo una pasta de mezcla de electrodo positivo. Se aplicó la pasta de mezcla de electrodo positivo sobre ambas superficies de una lámina de aluminio (colector), se secó, se procesó a presión y se cortó en un tamaño predeterminado, produciendo de ese modo una lámina rectangular larga, de electrodo positivo. La densidad de una parte del electrodo positivo excepto el colector fue de $3,6 \text{ g/cm}^3$. Se añadió el 95% en masa de grafito artificial ($d_{002} = 0,335 \text{ nm}$, material activo de electrodo negativo) a y se mezcló con una disolución preparada previamente disolviendo el 5% en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) en 1-metil-2-pirrolidona, preparando de ese modo una pasta de mezcla de electrodo negativo. Se aplicó la pasta de mezcla de electrodo negativo sobre ambas superficies de una lámina de cobre (colector), se secó, se procesó a presión y se cortó en un tamaño predeterminado, produciendo de ese modo una lámina rectangular larga, de electrodo negativo. La densidad de una parte del electrodo negativo excepto el colector fue de $1,7 \text{ g/cm}^3$. Se laminaron la lámina de electrodo positivo, un separador poroso de película de polietileno, la lámina de electrodo negativo y un separador en ese orden, y se enrolló el material laminado resultante. Se alojó la bobina en un cuerpo de batería cilíndrica hecho de hierro, niquelado que sirve también como terminal de electrodo negativo. Además, se inyectó la disolución electrolítica no acuosa al mismo, y se cerró el cuerpo con una tapa de batería que tenía un terminal de electrodo positivo, mediante una junta entre ellos, construyendo de ese modo una batería cilíndrica del tipo 18650. Se conectó el terminal de electrodo positivo a la lámina de electrodo positivo mediante una tira de plomo y aluminio entre los mismos; y se conectó previamente el cuerpo de electrodo negativo a la lámina de electrodo negativo dentro de la batería, mediante una tira de plomo y níquel entre los mismos.

(3) Evaluación de la propiedad de ciclos a baja temperatura

En una cámara con termostato mantenida a 25°C , se cargó la batería construida tal como anteriormente hasta $4,2 \text{ V}$ (voltaje final de carga) con una corriente constante de 1 C , luego se cargó durante 2,5 horas al voltaje constante de $4,2 \text{ V}$, y después de eso se descargó a una corriente constante de 1 C hasta un voltaje de descarga de $3,0 \text{ V}$ (voltaje final de descarga). A continuación, en una cámara con termostato mantenida a 0°C , se cargó hasta $4,2 \text{ V}$ con una corriente constante de 1 C , luego se cargó durante 2,5 horas al voltaje constante de $4,2 \text{ V}$, y después de eso se descargó a una corriente constante de 1 C hasta un voltaje de descarga de $3,0 \text{ V}$. Se repitió el ciclo de carga y descarga 50 veces. Tras 50 ciclos a 0°C , se determinó la tasa de retención de capacidad de descarga (%) de la batería según la siguiente fórmula. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tasa de retención de capacidad de descarga (%) tras 50 ciclos a 0°C = (capacidad de descarga en 50 ciclos a 0°C /capacidad de descarga en 1 ciclo a 0°C) x 100.

(4) Evaluación de la propiedad de ciclos a alta temperatura

En una cámara con termostato mantenida a 60°C , se cargó la batería construida tal como anteriormente hasta $4,2 \text{ V}$ (voltaje final de carga) con una corriente constante de 1 C , luego se cargó durante 2,5 horas al voltaje constante de $4,2 \text{ V}$, y después de eso se descargó a una corriente constante de 1 C hasta un voltaje de descarga de $3,0 \text{ V}$ (voltaje final de descarga). Se repitió el ciclo de carga y descarga 100 veces. Tras 100 ciclos a 60°C , se determinó la tasa de retención de capacidad de descarga (%) de la batería según la siguiente fórmula. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tasa de retención de capacidad de descarga (%) tras 100 ciclos a 60°C = (capacidad de descarga en 100 ciclos a 60°C /capacidad de descarga en 1 ciclo a 60°C) x 100.

