

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 840**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/0566 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2011 E 11814623 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 2602855**

54 Título: **Disolución de electrolito no acuosa, método para producir la misma y batería de electrolito no acuosa que usa la disolución de electrolito**

30 Prioridad:

05.08.2010 JP 2010176281

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

15.04.2015

73 Titular/es:

**WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
(100.0%)**

**1-2, Doshomachi 3-chome Chuo-ku Osaka-shi
Osaka 540-8605, JP**

72 Inventor/es:

**OKAMOTO, KUNIAKI;
SUMINO, MOTOSHIGE;
WATAHIKI, TSUTOMU;
OHKUBO, KOUKI y
IKEDA, TATSUKO**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 533 840 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).

DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO NO ACUOSA, MÉTODO PARA PRODUCIR LA MISMA Y BATERÍA DE ELECTROLITO NO ACUOSA QUE USA LA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO

DESCRIPCIÓN

- 5 **Campo técnico**
- La presente invención se refiere a una disolución electrolítica no acuosa novedosa, que usa un derivado de metilendisulfonato, que tiene capacidad irreversible inicial disminuida de una batería, y características de batería mejoradas adicionalmente tales como características de ciclo, capacidad eléctrica, características de almacenamiento, a un método para producir la misma y a una batería de disolución electrolítica no acuosa que usa la disolución electrolítica.
- 10
- Antecedentes de la técnica**
- 15 En los últimos años, con la difusión de diversos dispositivos electrónicos móviles de tipo compacto tales como un terminal electrónico móvil representado por un teléfono móvil, un PC de tipo *notebook* o similar, una batería secundaria ha cumplido un papel importante como fuente de energía de los mismos.
- 20 Se usa ampliamente una batería secundaria de litio como fuente de energía de dispositivos electrónicos de, por ejemplo, un teléfono móvil, un PC de tipo *notebook* o similar, una fuente de energía para un automóvil eléctrico o un almacenamiento de energía, o similar, y se compone principalmente de un electrodo positivo, una disolución electrolítica no acuosa y un electrodo negativo.
- 25 Como electrodo positivo que compone una batería secundaria de litio se conocen, por ejemplo, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiFePO_4 o similar. Se ha notificado que, en la batería secundaria de litio que usa éstos, cuando se alcanza una alta temperatura en un estado cargado, puesto que un disolvente no acuoso en la disolución electrolítica no acuosa se somete localmente a descomposición oxidativa parcialmente en la interfase entre un material de electrodo positivo y la disolución electrolítica no acuosa, una sustancia de descomposición o un gas generado por esta descomposición inhibe una reacción electroquímica original de una batería, y como resultado, disminuye el rendimiento de la batería, tal como características de ciclo.
- 30 Además, como electrodo negativo se conocen, por ejemplo, litio metálico, un compuesto metálico que puede almacenar y descargar litio (por ejemplo, una sustancia elemental metálica, un óxido, una aleación con litio o similar), un material de carbono o similar, y particularmente, se ha usado ampliamente en la práctica una batería secundaria de litio que usa un material de carbono tal como coque, grafito artificial, grafito natural, que puede almacenar y descargar litio.
- 35 Se ha notificado que la batería secundaria de litio que usa un material de carbono altamente cristalizado de, por ejemplo, grafito artificial, grafito natural o similar, como material de electrodo negativo, disminuye las características de ciclo, debido a que un disolvente no acuoso en la disolución electrolítica no acuosa se descompone de manera reductora en una superficie de electrodo negativo que está cargándose, y una sustancia de descomposición o un gas generado de ese modo inhibe un reacción electroquímica original de una batería. Además, se conoce que la batería secundaria de litio que usa, por ejemplo, un metal litio o una aleación del mismo, una sustancia elemental metálica o un óxido que usa estaño, silicio o similar, como material de electrodo negativo, tiene alta capacidad inicial, sin embargo, debido a que el material de electrodo negativo se convierte en polvo fino en el ciclo, se produce la descomposición reductora del disolvente no acuoso a una velocidad acelerada, en comparación con un electrodo negativo compuesto por el material de carbono, dando como resultado una disminución de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo acompañada por un aumento de la capacidad irreversible inicial de una batería, y una gran disminución del rendimiento de la batería tal como capacidad de la batería o características de ciclo, que acompaña a la misma.
- 40 De esta manera, la generación de polvo fino del material de electrodo negativo o la acumulación de una sustancia de descomposición del disolvente no acuoso inhibe el almacenamiento uniforme y la descarga de litio al electrodo negativo, y como resultado, presenta un problema de disminución significativa de las características de batería tales como características de ciclo.
- 45 Tal como se describió anteriormente, una batería secundaria de litio habitual provocaba la disminución del rendimiento de la batería, inhibiendo la transferencia un ion litio o la formación de burbujas en la batería, mediante una sustancia de descomposición o un gas generado en la descomposición de la disolución electrolítica no acuosa sobre el electrodo positivo o el electrodo negativo.
- 50 Por otro lado, ha avanzado cada vez más una tendencia de multifuncionalización de dispositivos electrónicos equipados con una batería secundaria de litio y actualmente es una tendencia aumentar la cantidad de consumo de energía. Acompañando a esto, también ha avanzado cada vez más un cambio hacia mayor capacidad de una batería secundaria de litio, y ha sido un problema que el volumen ocupado por la disolución electrolítica no acuosa
- 55
- 60
- 65

dentro de una batería se vuelva más pequeño, por ejemplo, mediante la mejora de aumentar la densidad de un electrodo, disminuir el volumen de espacio inservible y el espacio muerto en el interior de una batería o similar, y por tanto la descomposición de una pequeña cantidad de la disolución electrolítica no acuosa influye en gran medida en la disminución del rendimiento de la batería.

5 Además, en los últimos años, como nueva fuente de energía para un automóvil eléctrico o un automóvil eléctrico híbrido, se ha llevado a cabo el desarrollo de un dispositivo de almacenamiento eléctrico; denominado condensador de doble capa eléctrica que usa carbono activado o similar para un electrodo, en vista de la densidad de salida; denominado condensador híbrido (que utiliza tanto capacidad mediante almacenamiento y descarga de litio, como capacidad de doble capa eléctrica) que combina el principio de acumulación de electricidad de una batería secundaria de ion litio y el condensador de doble capa eléctrica, en vista de satisfacer tanto la densidad de energía como la densidad de salida, y actualmente se requiere la potenciación de las características de ciclo o similares.

10 Para potenciar las características de la batería de disolución electrolítica no acuosa, se ha requerido potenciar no sólo las características de un electrodo negativo o un electrodo positivo, sino también las características de la disolución electrolítica no acuosa que desempeña un papel en la transferencia de un ion litio.

15 Como disolución electrolítica no acuosa de la batería secundaria del tipo de disolución electrolítica no acuosa actualmente se usa una disolución no acuosa, en la que se mezcla una sal de litio (una sal de electrolito) de, por ejemplo, LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ o similar, en un disolvente orgánico no protónico.

20 Se conoce que la disolución electrolítica no acuosa, en la que se disuelve por ejemplo, LiBF_4 , LiPF_6 o similar en un disolvente no acuoso, es estable en alta tensión, debido a que, por ejemplo, tiene alta conductividad eléctrica, que presenta transferencia del ion litio, y alta tensión de descomposición oxidativa de LiBF_4 o LiPF_6 . Por tanto, tal batería secundaria del tipo de disolución electrolítica no acuosa contribuye a resaltar las características de tener alta tensión y alta densidad de energía (BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 1).

25 Sin embargo, la disolución electrolítica no acuosa que se compone de un disolvente no acuoso en el que se disuelve LiBF_4 o LiPF_6 como sal de litio, tiene el problema de generación de fluoruro de hidrógeno (HF) provocado por la descomposición de la sal de litio en un entorno de alta temperatura de 60°C o más, debido a la estabilidad térmica inferior de estos electrolitos. Este fluoruro de hidrógeno provoca un fenómeno de descomposición de, por ejemplo, un material de carbono de un electrodo negativo en una batería o similar, por tanto tenía el problema de no sólo una disminución de la capacidad de la batería provocada por una disminución de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo o similar, acompañada por un aumento de la capacidad irreversible inicial de una batería secundaria dotada de tal disolución electrolítica no acuosa, sino también un aumento de la resistencia interna de una batería en un entorno de alta temperatura, y una disminución significativa del rendimiento de la batería tal como vida útil de ciclos de carga-descarga.

30 Además, como disolvente orgánico no protónico para disolver la sal de litio en la disolución electrolítica no acuosa, por ejemplo, se usan principalmente carbonatos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de dimetilo, y entre éstos, se prefiere un disolvente mixto que combina un disolvente de alta constante dieléctrica que tiene alta solubilidad de un electrolito y un disolvente de baja viscosidad. Debido a que el disolvente de alta constante dieléctrica tiene alta viscosidad, presenta muy bajo transporte de iones, y por tanto se requiere disminuir la viscosidad del mismo para aumentar el transporte de iones y aumentar la conductividad eléctrica. Específicamente se usa un disolvente mixto que se compone de un éster de carbonato cíclico de, por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno o similar, como disolvente de alta constante dieléctrica, y un éster de carbonato de cadena lineal de, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo o similar, como disolvente de baja viscosidad, y una disolución electrolítica que comprende éstos proporciona una alta conductividad iónica.

35 Sin embargo, en el caso de usar el disolvente mixto que se compone del éster de carbonato cíclico tal como carbonato de etileno, y el éster de carbonato de cadena lineal tal como carbonato de dimetilo o carbonato de etilmetilo, se produce una reacción de intercambio de éster sobre el electrodo, por el éster de carbonato de cadena lineal, que genera un radical alcóxido tal como un grupo metoxilo o un grupo etoxilo, como producto intermedio de la misma. Puesto que estos radicales generados por este intercambio de éster son agentes nucleófilos fuertes, promueven la apertura de anillo/descomposición de carbonato de etileno, carbonato de propileno o similar, que es un éster de carbonato cíclico, y generan gas, o disuelven un metal del material activo de electrodo positivo y destruyen una estructura cristalina, y como resultado, tiene el problema de aumentar la capacidad irreversible inicial de una batería, y disminuir las características de batería tales como capacidad de la batería o características de ciclo que las acompañan.

40 Por ejemplo, en el electrodo negativo de grafito, el potencial para insertar un ion litio está en la proximidad de $0,3\text{ V}$ (frente a Li^+/Li), y a este potencial, la mayoría de disolventes orgánicos se descomponen. Por tanto, se genera una reacción de descomposición reductora de una disolución electrolítica usando carbonato de etileno o similar en la proximidad de $1,0\text{ V}$, en el cargado inicial. Debido a que el producto de descomposición de la disolución electrolítica forma un recubrimiento de superficie sobre el electrodo negativo de grafito, y suprime la descomposición reductora

de la disolución electrolítica en o después del segundo ciclo, la eficiencia de carga-descarga en o después del segundo ciclo se vuelve de casi el 100%. Sin embargo, debido a la generación de capacidad irreversible provocada por la formación del recubrimiento de superficie en el cargado inicial, se han realizado la investigación y el desarrollo dirigidos a la disminución de la capacidad irreversible anterior de una batería optimizando la disolución electrolítica (BIBLIOGRAFÍA NO DE PATENTES 1).

Tal como se describió anteriormente, la batería secundaria del tipo de disolución electrolítica no acuosa tiene un problema de disminución de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo acompañada por un aumento de la capacidad irreversible inicial de una batería, así como un problema de disminución de la capacidad eléctrica o aumento de la resistencia interna, mediante almacenamiento a alta temperatura o carga-descarga repetida, y por tanto se han propuesto diversos aditivos para potenciar la estabilidad o diversas características de batería de la batería secundaria del tipo de disolución electrolítica no acuosa.

Por ejemplo, en una batería secundaria que usa un electrodo negativo compuesto por grafito que tiene alta cristalinidad, se han propuesto, por ejemplo, una disolución electrolítica no acuosa que contiene carbonato de vinileno, carbonato de vinilileno o similar (BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 2 y BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 3), una disolución electrolítica no acuosa que contiene 1,3-propanosultona y butanosultona, por ejemplo, en una batería secundaria que usa un electrodo negativo de carbono (BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 4).

Debido a que una disolución electrolítica que contiene un compuesto de carbonato cíclico que tiene un grupo insaturado tal como carbonato de vinileno, carbonato de vinilileno, o un compuesto de sultona tal como 1,3-propanosultona o butanosultona, forma un recubrimiento estable que suprime la descomposición reductora de la disolución electrolítica en la superficie del electrodo negativo mediante polimerización/descomposición reductora de estos aditivos en la superficie del electrodo negativo, puede suprimirse una reacción secundaria tal como descomposición de un disolvente, que se ha producido en la superficie del electrodo negativo, cubriendo la superficie del electrodo negativo con esta capa de recubrimiento reactiva, dando como resultado la mejora del problema de disminución o similar de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo, acompañada por un aumento de la capacidad irreversible inicial de una batería. Por tanto, la disolución electrolítica que contiene estos aditivos proporciona cierto grado de efecto, incluso en el caso de usar cualquier electrodo negativo, sin embargo, en particular, para un electrodo negativo compuesto por grafito natural o grafito artificial altamente cristalino, el carbonato de vinileno presenta un efecto de supresión de la exfoliación de una capa de grafito, por tanto se ha usado ampliamente como aditivo para la disolución electrolítica de una batería que tiene éstos como electrodo negativo.

Por otro lado, se han notificado aditivos que forman un recubrimiento sobre un electrodo negativo, distintos del compuesto de sultona o el compuesto de carbonato cíclico anterior que tienen un grupo insaturado. Se incluye una disolución electrolítica que contiene, como aditivos, un derivado de éster de disulfonato tal como, por ejemplo, dimetanosulfonato de propilenglicol, dimetanosulfonato de 1,4-butanodiol (BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 5, BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 6 y BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 7); una disolución electrolítica que contiene, por ejemplo, tanto un derivado de éster de disulfonato tal como dimetanosulfonato de etilenglicol como un derivado de éster de sulfonato tal como metanosulfonato de metilo (BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 8 y BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 9); una disolución electrolítica que contiene, por ejemplo, un compuesto de sulfonato que contiene flúor (BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 10 y BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 11); o similar.