Ejemplos 5 a 15

Se produjeron baterías cilíndricas de la misma manera que en el ejemplo 1, para las que, sin embargo, se preparó la disolución electrolítica no acuosa añadiendo a la misma, en lugar de 2-(metanosulfoniloxi)propionato de metilo, el 1% en masa, con respecto a la disolución electrolítica no acuosa resultante, de 2-(formiloxi)propionato de metilo (ejemplo 5), el 1% en masa de 2-(metanosulfoniloxi)propionato de 2-propenilo (obtenido en el ejemplo de producción 1) (ejemplo 6), el 1% en masa de 2-(formiloxi)propionato de 2-propenilo (obtenido en el ejemplo de producción 2) (ejemplo 7), el 1% en masa de 2-(metanosulfoniloxi)propionato de 2-propinilo (ejemplo 8), el 1% en masa de 2-(formiloxi)propionato de 2-propinilo (obtenido en el ejemplo de producción 3) (ejemplo 9), el 1% en masa de metanosulfoniloxiacetato de metilo (ejemplo 10), el 1% en masa de formiloxiacetato de metilo (ejemplo 11), el 1% en masa de 2-(metanosulfoniloxi)-2-metilpropionato de metilo (ejemplo 12), el 1% en masa de 2-(formiloxi)-2-metilpropionato de metilo (ejemplo 13), el 1% en masa de 2,3-di(metanosulfoniloxi)succinato de dimetilo (ejemplo 14) o el 1% en masa de 2,3-di(formiloxi)succinato de dimetilo (ejemplo 15); y se evaluaron las baterías. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 16

Se produjo una batería cilíndrica de la misma manera que en el ejemplo 1, para la que, sin embargo, se disolvieron LiPF_6 para estar a 0,95 M y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ para estar a 0,05 M en un disolvente no acuoso de EC/VC/MEC/DEC = 23/2/50/25 (razón en volumen), y además, se añadieron a la misma el 1% en masa de 2-(metanosulfonilo)propionato de metilo y el 1% en masa de 1,3-propanosulfona, con respecto a la disolución electrolítica no acuosa resultante, para preparar una disolución electrolítica no acuosa, y se evaluó la batería. El resultado se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 17

Se produjo una batería cilíndrica de la misma manera que en el ejemplo 1, para la que, sin embargo, se disolvieron LiPF_6 para estar a 0,95 M y LiBF_4 para estar a 0,05 M en un disolvente no acuoso de FEC/PC/MEC/DMC = 20/5/50/25 (razón en volumen), y además, se añadió a la misma el 1% en masa de 2-(metanosulfonilo)propionato de metilo, con respecto a la disolución electrolítica no acuosa resultante, para preparar una disolución electrolítica no acuosa, y se evaluó la batería. El resultado se muestra en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se produjo una batería cilíndrica de la misma manera que en el ejemplo 1, para la que, sin embargo, no se añadió 2-(metanosulfonilo)propionato de metilo a la disolución electrolítica no acuosa, y se evaluó la batería. El resultado se muestra en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se produjo una batería cilíndrica de la misma manera que en el ejemplo 1, para la que, sin embargo, se añadió el 1% en masa, con respecto a la disolución electrolítica no acuosa resultante, de malonato de dimetilo a la disolución electrolítica no acuosa en lugar de 2-(metanosulfonilo)propionato de metilo a la misma, y se evaluó la batería. El resultado se muestra en la tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Composición de sal de electrolito Composición de la disolución electrolítica no acuosa	Compuesto	Cantidad añadida (% en peso)	Tasa de retención de capacidad de descarga (%) tras 50 ciclos a 0°C	Tasa de retención de capacidad de descarga (%) tras 100 ciclos a 60°C
Ejemplo 1	LiPF_6 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2-(metanosulfonilo)propionato de metilo	0,1	75	73
Ejemplo 2	LiPF_6 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2-(metanosulfonilo)propionato de metilo	1	83	84
Ejemplo 3	LiPF_6 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2-(metanosulfonilo)propionato de metilo	5	81	83
Ejemplo 4	LiPF_6 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2-(metanosulfonilo)propionato de metilo	10	79	78
Ejemplo 5	LiPF_6 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2-(formiloxi) propionato de metilo	1	80	81
Ejemplo 6	LiPF_6 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2-(metanosulfonilo)propionato de 2-propenilo	1	83	85
Ejemplo 7	LiPF_6 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2-(formiloxi)propionato de 2-propenilo	1	81	82
Ejemplo 8	LiPF_6 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2-(metanosulfonilo)propionato de 2-propinilo	1	85	87
Ejemplo 9	LiPF_6 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2-(formiloxi)propionato de 2-propinilo	1	83	83

Ejemplo 10	LiPF ₆ 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	metanosulfoniloxiacetato de metilo	1	86	87
Ejemplo 11	LiPF ₆ 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	formiloxiacetato de metilo	1	83	84
Ejemplo 12	LiPF ₆ 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2-(metanosulfoniloxi)-2-metilpropionato de metilo	1	82	82
Ejemplo 13	LiPF ₆ 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2-(formiloxi)-2-metilpropionato de metilo	1	79	80
Ejemplo 14	LiPF ₆ 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2,3-di(metanosulfoniloxi)succinato de dimetilo	1	85	87
Ejemplo 15	LiPF ₆ 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2,3-di(formiloxi)succinato de dimetilo	1	84	85
Ejemplo 16	LiPF ₆ 0,95 M + LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ 0,05 M EC/VC/MEC/DEC (23/2/50/25) + 1,3-propanosulfona: al 1% en peso	2-(metanosulfoniloxi)propionato de metilo	1	85	87
Ejemplo 17	LiPF ₆ 0,95 M + LiBF ₄ 0,05 M FEC/PC/MEC/DMC (20/5/50/25)	2-(metanosulfoniloxi)propionato de metilo	1	84	86
Ejemplo comparativo 1	LiPF ₆ 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	ninguno	-	61	59
Ejemplo comparativo 2	LiPF ₆ 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	malonato de dimetilo	1	64	57

Ejemplo 18

5 Se produjo una lámina de electrodo positivo, usando LiFePO₄ (material activo de electrodo positivo) en lugar del material activo de electrodo positivo usado en el ejemplo 2. Se mezclaron el 90% en masa de LiFePO₄ y el 5% en masa de negro de acetileno (agente electroconductor), y se añadieron a y se mezclaron con una disolución preparada previamente disolviendo el 5% en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) en 1-metil-2-pirrolidona, preparando de ese modo una pasta de mezcla de electrodo positivo. Se produjo una batería cilíndrica y se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 2, para la que, sin embargo, se aplicó la pasta de mezcla de electrodo positivo sobre una lámina de aluminio (colector), se secó, se procesó a presión y se cortó en un tamaño predeterminado, produciendo de ese modo una lámina rectangular larga, de electrodo positivo, y el voltaje de carga final fue de 3,6 V y el voltaje de descarga final fue de 2,0 V. El resultado se muestra en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

15 Se produjo una batería cilíndrica de la misma manera que en el ejemplo 18, para la que, sin embargo, no se añadió 2-(metanosulfoniloxi)propionato de metilo a la disolución electrolítica no acuosa; y se evaluó la batería. El resultado se muestra en la tabla 2.