Sin embargo, por ejemplo, el derivado de éster de disulfonato, el derivado de éster de sulfonato, el compuesto de sulfonato que contiene flúor anteriores o similar no tiene suficiente capacidad de formación de recubrimiento sobre el electrodo negativo, y tiene el problema de no formar un recubrimiento suficiente para suprimir la descomposición reductora de la disolución electrolítica no acuosa, además de no tener suficiente durabilidad del recubrimiento. Como resultado, la capacidad irreversible inicial aumenta, para generar un problema de disminución de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo. Incluso añadiendo el derivado de éster de disulfonato en exceso a la disolución electrolítica no acuosa para mejorar este punto, aumenta la resistencia de un componente de recubrimiento generado en la superficie del electrodo negativo, que por el contrario, agrava el problema de conducir a la disminución del rendimiento de la batería. Por tanto, la adición de estos aditivos a la disolución electrolítica no fue suficiente para potenciar el equilibrio total de características de batería y el coste de la disolución electrolítica no acuosa, así como el aspecto medioambiental, la etapa de producción o similar.

Además, en la preparación de la disolución electrolítica no acuosa, se produjo el problema de que una sal de litio en la disolución electrolítica no acuosa reacciona con la humedad dentro de un sistema y se descompone para generar un ácido libre tal como fluoruro de hidrógeno (HF), debido al aumento de la temperatura de la propia disolución electrolítica no acuosa debido a la generación de calor en la disolución y la preparación de la sal de litio anterior. En particular, en el caso de la preparación de la disolución electrolítica no acuosa que contiene el compuesto de sultona o el derivado de éster de disulfonato anteriores o similar, se produjo el problema de aumento del ácido libre en la disolución electrolítica no acuosa, como resultado de la promoción de la reacción secundaria anterior por el aumento de la temperatura en la preparación, o descomposición o similar del propio compuesto de sultona o el derivado de éster de disulfonato o el compuesto de sulfonato que contiene flúor, y por tanto fue necesario impedir el aumento de la temperatura de la disolución electrolítica no acuosa, e impedir el deterioro de la disolución electrolítica no acuosa.

5 En estas circunstancias, en la tecnología convencional, todavía se realiza la investigación sobre la disolución electrolítica no acuosa que satisfaga tanto el problema relacionado con la sal de litio anterior como el problema relacionado con el disolvente no acuoso, y es necesaria una mejora adicional en una combinación preferida que haga difícil que aparezca el efecto del lado negativo respectivo del elemento de composición de la disolución electrolítica no acuosa (un disolvente no acuoso, una sal de litio, aditivos o similar), el uso de aditivos novedosos, la prescripción de los mismos o similar.

10 **Bibliografía de la técnica anterior**

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 1: documento JP-A-10-27625

15 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 2: documento JP-A-8-045545

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 3: documento JP-A-2001-6729

20 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 4: documento JP-A-10-50342

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 5: documento JP-A-2001-313071

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 6: documento JP-A-2008-218425

25 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 7: documento JP-A-2003-217654

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 8: documento JP-A-2007-080620

30 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 9: documento JP-A-2007-095380

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 10: documento JP-A-2003-331920

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES 11: documento JP-A-2006-339020

35 Bibliografía no de patentes

BIBLIOGRAFÍA NO DE PATENTES 1: "Lithium ion battery, these 15 years and future technology", CMC publishing, 25 de diciembre de 2008, 1ª copia expedida, página 54, líneas de 1 a 8.

40 **Divulgación de la de invención**

Problema técnico

45 La presente invención se ha propuesto en vista de las circunstancias anteriores, y un objeto de la presente invención es proporcionar una disolución electrolítica no acuosa que comprende un derivado de metilenbis-sulfonato, que potencia la eficiencia de carga-descarga de una batería en el primer ciclo, las características iniciales, las características de ciclo, las características de almacenamiento a alta temperatura; un método para producir la misma; y la batería de disolución electrolítica no acuosa.

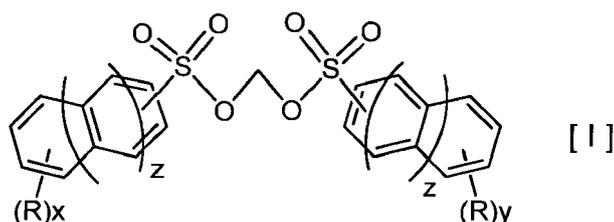
50 **Solución técnica**

La presente invención abarca <1> una disolución electrolítica no acuosa que comprende los siguientes componentes (1) a (3):

55 (1) un disolvente no acuoso que comprende al menos uno seleccionado de un éster de carbonato cíclico, un éster de carbonato de cadena lineal y un éster de ácido carboxílico cíclico,

(2) una sal de litio que puede disolverse en el disolvente no acuoso como sal de electrolito,

60 (3) un derivado de metilenbis-sulfonato representado por la siguiente fórmula general [I]:



[I]

(en la que (x+y) restos de R representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alqueniloxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquinilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquiloxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilsililo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcocarbonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo acetiloxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo feniloxilo o un grupo nitro; z es 0 ó 1 y cuando z es 0, x e y son cada uno números enteros de 0 a 5, y cuando z es 1, x e y son cada uno números enteros de 0 a 7);

<2> un método para producir una disolución electrolítica no acuosa, caracterizado por disolver una sal de litio en un disolvente no acuoso, y luego por disolver el derivado de metileno-bis-sulfonato representado por la fórmula general [I] anterior;

<3> una batería de disolución electrolítica no acuosa dotada de (i) la disolución electrolítica no acuosa según el punto <1> anterior, (ii) un electrodo negativo, (iii) un electrodo positivo y (iv) un separador.

Efectos ventajosos

Debido a que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención permite suprimir la descomposición reductora de la disolución electrolítica y tiene un buen efecto de formación de recubrimiento, reduciendo así la capacidad irreversible inicial, proporciona una eficiencia de carga-descarga de una batería en el primer ciclo, características iniciales y estabilidad a alta temperatura buenas. Por consiguiente, el uso de ésta como disolución electrolítica no acuosa para una batería secundaria de litio permite proporcionar la batería de disolución electrolítica no acuosa que no sólo tiene buenas características de almacenamiento a alta temperatura sino que también puede suprimir la generación de gas dentro de una batería. Además, debido a que puede mantener la capacidad inicial de producción de la batería, incluso repitiendo el ciclo de carga-descarga, permite proporcionar la disolución electrolítica no acuosa que tiene buenas características de ciclo.

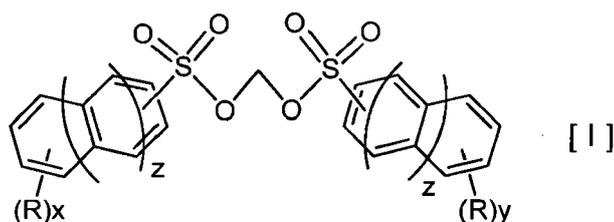
El método de producción de la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención permite proporcionar una buena disolución electrolítica no acuosa, debido a que suprime la generación de ácido libre e impide el deterioro de la disolución electrolítica no acuosa, manteniendo así la calidad de la misma.

Descripción de las realizaciones

En primer lugar, se facilitará una explicación sobre la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención.

1. Un derivado de metileno-bis-sulfonato

El derivado de metileno-bis-sulfonato que va a usarse en la presente invención es el representado por la siguiente fórmula general [I] (a continuación en el presente documento puede abreviarse como derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención):

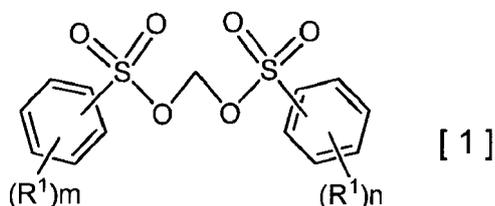


[I]

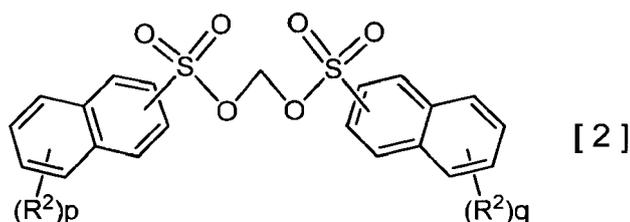
(en la que (x+y) restos de R representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alqueniloxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquinilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquiloxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilsililo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcocarbonilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, un grupo aciloxilo que tiene de 1 a 6 átomos de

carbono, un grupo fenilo, un grupo feniloxilo o un grupo nitro; z es 0 ó 1 y cuando z es 0, x e y son cada uno números enteros de 0 a 5, y cuando z es 1, x e y son cada uno números enteros de 0 a 7).

Más específicamente, se incluyen un derivado de metileno-bis-sulfonato representado por la fórmula general [1] y un derivado de metileno-bis-sulfonato representado por la fórmula general [2]:



(en la que (m+n) restos de R¹ representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alqueniloxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquinilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquiniloxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilsililo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoxycarbonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo acetiloxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo feniloxilo, o un grupo nitro; y m y n representan cada uno números enteros de 0 a 5);



(en la que (p+q) restos de R² representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alqueniloxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquinilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono o un grupo alquiniloxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono; y p y q representan cada uno números enteros de 0 a 7).

En las fórmulas generales [1], [1] y [2], como átomo de halógeno representado por R, R¹ y R², se incluyen, por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, o similar, y entre éstos, se prefiere un átomo de flúor.

El grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R², puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, y se prefiere uno de cadena lineal, entre éstos, se incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y más preferiblemente de 1 a 2, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo sec-pentilo, un grupo terc-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo 1-metilpentilo, un grupo n-hexilo, un grupo isohexilo, un grupo sec-hexilo, un grupo terc-hexilo, un grupo neohexilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo o similar.

El grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R², puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye en el que una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y más preferiblemente de 1 a 2, está sustituida por un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo o similar), y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo fluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo 2-fluoroetilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo 3-fluoropropilo, un grupo trifluoropropilo, un grupo di(trifluorometil)metilo, un grupo heptafluoropropilo, un grupo 4-fluorobutilo, un grupo nonafluorobutilo, un grupo 5-fluoropentilo, un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentilo (-CH₂(CF₂)₄H), un grupo perfluoropentilo, un grupo 6-fluorohexilo, un grupo perfluorohexilo, un grupo perfluoroheptilo, un grupo perfluoroetilo, un grupo clorometilo, un grupo triclorometilo, un grupo 2-cloroetilo, un grupo pentacloroetilo, un grupo 3-cloropropilo, un grupo tricloropropilo, un grupo di(triclorometil)metilo, un grupo heptacloropropilo, un grupo 4-clorobutilo, un grupo nonaclorobutilo, un grupo 5-cloropentilo, un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octacloropentilo (-CH₂(CCl₂)₄H), un grupo percloropentilo, un grupo 6-clorohexilo, un grupo perclorohexilo, un grupo percloroheptilo, un grupo percloroetilo, un grupo bromometilo, un grupo tribromometilo, un grupo 2-bromoetilo, un grupo pentabromoetilo, un grupo 3-bromopropilo, un grupo