20 [Tabla 2]

Tabla 2

	Composición sal de electrolito Composición de la disolución electrolítica no acuosa	Compuesto	Cantidad añadida (% en peso)	Tasa de retención de capacidad de descarga (%) tras 50 ciclos a 0°C	Tasa de retención de capacidad de descarga (%) tras 100 ciclos a 60°C
Ejemplo 18	LiPF ₆ 1 M EC/MEC/DEC	2-(metanosulfoniloxi)propionato	1	84	86

	(30/35/35)	de metilo			
Ejemplo comparativo 3	LiPF ₆ 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	ninguno	1	61	67

Ejemplo 19

5 Se produjo una lámina de electrodo negativo, usando Si (material activo de electrodo negativo) en lugar del material activo de electrodo negativo usado en el ejemplo 2. Se mezclaron el 80% en masa de Si y el 15% en masa de negro de acetileno (agente electroconductor), y se añadieron a y se mezclaron con una disolución preparada previamente disolviendo el 5% en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante) en 1-metil-2-pirrolidona, preparando de ese modo una pasta de mezcla de electrodo negativo. Se produjo una batería cilíndrica de la misma manera que en el ejemplo 2, para la que, sin embargo, se aplicó la pasta de mezcla de electrodo negativo sobre una lámina de cobre (colector), se secó, se procesó a presión y se cortó en un tamaño predeterminado, produciendo de ese modo una lámina rectangular larga, de electrodo negativo; y se evaluó la batería. El resultado se muestra en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 4

15 Se produjo una batería cilíndrica de la misma manera que en el ejemplo 19, para la que, sin embargo, no se añadió 2-(metanosulfonilo)propionato de metilo a la disolución electrolítica no acuosa; y se evaluó la batería. El resultado se muestra en la tabla 3.

[Tabla 3]

Tabla 3

	Composición de la sal de electrolito Composición de la disolución electrolítica no acuosa	Compuesto	Cantidad añadida (% en peso)	Tasa de retención de capacidad de descarga (%) tras 50 ciclos a 0°C	Tasa de retención de capacidad de descarga (%) tras 100 ciclos a 60°C
Ejemplo 19	LiPF ₆ 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	2-(metanosulfonilo)propionato de metilo	1	75	65
Ejemplo comparativo 4	LiPF ₆ 1 M EC/MEC/DEC (30/35/35)	ninguno	1	57	30

25 Todas las baterías secundarias de litio en los ejemplos 1 a 17 han mejorado drásticamente su propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura, en comparación con la batería secundaria de litio en el ejemplo comparativo 1 en el que no se añadió el compuesto derivado de hidroxiaácido de la presente invención, y la del ejemplo comparativo 2 en el que se añadió malonato de dimetilo con dos sustituyentes iguales (grupos carboxilato) unidos mediante un grupo hidrocarbonado. Se ha sabido que la estructura con dos sustituyentes diferentes, un grupo carboxilato (-CO₂R¹) y un grupo sulfonilo (-OSO₂R⁵) o grupo formilo (-OCHO) unidos mediante un grupo hidrocarbonado provoca el efecto específico inesperado. A partir de la comparación entre el ejemplo 18 y el ejemplo comparativo 3, y de la comparación entre el ejemplo 19 y ejemplo comparativo 4, también se conoce el mismo efecto en el caso del uso de un fosfato de tipo olivina que contiene litio para el electrodo positivo y en el caso del uso de Si para el electrodo negativo. Por consiguiente, es obvio que el efecto de la presente invención no depende de un electrodo positivo o electrodo negativo específicos.

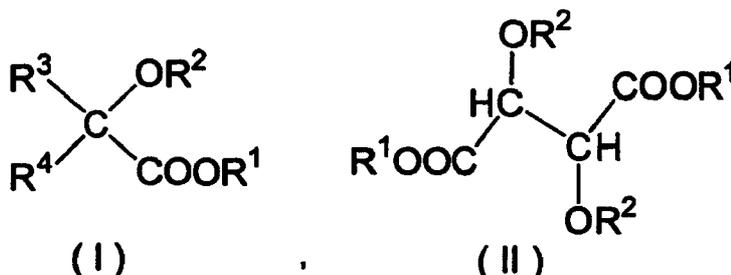
35 Además, se ha confirmado que la batería primaria de litio que comprende una disolución electrolítica no acuosa que contiene el compuesto derivado de hidroxiaácido de la presente invención tiene excelente rendimiento de descarga a baja temperatura y alta temperatura tras almacenamiento a largo plazo.

40 **Aplicabilidad industrial**

La batería de litio que comprende la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención tiene excelente propiedad de ciclos a baja temperatura y alta temperatura y puede mantener un excelente rendimiento de batería durante un periodo de tiempo prolongado. El compuesto derivado de hidroxiaácido novedoso de la presente invención es útil como materiales intermedios para medicamentos, productos químicos agrícolas, materiales electrónicos, materiales poliméricos y similares, y como materiales de baterías.

REIVINDICACIONES

1. Disolución electrolítica no acuosa que comprende una sal de electrolito disuelta en un disolvente no acuoso, que contiene al menos un compuesto derivado de hidroxiaácido representado por las siguientes fórmulas generales (I) y (II) en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en masa de la disolución electrolítica no acuosa:

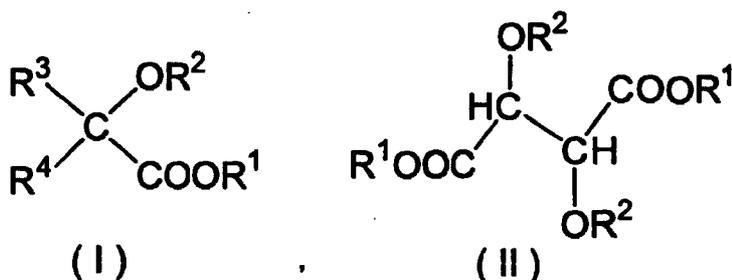


10 en la que,

15 en las fórmulas generales (I) y (II), R¹ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquino lineal o ramificado que tiene desde 3 hasta 6 átomos de carbono; R² representa un grupo sulfonilo (-SO₂R⁵) o un grupo formilo (-CHO), mediante lo cual R⁵ en el grupo sulfonilo representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno; y R³ y R⁴ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

- 20 2. Disolución electrolítica no acuosa según la reivindicación 1, en la que el compuesto derivado de hidroxiaácido de fórmula general (I) es uno o más seleccionados de metanosulfoniloxiacetato de metilo, metanosulfoniloxiacetato de 2-propenilo, metanosulfoniloxiacetato de 2-propinilo, formiloxiacetato de metilo, formiloxiacetato de 2-propenilo, formiloxiacetato de 2-propinilo, 2-(metanosulfoniloxi)propionato de metilo, 2-(metanosulfoniloxi)propionato de 2-propenilo, 2-(metanosulfoniloxi)propionato de 2-propinilo, 2-(formiloxi)propionato de metilo, 2-(formiloxi)propionato de 2-propenilo y 2-(formiloxi)propionato de 2-propinilo.
- 25 3. Disolución electrolítica no acuosa según la reivindicación 1 ó 2, en la que el compuesto de fórmula general (II) es uno o más seleccionados de 2,3-di(metanosulfoniloxi)succinato de dimetilo, 2,3-di(metanosulfoniloxi)succinato de di(2-propenilo), 2,3-di(metanosulfoniloxi)succinato de di(2-propinilo), 2,3-di(formiloxi)succinato de dimetilo, 2,3-di(formiloxi)succinato de di(2-propenilo) y 2,3-di(formiloxi)succinato de di(2-propinilo).
- 30 4. Disolución electrolítica no acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el disolvente no acuoso comprende un carbonato cíclico y un carbonato lineal.
- 35 5. Disolución electrolítica no acuosa según la reivindicación 4, en la que la razón (en volumen) de carbonato cíclico/carbonato lineal es de desde 10/90 hasta 40/60.
- 40 6. Disolución electrolítica no acuosa según la reivindicación 4 ó 5, en la que el carbonato cíclico comprende uno o más seleccionados de carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona, trans o cis-4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona, carbonato de vinileno y carbonato de vinilileno.
- 45 7. Disolución electrolítica no acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en la que el carbonato lineal comprende uno o más seleccionados de carbonatos lineales asimétricos seleccionados de carbonato de metilo y etilo, carbonato de metilo y propilo, carbonato de metilo e isopropilo, carbonato de metilo y butilo y carbonato de etilo y propilo, y carbonatos lineales simétricos seleccionados de carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo y carbonato de dibutilo.
- 50 8. Disolución electrolítica no acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la sal de electrolito es una o más seleccionadas de LiPF₆, LiBF₄, LiN(SO₂CF₃)₂ y LiN(SO₂C₂F₅)₂.
- 55 9. Disolución electrolítica no acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que una concentración de la sal de electrolito disuelta en la disolución es de 0,3 a 2,5 M.