- tribromopropilo, un grupo di(tribromometil)metilo, un grupo heptabromopropilo, un grupo 4-bromobutilo, un grupo nonabromobutilo, un grupo 5-bromopentilo, un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octabromopentilo ($-\text{CH}_2(\text{CBr}_2)_4\text{H}$), un grupo perbromopentilo, un grupo 6-bromohexilo, un grupo perbromohexilo, un grupo perbromoheptilo, un grupo perbromoocilo, un grupo yodometilo, un grupo triyodometilo, un grupo 2-yodoetilo, un grupo pentayodoetilo, un grupo 3-yodopropilo, un grupo triyodopropilo, un grupo di(triyodometil)metilo, un grupo heptayodopropilo, un grupo 4-yodobutilo, un grupo nonayodobutilo, un grupo 5-yodopentilo, un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octayodopentilo ($-\text{CH}_2(\text{Cl}_2)_4\text{H}$), un grupo peryodopentilo, un grupo 6-yodohexilo, un grupo peryodohexilo, un grupo peryodoheptilo, un grupo peryodoocilo o similar.
- 5 El grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R², puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y más preferiblemente de 1 a 2, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo n-propoxilo, un grupo isopropoxilo, un grupo n-butoxilo, un grupo isobutoxilo, un grupo sec-butoxilo, un grupo terc-butoxilo, un grupo n-pentiloxilo, un grupo isopentiloxilo, un grupo sec-pentiloxilo, un grupo terc-pentiloxilo, un grupo neopentiloxilo, un grupo n-hexiloxilo, un grupo isohexiloxilo, un grupo sec-hexiloxilo, un grupo terc-hexiloxilo, un grupo neohexiloxilo, un grupo ciclopropoxilo, un grupo ciclobutoxilo, un grupo ciclohexiloxilo, un grupo ciclohexiloxilo o similar.
- 10 El grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R², puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 2 a 8 y preferiblemente de 2 a 4, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo 1-propenilo, un grupo isopropenilo, un grupo 1-butenilo, un grupo 2-butenilo, un grupo 2-metilalilo, un grupo 1-pentenilo, un grupo 2-pentenilo, un grupo 2-metil-2-butenilo, un grupo 1-hexenilo, un grupo 2-hexenilo, un grupo 3-hexenilo, un grupo 2-metil-2-pentenilo, un grupo 1-heptenilo, un grupo 2-heptenilo, un grupo 3-heptenilo, un grupo 1-octenilo, un grupo 2-octenilo, un grupo 3-octenilo, un grupo 4-octenilo, un grupo 1-ciclobutenilo, un grupo 1-ciclopentenilo, un grupo 1-ciclohexenilo o similar.
- 20 El grupo alquenoiloxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R², puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 2 a 8 y preferiblemente de 2 a 4, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo viniloxilo, un grupo aliloxilo, un grupo 1-propeniloxilo, un grupo isopropeniloxilo, un grupo 1-buteniloxilo, un grupo 2-buteniloxilo, un grupo 2-metilaliloxilo, un grupo 1-penteniloxilo, un grupo 2-penteniloxilo, un grupo 2-metil-2-buteniloxilo, un grupo 1-hexeniloxilo, un grupo 2-hexeniloxilo, un grupo 3-hexeniloxilo, un grupo 2-metil-2-penteniloxilo, un grupo 1-hepteniloxilo, un grupo 2-hepteniloxilo, un grupo 3-hepteniloxilo, un grupo 1-octeniloxilo, un grupo 2-octeniloxilo, un grupo 3-octeniloxilo, un grupo 4-octeniloxilo, un grupo 1-ciclobuteniloxilo, un grupo 1-ciclopenteniloxilo, un grupo 1-ciclohexeniloxilo o similar.
- 25 El grupo alquinoxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R², puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 2 a 8 y preferiblemente de 2 a 4, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo etinilo, un grupo 1-propinilo, un grupo 2-propinilo, un grupo 1-butinilo, un grupo 2-butinilo, un grupo 1-metil-2-propinilo, un grupo 1-pentinilo, un grupo 2-pentinilo, un grupo 1-metil-3-butinilo, un grupo 1-hexinilo, un grupo 2-hexinilo, un grupo 3-hexinilo, un grupo 2-metil-4-heptinilo, un grupo 1-heptinilo, un grupo 2-heptinilo, un grupo 3-heptinilo, un grupo 1-octinilo, un grupo 2-octinilo, un grupo 3-octinilo, un grupo 4-octinilo o similar.
- 30 El grupo alquinoxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R², puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 2 a 8 y preferiblemente de 2 a 4, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo etiniloxilo, un grupo 1-propiniloxilo, un grupo 2-propiniloxilo, un grupo 1-butiniloxilo, un grupo 2-butiniloxilo, un grupo 1-metil-2-propiniloxilo, un grupo 1-pentiniloxilo, un grupo 2-pentiniloxilo, un grupo 1-metil-3-butiniloxilo, un grupo 1-hexiniloxilo, un grupo 2-hexiniloxilo, un grupo 3-hexiniloxilo, un grupo 2-metil-4-heptiniloxilo, un grupo 1-heptiniloxilo, un grupo 2-heptiniloxilo, un grupo 3-heptiniloxilo, un grupo 1-octiniloxilo, un grupo 2-octiniloxilo, un grupo 3-octiniloxilo, un grupo 4-octiniloxilo o similar.
- 35 El grupo alquinoxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R², puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 2 a 8 y preferiblemente de 2 a 4, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo etiniloxilo, un grupo 1-propiniloxilo, un grupo 2-propiniloxilo, un grupo 1-butiniloxilo, un grupo 2-butiniloxilo, un grupo 1-metil-2-propiniloxilo, un grupo 1-pentiniloxilo, un grupo 2-pentiniloxilo, un grupo 1-metil-3-butiniloxilo, un grupo 1-hexiniloxilo, un grupo 2-hexiniloxilo, un grupo 3-hexiniloxilo, un grupo 2-metil-4-heptiniloxilo, un grupo 1-heptiniloxilo, un grupo 2-heptiniloxilo, un grupo 3-heptiniloxilo, un grupo 1-octiniloxilo, un grupo 2-octiniloxilo, un grupo 3-octiniloxilo, un grupo 4-octiniloxilo o similar.
- 40 El grupo alquinoxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R², puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 2 a 8 y preferiblemente de 2 a 4, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo etiniloxilo, un grupo 1-propiniloxilo, un grupo 2-propiniloxilo, un grupo 1-butiniloxilo, un grupo 2-butiniloxilo, un grupo 1-metil-2-propiniloxilo, un grupo 1-pentiniloxilo, un grupo 2-pentiniloxilo, un grupo 1-metil-3-butiniloxilo, un grupo 1-hexiniloxilo, un grupo 2-hexiniloxilo, un grupo 3-hexiniloxilo, un grupo 2-metil-4-heptiniloxilo, un grupo 1-heptiniloxilo, un grupo 2-heptiniloxilo, un grupo 3-heptiniloxilo, un grupo 1-octiniloxilo, un grupo 2-octiniloxilo, un grupo 3-octiniloxilo, un grupo 4-octiniloxilo o similar.
- 45 El grupo alquinoxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R², puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 2 a 8 y preferiblemente de 2 a 4, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo etiniloxilo, un grupo 1-propiniloxilo, un grupo 2-propiniloxilo, un grupo 1-butiniloxilo, un grupo 2-butiniloxilo, un grupo 1-metil-2-propiniloxilo, un grupo 1-pentiniloxilo, un grupo 2-pentiniloxilo, un grupo 1-metil-3-butiniloxilo, un grupo 1-hexiniloxilo, un grupo 2-hexiniloxilo, un grupo 3-hexiniloxilo, un grupo 2-metil-4-heptiniloxilo, un grupo 1-heptiniloxilo, un grupo 2-heptiniloxilo, un grupo 3-heptiniloxilo, un grupo 1-octiniloxilo, un grupo 2-octiniloxilo, un grupo 3-octiniloxilo, un grupo 4-octiniloxilo o similar.
- 50 Como grupo alquilsililo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, representado por R y R¹, se incluye aquél en el que de 1 a 3 átomos de hidrógeno en el grupo sililo están sustituidos por un grupo alquilo que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 2, en el que el alquilo puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, y específicamente se incluyen, por ejemplo, un grupo metilsililo, un grupo etilsililo, un grupo n-propilsililo, un grupo isopropilsililo, un grupo n-butilsililo, un grupo isobutilsililo, un grupo sec-butilsililo, un grupo terc-butilsililo, un grupo neobutilsililo, un grupo n-pentilsililo, un grupo isopentilsililo, un grupo sec-pentilsililo, un grupo terc-pentilsililo, un grupo neopentilsililo, un grupo n-hexilsililo, un grupo isohexilsililo, un grupo sec-hexilsililo, un grupo terc-hexilsililo, un grupo neohexilsililo, un grupo ciclopropilsililo, un grupo ciclobutilsililo, un grupo ciclohexilsililo, un grupo dimetilsililo, un grupo dietilsililo, un grupo di-n-propilsililo, un grupo diisopropilsililo, un grupo di-n-butilsililo, un grupo diisobutilsililo, un grupo di-sec-butilsililo, un grupo di-terc-butilsililo, un grupo dineobutilsililo, un grupo di-n-pentilsililo, un grupo diisopentilsililo, un grupo di-sec-pentilsililo, un grupo di-terc-pentilsililo, un grupo dineopentilsililo, un grupo di-n-hexilsililo, un grupo diisohexilsililo, un grupo di-sec-hexilsililo, un grupo di-terc-hexilsililo, un grupo dineohexilsililo, un grupo diciticlopropilsililo, un grupo diciticlobutilsililo, un grupo diciticlohexilsililo, un grupo diciticlohexilsililo, un grupo trimetilsililo,
- 55
- 60
- 65

5 un grupo trietilsililo, un grupo tri-n-propilsililo, un grupo triisopropilsililo, un grupo tri-n-butilsililo, un grupo triisobutilsililo, un grupo tri-sec-butilsililo, un grupo tri-terc-butilsililo, un grupo trineobutilsililo, un grupo tri-n-pentilsililo, un grupo triisopentilsililo, un grupo tri-sec-pentilsililo, un grupo tri-terc-pentilsililo, un grupo trineopentilsililo, un grupo tri-n-hexilsililo, un grupo triisohexilsililo, un grupo tri-sec-hexilsililo, un grupo tri-terc-hexilsililo, un grupo trineohexilsililo, un grupo triciclopropilsililo, un grupo triciclobutilsililo, un grupo triciclopentilsililo, un grupo triciclohexilsililo, un grupo dimetiletilsililo, un grupo terc-butildimetilsililo, un grupo dimetilisopropilsililo, un grupo dietilisopropilsililo, un grupo pentildimetilsililo, un grupo hexildimetilsililo o similar.

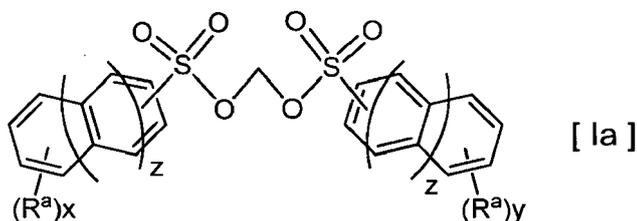
10 El grupo alcóxicarbonilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, representado por R y R¹, puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 2 a 6 y preferiblemente de 2 a 4, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo metóxicarbonilo, un grupo etóxicarbonilo, un grupo n-propóxicarbonilo, un grupo isopropóxicarbonilo, un grupo n-butoxicarbonilo, un grupo isobutoxicarbonilo, un grupo sec-butoxicarbonilo, un grupo terc-butoxicarbonilo, un grupo n-pentilóxicarbonilo, un grupo isopentilóxicarbonilo, un grupo sec-pentilóxicarbonilo, un grupo terc-pentilóxicarbonilo, un grupo neopentilóxicarbonilo, un grupo ciclopropóxicarbonilo, un grupo ciclobutoxicarbonilo, un grupo ciclohexilóxicarbonilo o similar.

20 Como grupo acilóxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R y R¹, se incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 6 y preferiblemente de 1 a 3, y específicamente se incluyen, por ejemplo, un grupo acetilóxilo, un grupo propionilóxilo, un grupo butirilóxilo, un grupo isobutirilóxilo, un grupo valerilóxilo, un grupo isovalerilóxilo, un grupo pivaloilóxilo, un grupo hexanoilóxilo o similar.

25 z es 0 ó 1. Cuando z es 0, x e y son cada uno números enteros habitualmente de 0 a 5, y preferiblemente de 0 a 3. Además, cuando z es 1, x e y son cada uno números enteros habitualmente de 0 a 7, y preferiblemente de 0 a 3.

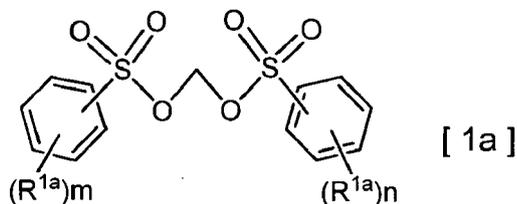
m y n son cada uno números enteros habitualmente de 0 a 5, y preferiblemente de 0 a 3. p y q son cada uno números enteros habitualmente de 0 a 7, y preferiblemente de 0 a 3.

30 Como derivado de metilénbis-sulfonato relevante para la presente invención, se prefiere el representado por la siguiente fórmula general [1a]:

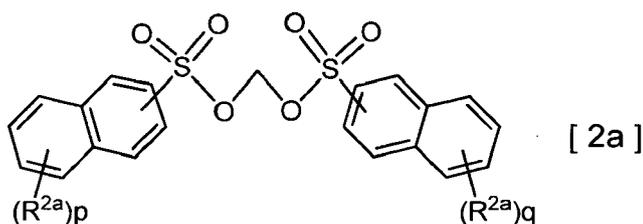


35 (en la que (x+y) restos de R^a representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcóxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono o un grupo fenilo; z es 0 ó 1; y cuando z es 0, x e y son cada uno números enteros de 0 a 5, y cuando z es 1, x e y son cada uno números enteros de 0 a 7).

40 Más específicamente, se prefieren los representados por la fórmula general [1a] y la fórmula general [2a]:

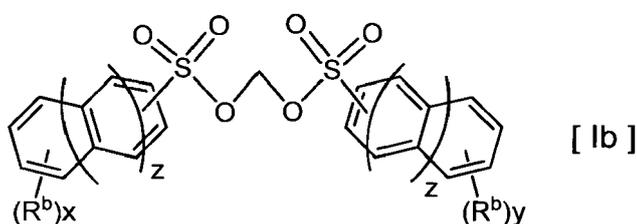


45 (en la que (m+n) restos de R^{1a} representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcóxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono o un grupo fenilo; y m y n son cada uno números enteros de 0 a 5);



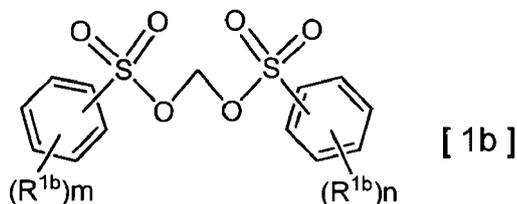
(en la que (p+q) restos de R^{2a} representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono; y p y q son cada uno números enteros de 0 a 7).

Además, el derivado de metilenbis-sulfonato relevante para la presente invención es más preferiblemente el representado por la fórmula general [1b]:

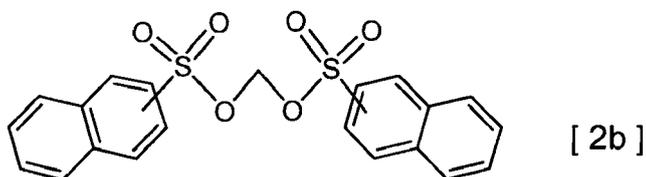


(en la que (x+y) restos de R^b representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo; z es 0 ó 1; y cuando z es 0, x e y son cada uno números enteros de 0 a 5, y cuando z es 1, x e y son cada uno números enteros de 0 a 7).

Más específicamente, se prefieren los representados por la siguiente fórmula general [1b] y la fórmula general [2b]:



(en la que (m+n) restos de R^{1b} representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo; y m y n son cada uno números enteros de 0 a 5);



En las fórmulas generales anteriores, el átomo de halógeno representado por R^a , R^{1a} , R^{2a} , R^b y R^{1b} incluye, por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, o similar, entre éstos, se prefiere un átomo de flúor.

El grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R^a , R^{1a} , R^{2a} , R^b y R^{1b} , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, y se prefiere uno de cadena lineal entre éstos, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y más preferiblemente de 1 a 2, y se muestra a modo de ejemplo el mismo como grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R, R^1 y R^2 .

El grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R^a , R^{1a} , R^{2a} , R^b y R^{1b} , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye uno en el que una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y más preferiblemente de 1 a 2, está sustituida por un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de

cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo o similar), y se muestra a modo de ejemplo el mismo como grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R².

5 El grupo alcóxido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R^a, R^{1a}, R^{2a}, R^b y R^{1b}, puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y más preferiblemente de 1 a 2, y se muestra a modo de ejemplo el mismo como grupo alcóxido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R².

10 El grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R^a, R^{1a} y R^{2a}, puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 2 a 8 y preferiblemente de 2 a 4, y se muestra a modo de ejemplo el mismo como grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R, R¹ y R².

15 z, x, y, m, n, p y q son igual a como se describieron anteriormente.

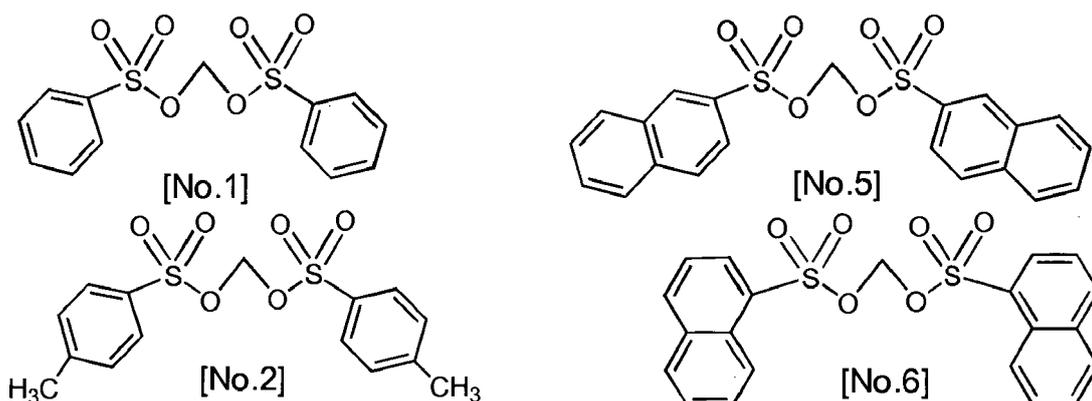
El derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención (un compuesto representado por las fórmulas generales [I], [1], [2], [Ia], [1a], [2a], [Ib], [1b] y [2b]) es preferiblemente el que tiene una estructura con simetría bilateral.

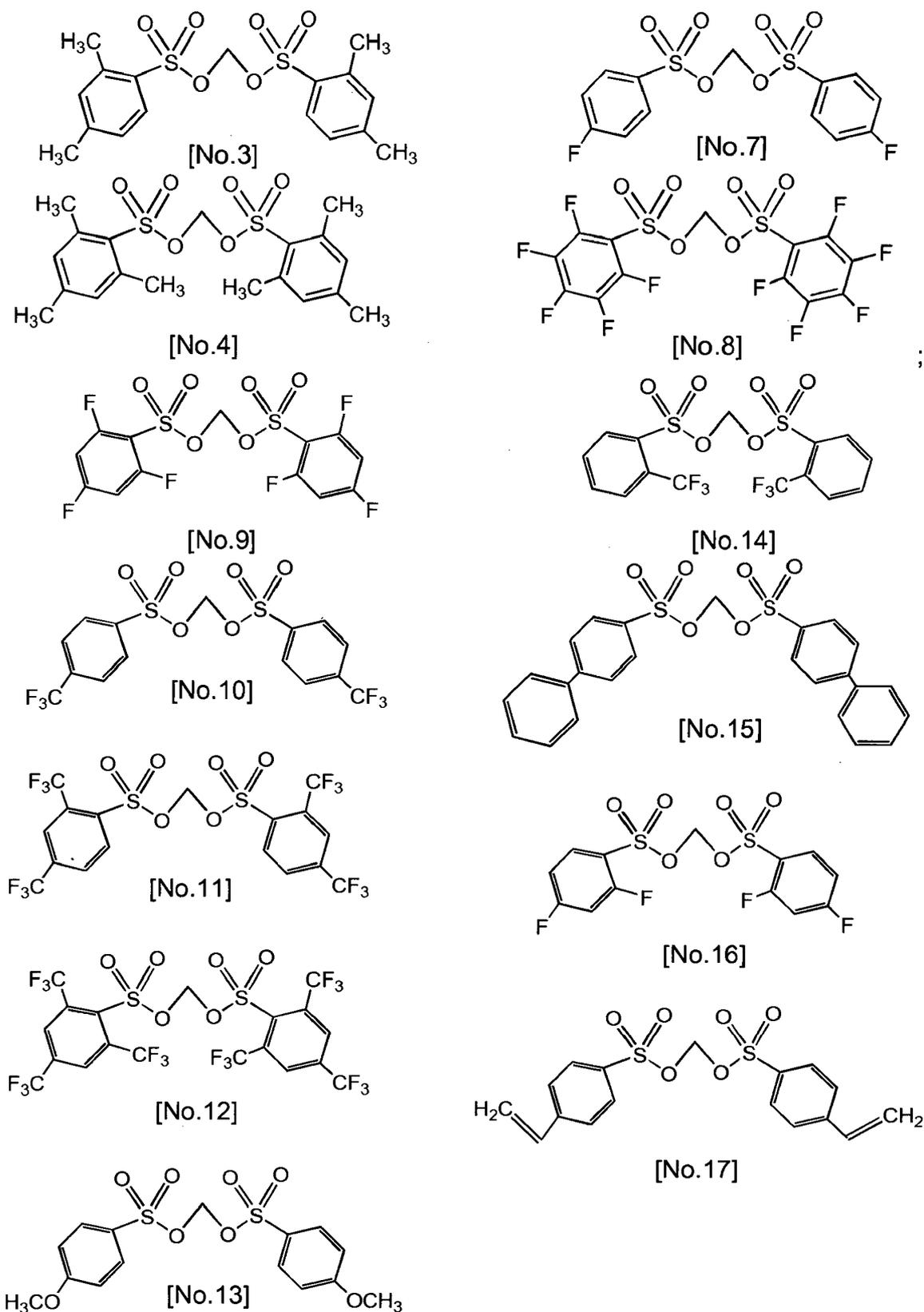
20 En el caso en el que un anillo de benceno tiene sólo un grupo de sustitución (R, R¹, R^a, R^{1a}, R^b o R^{1b}), en los compuestos representados por las fórmulas generales [I], [1], [Ia], [1a], [Ib] y [1b], se prefiere el compuesto en el que el grupo de sustitución se une en la posición 2 (posición orto) o la posición 4 (posición para), con respecto al sitio de unión (posición 1) del grupo sulfonilo del anillo de benceno, y se prefiere más el compuesto que se une en la posición 4 (posición para). En el caso en el que un anillo de benceno tiene dos grupos de sustitución (R, R¹, R^a, R^{1a}, R^b o R^{1b}), se prefieren los compuestos en los que los grupos de sustitución se unen en la posición 2 (posición orto) y la posición 4 (posición para), con respecto al sitio de unión (posición 1) del grupo sulfonilo del anillo de benceno. En el caso en el que un anillo de benceno tiene tres grupos de sustitución (R, R¹, R^a, R^{1a}, R^b o R^{1b}), se prefieren los compuestos en los que los grupos de sustitución relevantes se unen en la posición 2 (posición orto), la posición 4 (posición para) y la posición 6, con respecto al sitio de unión (posición 1) del grupo sulfonilo del anillo de benceno.

30 Entre los derivados de metileno-bis-sulfonato relevantes para la presente invención, un ejemplo específico del derivado de metileno-bis-sulfonato representado por la fórmula general [1] incluye, por ejemplo, metileno-bis(bencenosulfonato), metileno-bis(4-metilbencenosulfonato), metileno-bis(2,4-dimetil-bencenosulfonato), metileno-bis(2,4,6-trimetilbencenosulfonato), metileno-bis(4-fluorobencenosulfonato), metileno-bis(2,4-difluorobencenosulfonato), metileno-bis(2,4,6-trifluorobencenosulfonato), metileno-bis(pentafluorobencenosulfonato), metileno-bis(4-clorobencenosulfonato), metileno-bis(2,5-diclorobencenosulfonato), metileno-bis(4-trifluorometilbencenosulfonato), metileno-bis(2,4-di(trifluorometil)bencenosulfonato), metileno-bis(2,4,6-tri(trifluorometil)bencenosulfonato), metileno-bis(p-metoxibencenosulfonato), metileno-bis(4-fenilbencenosulfonato), metileno-bis(4-fenoxibencenosulfonato), metileno-bis(4-vinilbencenosulfonato), metileno-bis(4-trimetilsililoxibencenosulfonato), metileno-bis(3-metoxicarbonilbencenosulfonato), metileno-bis(4-acetoxibencenosulfonato), metileno-bis(2,4,5-triclorobencenosulfonato), metileno-bis(3-nitrobencenosulfonato) o similar.

45 Entre los derivados de metileno-bis-sulfonato relevantes para la presente invención, un ejemplo específico del derivado de metileno-bis-sulfonato representado por la fórmula general [2] incluye, por ejemplo, metileno-bis(2-naftaleno-sulfonato), metileno-bis(1-naftaleno-sulfonato), metileno-bis(2-(6-metoxi)naftaleno-sulfonato), metileno-bis(2-(4-metoxi)naftaleno-sulfonato) o similar.

50 Además, como ejemplo específico preferido de la fórmula general [1], se incluyen los siguientes compuestos No. 1 a 4, y 7 a 17 o similares, y como ejemplo específico preferido de la fórmula general [2], se incluyen los siguientes compuestos No. 5 y 6:





Entre estos compuestos, se prefieren más los compuestos No. 1, 4 a 8, 14 y 15. El derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención puede ser suficiente para usar al menos uno, y pueden combinarse dos o más clases según sea apropiado.

Como para el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención que va a disolverse en la

disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, en cualquier caso de usarlo solo o como mezcla, la concentración del mismo está en un intervalo del 0,01 al 1% en peso, y preferiblemente del 0,05 al 0,5% en peso, con respecto a la disolución electrolítica no acuosa. Por otro lado, si la concentración del derivado de metilendisulfonato está por debajo del 0,01% en peso, puede producirse el caso en el que el efecto de mejora de las características de carga-descarga o similar, en particular, el efecto de mejora de las características de ciclo resulta insuficiente, mientras que si la concentración está por encima del 1% en peso puede producirse el caso en el que las características de batería disminuyan significativamente, cuando la temperatura de la batería es de 60°C o más en un estado completamente cargado de 4,2 a 4,3 V, así como generarse burbujas provocadas por la generación de gas dentro de la batería a tan alta temperatura.

2. Un disolvente no acuoso

Como disolvente no acuoso que va a usarse en la presente invención, se incluye al menos uno seleccionado de un éster de carbonato cíclico, un éster de carbonato de cadena lineal y un éster de ácido carboxílico cíclico (a continuación en el presente documento puede abreviarse como disolvente no acuoso relevante para la presente invención), y entre éstos, se prefiere el que contiene al menos un éster de carbonato cíclico, o el que contiene al menos un éster de carbonato de cadena lineal y, en particular, se prefiere más el que contiene al menos un éster de carbonato cíclico.

Como éster de carbonato cíclico, se incluyen, por ejemplo, un éster de carbonato cíclico tal como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, y entre éstos, se prefieren carbonato de etileno y carbonato de propileno, y particularmente se prefiere más carbonato de etileno. Estos pueden usarse solos o mezclando dos o más clases según sea apropiado.

Como éster de carbonato de cadena, se incluye, por ejemplo, un carbonato de cadena que tiene de 3 a 9 átomos de carbono, específicamente se incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de diisopropilo, carbonato de n-propilisopropilo, carbonato de di-n-butilo, carbonato de di-terc-butilo, carbonato de n-butilisobutilo, carbonato de n-butil-terc-butilo, carbonato de isobutil-terc-butilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de metil-n-propilo, carbonato de n-butilmetilo, carbonato de isobutilmetilo, carbonato de terc-butilmetilo, carbonato de etil-n-propilo, carbonato de n-butiletilo, carbonato de isobutiletilo, carbonato de terc-butiletilo, carbonato de n-butil-n-propilo, carbonato de isobutil-n-propilo, carbonato de terc-butil-n-propilo, carbonato de n-butilisopropilo, carbonato de isobutilisopropilo, carbonato de terc-butilisopropilo, o similar, y entre éstos se prefieren, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo o similar. Estos pueden usarse solos o mezclando dos o más clases según sea apropiado.

Como éster de ácido carboxílico cíclico, se incluye un compuesto de lactona que tiene de 3 a 9 átomos de carbono, específicamente se incluyen, por ejemplo, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, ϵ -caprolactona, o similar, y entre éstos, se prefieren γ -butirolactona o γ -valerolactona. Estos pueden usarse solos o mezclando dos o más clases según sea apropiado.

El disolvente no acuoso relevante para la presente invención puede usarse solo o puede usarse en combinación de dos o más clases según sea apropiado, y sobre todo se prefiere más usarlo en combinación de dos o más clases de los disolventes no acuosos.

Como combinación preferida en el caso de usar el disolvente no acuoso relevante para la presente invención en combinación de dos o más clases, se incluye una combinación de, por ejemplo, al menos un éster de carbonato cíclico y "otro disolvente no acuoso".

Como "otro disolvente no acuoso" que va a combinarse con al menos un éster de carbonato cíclico, se incluyen, por ejemplo, un éster de carbonato cíclico distinto del éster de carbonato cíclico, un éster de carbonato de cadena lineal, un éster de ácido carboxílico cíclico y otro disolvente no acuoso o similar.

Como "otro disolvente no acuoso", se incluyen, por ejemplo, un éster de cadena lineal que tiene de 3 a 9 átomos de carbono, un éter de cadena lineal que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, benzonitrilo, acetonitrilo, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dioxolano, 4-metildioxolano, N,N-dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, dioxano, sulfolano, dicloroetano, clorobenceno, nitrobenceno, o similar.

Como éster de cadena lineal que tiene de 3 a 9 átomos de carbono, se incluye, el que tiene habitualmente de 3 a 9 átomos de carbono y preferiblemente, de 4 a 5 átomos de carbono, y específicamente se incluyen, por ejemplo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de terc-butilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de n-propilo, propionato de isopropilo, propionato de n-butilo, propionato de isobutilo, propionato de terc-butilo, o similar, y entre éstos, por ejemplo, se prefieren acetato de etilo, propionato de metilo, propionato de etilo, o similar.

Como éter de cadena lineal, se incluye el que tiene habitualmente de 3 a 6 átomos de carbono y preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, específicamente se incluyen, por ejemplo, dimetoximetano, dimetoxietano, dietoximetano,

dietoxietano, etoximetoximetano, etoximetoxietano, o similar, y entre éstos, se prefiere dimetoxietano o dietoxietano.

Como combinación preferida del disolvente no acuoso relevante para la presente invención, se incluyen dos clases de disolventes mixtos no acuosos, tales como, por ejemplo, una combinación de un éster de carbonato cíclico y un éster de carbonato de cadena lineal, una combinación de un éster de carbonato cíclico y un éster de ácido carboxílico cíclico; tres clases de disolventes mixtos no acuosos, tales como, por ejemplo, una combinación de un éster de carbonato cíclico, un éster de carbonato de cadena lineal y un éster cíclico, o similar. Entre éstas, se prefiere la combinación de un éster de carbonato cíclico y un éster de carbonato de cadena lineal debido a que potencia las características de ciclo a baja temperatura, y se prefiere una combinación de un éster de carbonato cíclico y un éster de ácido carboxílico cíclico debido a que potencia las características de descarga a baja temperatura. Entre éstas, se prefiere más la combinación de un éster de carbonato cíclico y un éster de carbonato de cadena lineal.

Como para cada contenido de un éster de carbonato cíclico y un éster de carbonato de cadena lineal, que es una combinación preferida del disolvente no acuoso, el éster de carbonato cíclico:el éster de carbonato de cadena lineal (razón en volumen) es habitualmente de 10:90 a 40:60, preferiblemente de 15:85 a 35:65, y más preferiblemente de 20:80 a 30:70.

Como para cada contenido de un éster de carbonato cíclico y un éster de ácido carboxílico cíclico, que es una combinación preferida del disolvente no acuoso, el éster de carbonato cíclico:el éster de ácido carboxílico cíclico (razón en volumen) es habitualmente de 10:90 a 40:60, preferiblemente de 20:80 a 35:65, y más preferiblemente de 25:85 a 30:70.

Aún más, como para cada contenido de un éster de carbonato cíclico, un éster de carbonato de cadena lineal y un éster de ácido carboxílico cíclico, que es una combinación preferida del disolvente no acuoso, el éster de carbonato cíclico:el éster de carbonato de cadena lineal:el éster de ácido carboxílico cíclico (razón en volumen) es habitualmente de 10:89:1 a 40:55:5, y preferiblemente de 15:84:1 a 35:62:3.

El disolvente no acuoso relevante para la presente invención puede incluir además otro disolvente no acuoso, y en ese caso, se prefiere que el contenido de al menos uno seleccionado del éster de carbonato cíclico, el éster de carbonato de cadena lineal y el éster de ácido carboxílico cíclico, en los disolventes no acuosos totales, sea habitualmente del 80% en volumen o más. Además, el contenido del éster de carbonato cíclico en el disolvente no acuoso relevante para la presente invención, contenido en los disolventes no acuosos totales, es habitualmente del 10% en volumen o más, preferiblemente del 15% en volumen o más y más preferiblemente del 20% en volumen o más, como límite inferior; y habitualmente del 60% en volumen o menos, preferiblemente del 50% en volumen o menos y más preferiblemente del 40% en volumen o menos, como límite superior; con respecto a los disolventes no acuosos totales.

Por ejemplo, a continuación se muestra un ejemplo preferido de cada contenido, en el caso en el que se combinan el disolvente no acuoso relevante para la presente invención (en este caso, se toma como ejemplo una combinación del éster de carbonato cíclico y el éster de carbonato de cadena lineal) y un éster de cadena lineal, como el otro disolvente no acuoso. Es decir, el éster de carbonato cíclico:el éster de carbonato de cadena lineal:el de éster de cadena lineal (razón en volumen) es habitualmente de 10:89:1 a 40:55:5, y preferiblemente de 15:84:1 a 35:62:3.

Además, en el caso de usar el que contiene al menos un éster de carbonato cíclico, como disolvente no acuoso relevante para la presente invención, la razón en peso del derivado de metilénbis-sulfonato relevante para la presente invención, con respecto al éster de carbonato cíclico (razón del derivado de metilénbis-sulfonato/el éster de carbonato cíclico) está en un intervalo habitualmente de 0,0005 a 0,07, y preferiblemente de 0,001 a 0,05. La razón por encima de este límite superior puede promover una reacción secundaria, y por tanto se requiere precaución.

3. Una sal de electrolito (una sal de litio)

Como sal de electrolito que va a usarse en la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, se usa una sal de litio (a continuación en el presente documento puede abreviarse como sal de electrolito relevante para la presente invención), y no está limitada especialmente, siempre que sea la que puede usarse disolviéndose en el disolvente no acuoso relevante para la presente invención, como electrolito, y un ejemplo específico incluye, por ejemplo, una sal de litio inorgánica, una sal de litio orgánica, otra sal de litio, o similar.

Como sal de litio inorgánica, se incluyen, por ejemplo, una sal de fluoruro inorgánica tal como LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , por ejemplo, una sal de ácido perhalogenado tal como LiClO_4 , LiBrO_4 , LiIO_4 , y entre éstos, se prefiere el fluoruro inorgánico, y particularmente, se prefieren más LiPF_6 , LiBF_4 .

Como sal de litio orgánica, se incluyen, una sal de ácido sulfónico orgánica tal como, por ejemplo, LiCF_3SO_3 ; una sal de litio orgánica que contiene flúor con sustitución de grupo perfluoroalquilo, tal como sal de imida de ácido perfluoroalquil-sulfónico tal como, por ejemplo, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$; una sal de metanuro de ácido perfluoroalquilsulfónico tal como, por ejemplo, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$;

una sal de fluorofosfato con sustitución de grupo perfluoroalquilo tal como, por ejemplo, $\text{LiPF}(\text{CF}_3)_5$, $\text{LiPF}_2(\text{CF}_3)_4$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_4$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_5$, $\text{LiPF}_2(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$, $\text{LiPF}_3(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{LiPF}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_5$, $\text{LiPF}_2(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_4$, $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$; un fluoroborato con sustitución de grupo perfluoroalquilo tal como, por ejemplo, $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$, $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$, $\text{LiBF}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$, $\text{LiB}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$, $\text{LiBF}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{LiBF}_2(\text{n-C}_3\text{F}_7)_2$, $\text{LiBF}_3(\text{n-C}_3\text{F}_7)$, $\text{LiB}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_4$, $\text{LiBF}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{LiBF}_2(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_2$, $\text{LiBF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$; y entre éstos, se prefieren la sal de ácido sulfónico orgánica, la sal de imida de ácido perfluoroalquil-sulfónico, y particularmente, se prefieren más LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$.

Como otra sal de litio, se incluyen, por ejemplo, una sal de litio que contiene cadena de cicloalquileo tal como, por ejemplo, $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$; una sal de litio que contiene anión de complejo de oxalato tal como, por ejemplo, borato de bis[oxalato-O,O']litio, borato de difluoro[oxalato-O,O']litio, y entre éstos, se prefieren $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, borato de bis[oxalato-O,O']litio, borato de difluoro[oxalato-O,O']litio.

Entre las sales de electrolitos relevantes para la presente invención, como sal de electrolito particularmente preferida, se incluyen, por ejemplo, LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, borato de bis[oxalato-O,O']litio, borato de difluoro[oxalato-O,O']litio, o similar, y las sales de electrolitos más preferidas incluyen LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, borato de bis[oxalato-O,O']litio. Estas sales de electrolitos pueden usarse solas o pueden usarse en combinación de dos o más clases según sea apropiado.

Como combinación adecuada de estas sales de electrolitos, se incluye una combinación de al menos una seleccionada de, por ejemplo, LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, borato de bis[oxalato-O,O']litio, o borato de difluoro[oxalato-O,O']litio, y LiPF_6 , y entre éstas, se prefiere más 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 borato de bis[oxalato-O,O']litio, o similar.

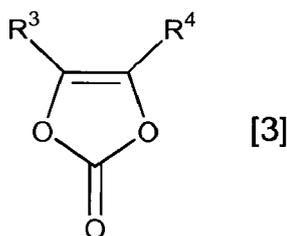
En el caso de uso mezclando LiPF_6 y al menos uno seleccionado de LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, borato de bis[oxalato-O,O']litio o borato de difluoro[oxalato-O,O']litio, como sales de electrolitos, la razón de mezclado (razón molar) está en un intervalo habitualmente de 70:30 a 99:1, y preferiblemente de 80:20 a 98:2. El uso de sales de electrolitos combinadas a tal razón proporciona un efecto de potenciación adicional de diversas características de batería. Por otro lado, el caso en el que la razón de LiPF_6 es menor de 70:30 puede disminuir las características de ciclo a baja temperatura.

Además, en el caso de uso mezclando dos o más clases de electrolitos, la concentración molar de las sales de litio totales de un soluto en la disolución electrolítica no acuosa es habitualmente de 0,5 a 3 mol/l, preferiblemente de 0,7 a 2,5 mol/l, y más preferiblemente de 0,7 a 1,5 mol/l. Una concentración demasiado baja de las sales de litio totales puede provocar el caso en el que la conductividad iónica de la disolución electrolítica no acuosa resulta insuficiente. Por otro lado, una concentración demasiado alta de las sales de litio puede disminuir la conductividad iónica debido al aumento de la viscosidad, así como provocar una deposición fácil a baja temperatura.

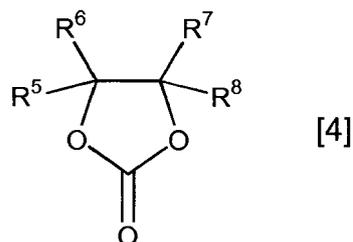
4. Un agente de formación de película de electrodo negativo

La disolución electrolítica no acuosa de la presente invención puede contener además un agente de formación de película de electrodo negativo. El agente de formación de película de electrodo negativo forma un recubrimiento sobre una superficie del electrodo negativo, haciendo que esté contenido en la disolución electrolítica no acuosa, y por tanto suprime, por ejemplo, una reacción secundaria tal como descomposición del disolvente no acuosa en la disolución electrolítica, y permite lograr una disminución de la capacidad irreversible inicial.

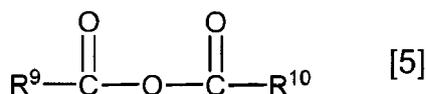
Como agente de formación de película de electrodo negativo, se incluye al menos uno seleccionado del grupo que se compone de, por ejemplo, un derivado de carbonato de vinileno representado por la siguiente fórmula general [3], un éster de carbonato cíclico representado por la siguiente fórmula general [4], un compuesto representado por la siguiente fórmula general [5], un compuesto representado por la siguiente fórmula general [6] (a continuación en el presente documento puede abreviarse como agente de formación de película de electrodo negativo relevante para la presente invención). Éstos pueden usarse solos o pueden usarse en combinación de dos o más clases según sea apropiado:



(en la que R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono);

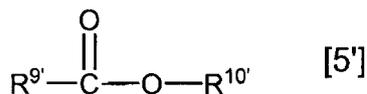


5 (en la que R⁵ a R⁸ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alqueniilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono);



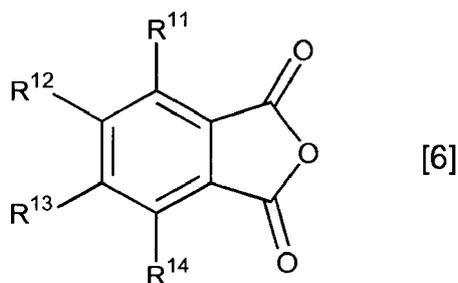
10 (en la que R⁹ y R¹⁰ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alqueniilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y uno cualquiera de R⁹ y R¹⁰ representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Además, R⁹ y R¹⁰ junto con un átomo de carbono, al que se unen, pueden formar un anhídrido de ácido alifático cíclico);

15



20 (en la que R^{9'} representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alqueniilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y R^{10'} representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alqueniilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y uno cualquiera de R^{9'} y R^{10'} representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono);

25



30 (en la que R¹¹ a R¹⁴ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alqueniilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, al menos uno de R¹¹ a R¹⁴ representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono).

35 Como átomo de halógeno representado por R³ a R¹⁴ en las fórmulas generales [3] a [6], se incluyen, por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, o similar.

40 El grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, representado por R³ a R¹⁴, puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo sec-pentilo, un grupo terc-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo 1-metilpentilo, un grupo n-hexilo, un grupo isohexilo, un grupo sec-hexilo, un grupo terc-hexilo, un grupo neohexilo, un grupo n-heptilo, un grupo isoheptilo, un grupo sec-heptilo, un grupo terc-heptilo, un grupo neoheptilo, un grupo n-octilo, un grupo isooctilo, un grupo sec-octilo, un grupo terc-octilo, un grupo neooctilo, un grupo n-nonilo, un grupo

isononilo, un grupo sec-nonilo, un grupo terc-nonilo, un grupo neononilo, un grupo n-decilo, un grupo isodecilo, un grupo sec-decilo, un grupo terc-decilo, un grupo neodecilo, un grupo n-undecilo, un grupo isoundecilo, un grupo sec-undecilo, un grupo terc-undecilo, un grupo neoundecilo, un grupo n-dodecilo, un grupo isododecilo, un grupo sec-dodecilo, un grupo terc-dodecilo, un grupo neododecilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo
5 ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, o similar.

Como grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, representado por R^3 a R^{14} , se incluye uno en el que una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno de un grupo alquilo, que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, está sustituida por un átomo de halógeno (por
10 ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo o similar), y específicamente se incluyen, por ejemplo, un grupo fluorometilo, un grupo clorometilo, un grupo bromometilo, un grupo yodometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo triclorometilo, un grupo tribromometilo, un grupo 2-fluoroetilo, un grupo 2-cloroetilo, un grupo 2-bromoetilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo pentacloroetilo, un grupo pentabromoetilo, un grupo pentayodoetilo, un grupo 3-fluoropropilo, un grupo 3-cloropropilo, un grupo 3-bromopropilo, un grupo 3-trifluoropropilo, un grupo 3-tricloropropilo, un grupo 3-tribromopropilo, un di(trifluorometil)metilo, un grupo di(triclorometil)metilo, un grupo di(tribromometil)metilo, un grupo heptafluoropropilo, un grupo heptacloropropilo, un grupo 4-fluorobutilo, un grupo 4-clorobutilo, un grupo 4-bromobutilo, un grupo nonafluorobutilo, un grupo nonaclorobutilo, un grupo nonabromobutilo, un grupo 5-fluoropentilo, un grupo 5-cloropentilo, un grupo 5-bromopentilo, un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentilo ($-(CH_2)(CF_2)_4H$), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octacloropentilo ($-(CH_2)(CCl_2)_4H$), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octabromopentilo ($-(CH_2)(CBr_2)_4H$), un grupo perfluoropentilo, un grupo percloropentilo, un grupo perbromopentilo, un grupo 6-fluorohexilo, un grupo 6-clorohexilo, un grupo 6-bromohexilo, un grupo perfluorohexilo, un grupo perclorohexilo, un grupo perbromohexilo, un grupo perfluoroheptilo, un grupo percloroheptilo, un grupo perbromoheptilo, un grupo perfluorooctilo, un grupo perclorooctilo, un grupo perbromoocilo, un grupo perfluorononilo, un grupo perclorononilo, un grupo perbromononilo, un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecilo ($-(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$), un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecaclorodecilo ($-(CH_2)_2(CCl_2)_7CCl_3$), un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecabromodecilo ($-(CH_2)_2(CBr_2)_7CBr_3$), un grupo perfluorodecilo, un grupo perclorodecilo, un grupo perbromodecilo, un grupo perfluoroundecilo, un grupo percloroundecilo, un grupo perbromoundecilo, un grupo perfluorododecilo, un grupo perclorododecilo, un grupo perbromododecilo o similar.

En las fórmulas generales [4] a [6], el grupo alqueno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, representado por R^5 a R^{14} , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 2 a 12 y preferiblemente de 2 a 6, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo 1-propenilo, un grupo isopropenilo, un grupo 1-butenilo, un grupo 2-butenilo, un grupo 3-butenilo, un grupo 2-metilalilo, un grupo 1-pentenilo, un grupo 2-pentenilo, un grupo 3-pentenilo, un grupo 4-pentenilo, un grupo 2-metil-2-butenilo, un grupo 1-hexenilo, un grupo 2-hexenilo, un grupo 3-hexenilo, un grupo 4-hexenilo, un grupo 2-metil-2-pentenilo, un grupo 1-heptenilo, un grupo 2-heptenilo, un grupo 3-heptenilo, un grupo 4-heptenilo, un grupo 5-heptenilo, un grupo 6-heptenilo, un grupo 1-dodecenilo, un grupo 2-dodecenilo, un grupo 3-dodecenilo, un grupo 4-dodecenilo, un grupo 5-dodecenilo, un grupo 6-dodecenilo, un grupo 7-dodecenilo, un grupo 8-dodecenilo, un grupo 9-dodecenilo, un grupo 10-dodecenilo, un grupo 11-dodecenilo, un grupo 1-ciclobutenilo, un grupo 1-ciclopentenilo, un grupo 1-ciclohexenilo o similar.

En la fórmula general [5], un anhídrido de ácido alifático cíclico, que está formado por R^9 y R^{10} junto con un átomo de carbono, al que se unen, puede ser aquél en el que todos los átomos de hidrógeno en el anhídrido de ácido están sustituidos por un átomo de flúor, incluye un anhídrido de ácido alifático cíclico, que tiene átomos de carbono habitualmente de 3 a 8, y preferiblemente de 3 a 5, que no está sustituido con un átomo de flúor, un anhídrido de ácido, que tiene átomos de carbono habitualmente de 3 a 8, y preferiblemente de 3 a 5, sustituido con un átomo de flúor o similar. El anhídrido de ácido alifático cíclico, que no está sustituido con un átomo de flúor, incluye específicamente, por ejemplo, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido glutacónico, anhídrido itacónico, o similar, y entre éstos, se prefieren anhídrido succínico, anhídrido glutárico. El anhídrido de ácido alifático cíclico, sustituido con un átomo de flúor, incluye, por ejemplo, anhídrido difluoromaleico, anhídrido tetrafluorosuccínico, anhídrido tetrafluorocitracónico, anhídrido tetrafluoroglutacónico, anhídrido tetrafluoroitacónico, anhídrido hexafluoroglutárico, o similar, y entre éstos, se prefieren anhídrido tetrafluorosuccínico, anhídrido hexafluoroglutárico.

Como ejemplo específico de un derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [3], incluido como agente de formación de película de electrodo negativo, se incluyen, por ejemplo, carbonato de vinileno, carbonato de fluorovinileno, carbonato de metilvinileno, carbonato de fluorometilvinileno, carbonato de etilvinileno, carbonato de propilvinileno, carbonato de butilvinileno, carbonato de dipropilvinileno, carbonato de 4,5-dimetilvinileno, carbonato de 4,5-dietilvinileno, carbonato de trifluorometilvinileno, o similar, y entre éstos, se prefiere carbonato de vinileno.

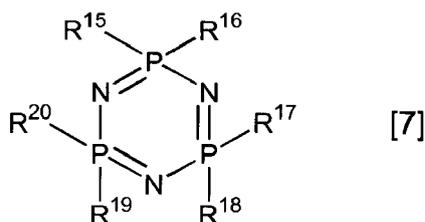
Como ejemplo específico de éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [4], se incluyen, por ejemplo, carbonato de fluoroetileno, carbonato de difluoroetileno, carbonato de fluoropropileno, carbonato de difluoropropileno, carbonato de monofluorometiltileno, carbonato de difluorometiltileno, carbonato de trifluorometiltileno, carbonato de cloroetileno, carbonato de dicloroetileno, carbonato de cloropropileno, carbonato de dicloropropileno, o similar, y entre éstos, se prefieren carbonato de fluoroetileno, carbonato de difluoroetileno.

- 5 Como ejemplo específico del compuesto representado por la fórmula general [5], se prefieren un anhídrido carboxílico fluorado tal como, por ejemplo, anhídrido trifluoroacético, anhídrido pentafluoropropiónico, anhídrido heptafluoro-n-butírico; un anhídrido alifático cíclico, sustituido con un átomo de flúor, tal como, por ejemplo, anhídrido difluoromaleico, anhídrido tetrafluorosuccínico, anhídrido tetrafluorocitracónico, anhídrido tetrafluoroglutaónico, anhídrido tetrafluoroitaónico, anhídrido hexafluoroglutarico; un anhídrido alifático cíclico tal como, por ejemplo, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido glutacónico, anhídrido itacónico.
- 10 Como ejemplo específico del compuesto representado por la fórmula general [5'], se prefieren un éster metílico de ácido carboxílico fluorado tal como, por ejemplo, trifluoroacetato de metilo, pentafluoropropionato de metilo, heptafluoro-n-burirato de metilo, nonafluorovalerato de metilo; un éster etílico de ácido carboxílico fluorado tal como, por ejemplo, trifluoroacetato de etilo, pentafluoropropionato de etilo, heptafluoro-n-burirato de etilo, nonafluorovalerato de etilo.
- 15 Como ejemplo específico del compuesto representado por la fórmula general [6], se prefieren por ejemplo, anhídrido ftálico, anhídrido 3-fluoroftálico, anhídrido 4-fluoroftálico, anhídrido tetrafluoroftálico o similar.
- 20 Como agente de formación de película de electrodo negativo, puede usarse al menos uno seleccionado de los compuestos representados por las fórmulas generales [3] a [6] anteriores, y pueden usarse dos o más clases en combinación según sea apropiado. Como agente de formación de película de electrodo negativo, como combinación preferida, en el caso en el que se usan dos o más clases seleccionadas de las fórmulas generales [3] a [6] anteriores, se incluyen, por ejemplo, una combinación del derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [3] y el compuesto representado por la fórmula general [5] anterior; una combinación del éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [4] y el compuesto representado por la fórmula general [5]; una combinación del derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [3], el éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [4] y el compuesto representado por la fórmula general [5], o similar.
- 25 Como ejemplos específicos preferidos de una combinación del derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [3] y el compuesto representado por la fórmula general [5], se incluyen, por ejemplo, una combinación de carbonato de vinileno y anhídrido trifluoroacético, una combinación de carbonato de vinileno y anhídrido hexafluoroglutarico o similar.
- 30 Como ejemplos específicos preferidos de una combinación del éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [4] y el compuesto representado por la fórmula general [5], se incluyen, por ejemplo, una combinación de carbonato de fluoroetileno y anhídrido tetrafluorosuccínico, una combinación de carbonato de difluoroetileno y anhídrido hexafluoroglutarico o similar.
- 35 Como ejemplos específicos preferidos de una combinación del derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [3], el éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [4] y el compuesto representado por la fórmula general [5], se incluye, por ejemplo, una combinación de carbonato de vinileno, carbonato de fluoroetileno y anhídrido tetrafluorosuccínico o similar.
- 40 Como ejemplos específicos preferidos de una combinación del derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [3], el éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [4] y el compuesto representado por la fórmula general [6], se incluyen, por ejemplo, una combinación de carbonato de vinileno, carbonato de fluoroetileno y anhídrido tetrafluoroftálico o similar.
- 45 El contenido del agente de formación de película de electrodo negativo que va a disolverse en la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención está, en cualquiera de los casos de uso solo o en una mezcla, en un intervalo del 0,1 al 15% en peso, con respecto a la disolución electrolítica no acuosa.
- 50 Además, en el caso de usar el derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [3] como agente de formación de película de electrodo negativo, el contenido del carbonato de vinileno está en un intervalo habitualmente del 0,1 al 5% en peso, y preferiblemente del 0,1 al 3% en peso, con respecto a la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención.
- 55 En el caso de usar el éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [4] como agente de formación de película de electrodo negativo, el contenido del éster de carbonato cíclico está en un intervalo habitualmente del 0,1 al 15% en peso, y preferiblemente del 0,5 al 15% en peso, con respecto a la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención.
- 60 En el caso de usar el compuesto representado por la fórmula general [5] o el compuesto representado por la fórmula general [6], el contenido del compuesto está en un intervalo habitualmente del 0,1 al 2% en peso, y preferiblemente del 0,1 al 1% en peso, con respecto a la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención.
- 65

5. Un inhibidor de burbujas

La disolución electrolítica no acuosa de la presente invención puede contener además un inhibidor de burbujas. El inhibidor de burbujas, al estar contenido en la disolución electrolítica no acuosa, permite suprimir la generación de gas en almacenamiento a alta temperatura de 60°C o más en a un estado completamente cargado de, por ejemplo, 4,2 a 4,3 V, así como también permite mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura.

Como inhibidor de burbujas, se incluye, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, ϵ -caprolactona, y un derivado de fosfaceno cíclico representado por la siguiente fórmula general [7] (a continuación en el presente documento, puede abreviarse como inhibidor de burbujas relevante para la presente invención). Puede usarse solo o pueden usarse dos o más clases en combinación, según sea apropiado.



(en la que R^{15} a R^{20} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo haloalcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, que pueden contener un átomo de halógeno).

Como átomo de halógeno representado por R^{15} a R^{20} en la fórmula general [7], se incluyen, por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, o similar, y entre éstos, se prefiere un átomo de flúor.

El grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, representado por R^{15} a R^{20} , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo sec-pentilo, un grupo terc-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo 1-metilpentilo, un grupo n-hexilo, un grupo isohexilo, un grupo sec-hexilo, un grupo terc-hexilo, un grupo neohexilo, un grupo n-heptilo, un grupo isoheptilo, un grupo sec-heptilo, un grupo terc-heptilo, un grupo neoheptilo, un grupo n-octilo, un grupo isooctilo, un grupo sec-octilo, un grupo terc-octilo, un grupo neooctilo, un grupo n-nonilo, un grupo isononilo, un grupo sec-nonilo, un grupo terc-nonilo, un grupo neononilo, un grupo n-decilo, un grupo isodecilo, un grupo sec-decilo, un grupo terc-decilo, un grupo neodecilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, o similar.

Como grupo haloalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, representado por R^{15} a R^{20} , se incluye uno en el que una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno de un grupo alquilo, que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 4, está sustituida por un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo o similar), y específicamente se incluyen, por ejemplo, un grupo fluorometilo, un grupo clorometilo, un grupo bromometilo, un grupo yodometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo triclorometilo, un grupo tribromometilo, un grupo 2-fluoroetilo, un grupo 2-cloroetilo, un grupo 2-bromoetilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo pentacloroetilo, un grupo pentabromoetilo, un grupo pentayodoetilo, un grupo 3-fluoropropilo, un grupo 3-cloropropilo, un grupo 3-bromopropilo, un grupo 3-yodopropilo, un grupo trifluoropropilo, un grupo tricloropropilo, un grupo tribromopropilo, un grupo di(trifluorometil)metilo, un grupo di(triclorometil)metilo, un grupo di(tribromometil)metilo, un grupo heptafluoropropilo, un grupo heptacloropropilo, un grupo 4-fluorobutilo, un grupo 4-clorobutilo, un grupo 4-bromobutilo, un grupo nonafluorobutilo, un grupo nonaclorobutilo, un grupo nonabromobutilo, un grupo 5-fluoropentilo, un grupo 5-cloropentilo, un grupo 5-bromopentilo, un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentilo ($-(CH_2)(CF_2)_4H$), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octacloropentilo ($-(CH_2)(CCl_2)_4H$), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octabromopentilo ($-(CH_2)(CBr_2)_4H$), un grupo perfluoropentilo, un grupo percloropentilo, un grupo perbromopentilo, un grupo 6-fluorohexilo, un grupo 6-clorohexilo, un grupo 6-bromohexilo, un grupo perfluorohexilo, un grupo perclorohexilo, un grupo perbromohexilo, un grupo perfluoroheptilo, un grupo percloroheptilo, un grupo perbromoheptilo, un grupo perfluorooctilo, un grupo perclorooctilo, un grupo perbromooctilo, un grupo perfluorononilo, un grupo perclorononilo, un grupo perbromononilo, un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluorodecilo ($-(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$), un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptaclorodecilo ($-(CH_2)_2(CCl_2)_7CCl_3$), un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecabromodecilo ($-(CH_2)_2(CBr_2)_7CBr_3$), un grupo perfluorodecilo, un grupo perclorodecilo, un grupo perbromodecilo, o similar.

El grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, representado por R¹⁵ a R²⁰, puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo n-propoxilo, un grupo isopropoxilo, un grupo n-butoxilo, un grupo isobutoxilo, un grupo sec-butoxilo, un grupo terc-butoxilo, un grupo n-pentiloxilo, un grupo isopentiloxilo, un grupo sec-pentiloxilo, un grupo terc-pentiloxilo, un grupo neopentiloxilo, un grupo n-hexiloxilo, un grupo isohexiloxilo, un grupo sec-hexiloxilo, un grupo terc-hexiloxilo, un grupo neohexiloxilo, un grupo n-heptiloxilo, un grupo isoheptiloxilo, un grupo sec-heptiloxilo, un grupo terc-heptiloxilo, un grupo neoheptiloxilo, un grupo n-octiloxilo, un grupo isooctiloxilo, un grupo sec-octiloxilo, un grupo terc-octiloxilo, un grupo neooctiloxilo, un grupo n-noniloxilo, un grupo isononiloxilo, un grupo sec-noniloxilo, un grupo terc-noniloxilo, un grupo neononiloxilo, un grupo n-deciloxilo, un grupo isodeciloxilo, un grupo sec-deciloxilo, un grupo terc-deciloxilo, un grupo neodeciloxilo, un grupo ciclopropoxilo, un grupo ciclobutoxilo, un grupo ciclopentiloxilo, un grupo ciclohexiloxilo, un grupo cicloheptiloxilo, un grupo ciclooctiloxilo, un grupo ciclonoiloxilo, un grupo ciclodeciloxilo, o similar.

Como grupo haloalcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, representado por R¹⁵ a R²⁰, se incluye uno en el que una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno de un grupo alcoxilo, que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, está sustituida por un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo o similar), y específicamente se incluyen, por ejemplo, un grupo fluorometoxilo, un grupo clorometoxilo, un grupo bromometoxilo, un grupo yodometoxilo, un grupo trifluorometoxilo, un grupo triclorometoxilo, un grupo tribromometoxilo, un grupo 2-fluoroetoxilo, un grupo 2-cloroetoxilo, un grupo 2-bromoetoxilo, un grupo pentafluoroetoxilo, un grupo pentacloroetoxilo, un grupo pentabromoetoxilo, un grupo pentayodoetoxilo, un grupo 3-fluoropropoxilo, un grupo 3-cloropropoxilo, un grupo 3-bromopropoxilo, un grupo trifluoropropoxilo, un grupo tricloropropoxilo, un grupo tribromopropoxilo, un grupo di(trifluorometil)metoxilo, un grupo di(triclorometil)metoxilo, un grupo di(tribromometil)metoxilo, un grupo heptafluoropropoxilo, un grupo heptacloropropoxilo, un grupo 4-fluorobutoxilo, un grupo 4-clorobutoxilo, un grupo 4-bromobutoxilo, un grupo nonafluorobutoxilo, un grupo nonaclorobutoxilo, un grupo nonabromobutoxilo, un grupo 5-fluoropentiloxilo, un grupo 5-cloropentiloxilo, un grupo 5-bromopentiloxilo, un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentiloxilo (-CH₂(CF₂)₄H), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octacloropentiloxilo (-CH₂(CCl₂)₄H), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octabromopentiloxilo (-CH₂(CBr₂)₄H), un grupo perfluoropentiloxilo, un grupo percloropentiloxilo, un grupo perbromopentiloxilo, un grupo 6-fluoro-hexiloxilo, un grupo 6-clorohexiloxilo, un grupo 6-bromohexiloxilo, un grupo perfluorohexiloxilo, un grupo perclorohexiloxilo, un grupo perbromohexiloxilo, un grupo perfluoroheptiloxilo, un grupo percloroheptiloxilo, un grupo perbromoheptiloxilo, un grupo perfluoroctiloxilo, un grupo percloroctiloxilo, un grupo perbromoctiloxilo, un grupo perfluorononiloxilo, un grupo perclorononiloxilo, un grupo perbromononiloxilo, un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodeciloxilo (-CH₂)₂(CF₂)₇CF₃, un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecaclorodeciloxilo (-CH₂)₂(CCl₂)₇CCl₃, un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecabromodeciloxilo (-CH₂)₂(CBr₂)₇CBr₃, un grupo perfluorodeciloxilo, un grupo perclorodeciloxilo, un grupo perbromodeciloxilo, o similar.

Como grupo arilo del grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, que puede contener un átomo de halógeno, representado por R¹⁵ a R²⁰, se prefiere el que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, se incluyen, por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo naftilo o similar.

Como grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, que contiene un átomo de halógeno, se incluye uno en el que una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno en el grupo arilo está sustituida por un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo o similar), y específicamente se incluyen, por ejemplo, un grupo fluorofenilo, un grupo difluorofenilo, un grupo trifluorofenilo, un grupo perfluorofenilo, un grupo clorofenilo, un grupo diclorofenilo, un grupo triclorofenilo, un grupo perclorofenilo, un grupo bromofenilo, un grupo dibromofenilo, un grupo tribromofenilo, un grupo perbromofenilo, un grupo yodofenilo, un grupo diyodofenilo, un grupo triyodofenilo, un grupo peryodofenilo, un grupo fluoronaftilo, un grupo perfluoronaftilo, un grupo cloronaftilo, un grupo percloronaftilo, un grupo bromonaftilo, un grupo perbromonaftilo, un grupo yodonaftilo, un grupo peryodonaftilo o similar.

Como ejemplo específico del derivado de fosfaceno cíclico representado por la fórmula general [7], incluido como inhibidor de burbujas, se incluyen ciclofosfacenos sustituidos con alcoxilo tales como, por ejemplo, hexametoxitriciclofosfaceno, hexaetoxitriciclofosfaceno, hexapropoxitriciclofosfaceno; ciclofosfacenos sustituidos con halógeno tales como, por ejemplo, hexaclorociclotrifosfaceno, hexafluorociclotrifosfaceno, hexabromociclotrifosfaceno; ciclofosfacenos sustituidos con alcoxilo y halógeno tales como, por ejemplo, etoxipentafluorociclotrifosfaceno, dietoxitetrafluorociclotrifosfaceno, fenoxipentafluorociclotrifosfaceno, metoxipentafluorociclotrifosfaceno, propoxipentafluorociclotrifosfaceno, butoxipentafluorociclotrifosfaceno, y entre éstos, se prefieren los ciclofosfacenos sustituidos con halógeno, los ciclofosfacenos sustituidos con alcoxilo y halógeno, y particularmente se prefieren más, por ejemplo, hexafluorociclotrifosfaceno, etoxipentafluorociclotrifosfaceno, fenoxipentafluorociclotrifosfaceno.

Entre el inhibidor de burbujas relevante para la presente invención, se prefieren más γ -butirolactona, γ -valerolactona, hexafluorociclotrifosfaceno, etoxipentafluorociclotrifosfaceno, fenoxipentafluorociclotrifosfaceno.

Como inhibidor de burbujas, puede usarse al menos uno de γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, ϵ -caprolactona y el derivado de fosfaceno cíclico representado por la fórmula general [7] anterior, y en el uso de dos o más clases, como combinación preferida de los mismos, se incluyen, por ejemplo, una combinación de γ -butirolactona y hexafluorociclotrifosfaceno; una combinación de γ -butirolactona, γ -valerolactona y hexafluorociclotrifosfaceno; una combinación de γ -butirolactona, hexafluorociclotrifosfaceno y etoxipentafluorociclotrifosfaceno; una combinación de γ -butirolactona, etoxipentafluorociclotrifosfaceno y fenoxipentafluorociclotrifosfaceno; o similar, y entre éstas se prefieren más la combinación de γ -butirolactona y hexafluorociclotrifosfaceno; la combinación de γ -butirolactona, hexafluorociclotrifosfaceno y etoxipentafluorociclotrifosfaceno; la combinación de γ -butirolactona, etoxipentafluorociclotrifosfaceno y fenoxipentafluorociclotrifosfaceno.

La concentración del inhibidor de burbujas que va a disolverse en la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención está, en cualquier caso de uso del mismo solo o en una mezcla, en un intervalo habitualmente del 0,1 al 3% en peso, y preferiblemente del 0,2 al 2% en peso, con respecto a la disolución electrolítica no acuosa. La concentración por debajo del 0,1% en peso puede dar lugar a un caso que provoca el problema de que el efecto de mejora de la supresión de la generación de gas en almacenamiento a alta temperatura de 60°C o más, por ejemplo, en un estado completamente cargado de 4,2 a 4,3 V, el efecto de mejora de las características de almacenamiento a alta temperatura o similar no son suficientes y, en particular, el efecto de mejora de la supresión de la generación de gas no es suficiente.

El caso en el que el agente de formación de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas relevantes para la presente invención están contenidos en la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención incluye, por ejemplo, el caso en el que sólo el agente de formación de película de electrodo negativo está contenido solo; el caso en el que sólo el inhibidor de burbujas está contenido solo; y el caso en el que el agente de formación de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas están contenidos juntos; y entre éstos, se prefiere el caso en el que el agente de formación de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas están contenidos juntos.

6. La disolución electrolítica no acuosa de la presente invención

Como combinación preferida de la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, se incluyen, por ejemplo, los siguientes componentes (I) a (IV).

[Una disolución electrolítica no acuosa (I)]

La disolución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención, (2) el disolvente no acuoso y (3) la sal de litio (la sal de electrolito).

[Una disolución electrolítica no acuosa (II)]

La disolución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención, (2) el disolvente no acuoso que comprende al menos el éster de carbonato cíclico, (3) la sal de litio (la sal de electrolito) y (4) el agente de formación de película de electrodo negativo.

[Una disolución electrolítica no acuosa (III)]

La disolución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención, (2) el disolvente no acuoso que comprende al menos el éster de carbonato cíclico, (3) la sal de litio (la sal de electrolito) y (4) el inhibidor de burbujas.

[Una disolución electrolítica no acuosa (IV)]

La disolución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención, (2) el disolvente no acuoso que comprende al menos el éster de carbonato cíclico, (3) la sal de litio (la sal de electrolito), (4) el agente de formación de película de electrodo negativo y (5) el inhibidor de burbujas.

La disolución electrolítica no acuosa (I) de la presente invención presenta un efecto de mejora de las características de carga-descarga o similar, en particular, un efecto de mejora de las características de ciclo o un efecto de mejora de las características de almacenamiento a alta temperatura. La disolución electrolítica no acuosa (II) de la presente invención presenta un efecto de mejora de características de carga-descarga o similar, en particular, una disminución de la capacidad irreversible inicial, o un efecto de mejora de las características de ciclo, o un efecto de mejora de las características de almacenamiento a alta temperatura. La disolución electrolítica no acuosa (III) de la presente invención presenta un efecto de mejora de las características de ciclo, o una mejora de las características de almacenamiento a alta temperatura, así como un efecto de supresión de la generación de gas en almacenamiento a alta temperatura de 60°C o más, en un estado completamente cargado de 4,2 a 4,3 V y supresión de burbujas de las batería. La disolución electrolítica no acuosa (IV) de la presente invención presenta un efecto de

mejora de características de carga-descarga o similar, en particular, una disminución de la capacidad irreversible inicial o un efecto de mejora de las características de ciclo, una mejora de las características de almacenamiento a alta temperatura, así como un efecto de supresión de la generación de gas en almacenamiento a alta temperatura de 60°C o más, en un estado completamente cargado de 4,2 a 4,3 V y supresión de burbujas de la batería.

A la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención se le pueden añadir aquellos compuestos añadidos habitualmente a una disolución electrolítica habitual según sea apropiado, siempre que no ejerzan una influencia adversa sobre el efecto de la presente invención, que tiene como objetivo, por ejemplo, potenciar las características de cargado en exceso, potenciar la humectabilidad de la disolución electrolítica no acuosa o similar.

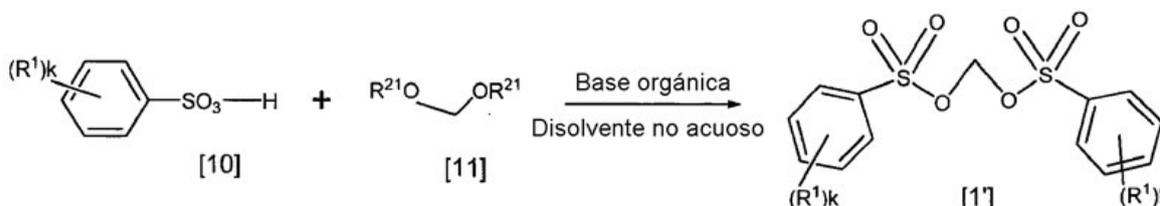
Como el compuesto que puede añadirse en la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, se incluyen, por ejemplo, un compuesto que contiene azufre tal como, por ejemplo, disulfuro de difenilo, dimetilsulfona, divinilsulfona, sulfito de dimetilo, sulfito de etileno, metanosulfonato de metilo, metanosulfonato de 2-propinilo, anhídrido 2-sulfobenzóico; un compuesto aromático o un compuesto sustituido con flúor del mismo tal como, por ejemplo, terc-butilbenceno, terc-amilbenceno, bifenilo, o-terfenilo, 4-fluorobifenilo, fluorobenceno, 2,4-difluorobenceno, ciclohexilbenceno, difenil éter, 2,4-difluoroanisol, trifluorometilbenceno, o similar. Estos compuestos pueden usarse solos o pueden usarse combinando dos o más clases según sea apropiado.

Además, para promover la impregnación en un electrodo o un separador, a la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención se le puede añadir un tensioactivo tal como éster de fosfato (por ejemplo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de trioctilo, o similar); por ejemplo, un tensioactivo no iónico de tipo flúor que contiene grupo fluoroalquilo (por ejemplo, Ftergent, FT-250, FT-251, FT-222F (fabricados por Neos Company Ltd.) o similar).

7. Síntesis del derivado de metilenbis-sulfonato

El derivado de metilenbis-sulfonato relevante para la presente invención puede sintetizarse mediante el siguiente método, sin embargo, no debe limitarse al siguiente método.

El derivado de metilenbis-sulfonato relevante para la presente invención puede sintetizarse según un método habitual (por ejemplo, véase el documento WO 2008/032463 A1 o similar) según sea apropiado, y puede producirse específicamente tal como sigue. Por ejemplo, como método de producción para el derivado de metilenbis-sulfonato representado por la fórmula general [1], a continuación se facilitará la explicación usando un compuesto en el que m y n son iguales en la fórmula general [1], es decir, el derivado de metilenbis-sulfonato representado por la fórmula general [1], como ejemplo.



{en el que dos R²¹ representan cada uno independientemente un grupo sulfonilo representado por la fórmula general [12];



(en la que R²² representa un átomo de halógeno, un grupo haloalquilo, un grupo alcoxilo, o un grupo alquilo o un grupo arilo que puede tener un grupo de sustitución), o un grupo acilo representado por la fórmula general [13];



(en la que R²³ representa un grupo alquilo o un grupo arilo que puede tener un grupo de sustitución), dos "k" representan ambos números enteros de 0 a 5, y R¹ es igual a como se describió anteriormente}.

Además, por ejemplo, como método de producción para el derivado de metilenbis-sulfonato representado por la fórmula general [2], a continuación se facilitará la explicación usando un compuesto en el que p y q son iguales en la fórmula general [2], es decir, el derivado de metilenbis-sulfonato representado por la fórmula general [2], como ejemplo.



(en el que dos "r" son ambas números enteros de 0 a 7, y R^{21} y R^{22} son igual a como se describieron anteriormente).

- 5 Como átomo de halógeno representado por R^{22} , se incluyen, por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, o similar.

Como grupo haloalquilo representado por R^{22} puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, se incluye uno en el que una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno de un grupo alquilo, que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, está sustituida por un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo o similar), y específicamente se incluyen, por ejemplo, un grupo fluorometilo, un grupo clorometilo, un grupo bromometilo, un grupo yodometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo triclorometilo, un grupo tribromometilo, un grupo 2-fluoroetilo, un grupo 2-cloroetilo, un grupo 2-bromoetilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo pentacloroetilo, un grupo pentabromoetilo, un grupo pentayodoetilo, un grupo 3-fluoropropilo, un grupo 3-cloropropilo, un grupo 3-bromopropilo, un grupo trifluoropropilo, un grupo tricloropropilo, un grupo tribromopropilo, un grupo di(trifluorometil)metilo, un grupo di(triclorometil)metilo, un grupo di(tribromometil)metilo, un grupo heptafluoropropilo, un grupo heptacloropropilo, un grupo 4-fluorobutilo, un grupo 4-clorobutilo, un grupo 4-bromobutilo, un grupo nonafluorobutilo, un grupo nonaclorobutilo, un grupo nonabromobutilo, un grupo 5-fluoropentilo, un grupo 5-cloropentilo, un grupo 5-bromopentilo, un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentilo ($-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octacloropentilo ($-\text{CH}_2(\text{CCl}_2)_4\text{H}$), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octabromopentilo ($-\text{CH}_2(\text{CBr}_2)_4\text{H}$), un grupo perfluoropentilo, un grupo percloropentilo, un grupo perbromopentilo, un grupo 6-fluorohexilo, un grupo 6-clorohexilo, un grupo 6-bromohexilo, un grupo perfluorohexilo, un grupo perclorohexilo, un grupo perbromohexilo, un grupo perfluoroheptilo, un grupo percloroheptilo, un grupo perbromoheptilo, un grupo perfluorooctilo, un grupo perclorooctilo, un grupo perbromooctilo, un grupo perfluorononilo, un grupo perclorononilo, un grupo perbromononilo, un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluorodecilo ($-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$), un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptaclorodecilo ($-(\text{CH}_2)_2(\text{CCl}_2)_7\text{CCl}_3$), un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptabromodecilo ($-(\text{CH}_2)_2(\text{CBr}_2)_7\text{CBr}_3$), un grupo perfluorodecilo, un grupo perclorodecilo, un grupo perbromodecilo, un grupo perfluorododecilo, un grupo perclorododecilo, un grupo perbromododecilo o similar.

El grupo alcóxilo representado por R^{22} puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, y específicamente incluye, por ejemplo, el mismo que en el ejemplo de grupo alcóxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, representado por R^{15} a R^{20} en la fórmula general [7], un grupo n-undeciloxilo, un grupo isoundeciloxilo, un grupo sec-undeciloxilo, un grupo terc-undeciloxilo, un grupo neoundeciloxilo, un grupo n-dodeciloxilo, un grupo isododeciloxilo, un grupo sec-dodeciloxilo, un grupo terc-dodeciloxilo, un grupo neododeciloxilo, o similar.

El grupo alquilo del grupo alquilo, que puede tener un grupo de sustitución, representado por R^{22} y R^{23} en las fórmulas generales [12] y [13], puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, y específicamente incluye, por ejemplo, el mismo que un ejemplo de grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, representado por R^3 a R^{14} en las fórmulas generales [3] a [6].

45 Como grupo arilo del grupo arilo que puede tener un grupo de sustitución, representado por R^{22} y R^{23} , se incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 6 a 14 y preferiblemente de 6 a 10, y específicamente se incluyen, por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo fenantrilo, un grupo antrilo, o similar.

50 Como grupo de sustitución del grupo alquilo que puede tener un grupo de sustitución, representado por R^{22} , se incluyen, por ejemplo, un grupo alcóxilo que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 12, un grupo acilo, un grupo nitro, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo ciano, un grupo formilo o similar.

55 Como grupo de sustitución del grupo alquilo que puede tener un grupo de sustitución, representado por R^{23} , se incluyen, por ejemplo, un átomo de halógeno, un grupo alcóxilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo acilo, un grupo nitro, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo ciano, un grupo formilo, o similar.

Como grupo de sustitución del grupo arilo que puede tener un grupo de sustitución, representado por R^{22} y R^{23} , se incluyen, por ejemplo, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcóxilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo acilo, un grupo nitro, un grupo hidroxilo, un grupo

carboxilo, un grupo ciano, un grupo formilo, o similar.

El átomo de halógeno incluido como grupo de sustitución incluye, por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, o similar.

5 Como grupo alcoxilo que tiene átomos de carbono de 1 a 12, incluido como grupo de sustitución, puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, se incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, y específicamente se incluye, por ejemplo, el mismo que en el ejemplo de grupo alcoxilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, representado por R^{22} en la fórmula general [12].

10 Como grupo acilo incluido como grupo de sustitución, se incluye el derivado de un ácido carboxílico alifático y derivado de un ácido carboxílico aromático.

15 El grupo acilo derivado de un ácido carboxílico alifático puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, o puede tener además un doble enlace en una cadena, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 20 y preferiblemente de 1 a 15, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo acilo derivado de un ácido carboxílico alifático saturado tal como, por ejemplo, un grupo formilo, un grupo acetilo, un grupo propionilo, un grupo butirilo, un grupo isobutirilo, un grupo valerilo, un grupo isovalerilo, un grupo pivaloilo, un grupo hexanoilo, un grupo heptanoilo, un grupo octanoilo, un grupo nonanoilo, un grupo decanoilo, un grupo undecanoilo, un grupo lauroilo, un grupo miristoilo, un grupo palmitoilo, un grupo estearoilo, un grupo icosanoilo, un grupo ciclohexilcarbonilo; un grupo acilo derivado de un ácido carboxílico alifático insaturado tal como, por ejemplo, un grupo acrililo, un grupo metacrililo, un grupo crotonilo, un grupo oleoilo.

20 Como grupo acilo derivado de un ácido carboxílico aromático, se incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 7 a 15 y preferiblemente de 7 a 11, y específicamente se incluyen, por ejemplo, un grupo benzoilo, un grupo naftoilo, un grupo toluoilo, un grupo antoilo, o similar.

25 El grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, incluido como grupo de sustitución, puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6, más preferiblemente de 1 a 3, y específicamente incluye, por ejemplo, el mismo que en el ejemplo del grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, representado por R^3 a R^{14} , en las fórmulas generales [3] a [6], o similar.

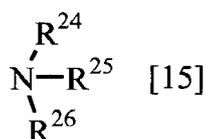
30 En la fórmula general [10], dos "k" son números enteros habitualmente de 0 a 5, y preferiblemente de 1 a 3. En la fórmula general [14], dos "r" son números enteros habitualmente de 0 a 7, y preferiblemente de 1 a 4.

35 El derivado de metilénbis-sulfonato, como compuesto objetivo representado por la fórmula general [1'] o [2'], puede obtenerse, por ejemplo, añadiendo ácido sulfónico representado por la fórmula general [10] o [14], de 1 a 4 veces por mol de una base orgánica con respecto al ácido sulfónico relevante, y de 0,2 a 0,5 veces por mol del compuesto representado por la fórmula general [11], en un disolvente adecuado, a de 0 a 150°C, y luego haciéndolo reaccionar con agitación durante de 0,5 a 12 horas.

40 Debe observarse que el compuesto representado por la fórmula general [11] puede hacerse reaccionar con una sal, formada por ácido sulfónico representado por la fórmula general [10] o [14] y una base orgánica, que se obtiene mezclando ácido sulfónico representado por la fórmula general [10] o [14] y la base orgánica en un disolvente adecuado, de antemano, eliminando el disolvente mediante concentración o similar, según sea necesario, luego depositando la sal añadiendo un mal disolvente adecuado, según sea necesario, y luego filtrando éste para aislar la sal.

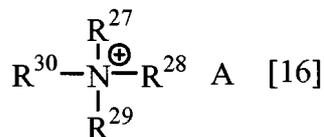
45 Como base orgánica que va a usarse en este caso, se incluye la que permite que se forme una sal con el ácido sulfónico representado por la fórmula general [10] o [14], y específicamente se incluyen, por ejemplo, una amina secundaria, una amina terciaria, una sal de amonio cuaternario o similar.

50 Como amina secundaria y amina terciaria, se incluyen, por ejemplo, las representadas por la fórmula general [15]:



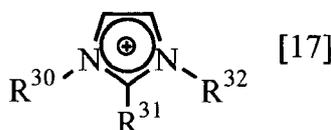
55 (en la que R^{24} a R^{26} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo. Además, R^{24} a R^{26} junto con un átomo de nitrógeno al que se unen pueden formar un heterociclo, excepto en el caso en el que dos de R^{24} a R^{26} son átomos de hidrógeno, y el caso en el que todos de R^{24} a R^{26} son átomos de hidrógeno).

Como sal de amonio cuaternario, se incluye, por ejemplo, la representada por la fórmula general [16]:

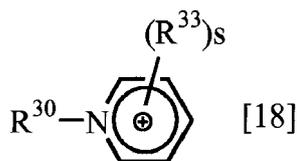


5 (en la que R^{27} a R^{30} representan cada uno independientemente un grupo alquilo o un grupo aralquilo; y A representa un contraión. Además, dos o tres de R^{24} a R^{26} junto con un átomo de nitrógeno al que se unen pueden formar un heterociclo).

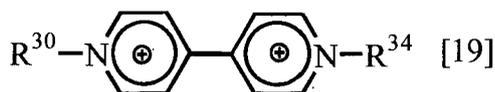
10 Como ejemplo específico del caso en el que, entre una parte de catión de la sal de amonio cuaternario relevante, tres de R^{27} a