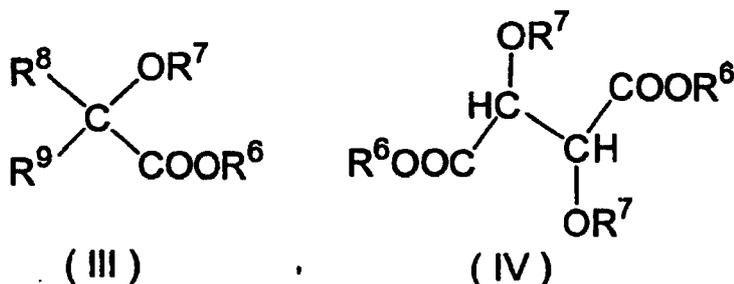
10. Batería de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una disolución electrolítica no acuosa de una sal de electrolito disuelta en un disolvente no acuoso, en la que la disolución electrolítica no acuosa contiene al menos un compuesto derivado de hidroxiácido representado por las siguientes fórmulas generales (I) y (II) en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en masa de la disolución electrolítica no acuosa



10 en la que,

en las fórmulas generales (I) y (II), R¹ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquino lineal o ramificado que tiene desde 3 hasta 6 átomos de carbono; R² representa un grupo sulfonilo (-SO₂R⁵) o un grupo formilo (-CHO), en el que R⁵ en el grupo sulfonilo representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno; y R³ y R⁴ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

11. Batería de litio según la reivindicación 10, en la que el material activo de electrodo positivo del electrodo positivo es un óxido metálico complejo de litio que contiene cualquiera de cobalto, manganeso o níquel.
12. Batería de litio según la reivindicación 11, en la que el óxido metálico complejo es uno o más seleccionados de LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiCo_{1-x}Ni_xO₂ (0,01 < x < 1), LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂, LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ y LiCo_{0,98}Mg_{0,02}O₂.
13. Batería de litio según una cualquiera según la reivindicación 10 a 12, en la que el material activo de electrodo negativo del electrodo negativo es uno o más seleccionados de metal de litio, aleaciones de litio, materiales de carbono, estaño, compuestos de estaño, silicio, compuestos de silicio que pueden absorber y liberar litio.
14. Compuesto derivado de hidroxiácido representado por la siguiente fórmula general (III) o (IV):



en el que,

en las fórmulas generales (III) y (IV), R⁶ representa un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquino lineal o ramificado que tiene desde 3 hasta 6 átomos de carbono; R⁷ representa un grupo sulfonilo (-SO₂R¹⁰) o un grupo formilo (-CHO), en el que R¹⁰ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno; y R⁸ y R⁹ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; siempre que, en la fórmula general (III), cuando R⁷ es un grupo sulfonilo (-SO₂R¹⁰), entonces R⁶ es un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono.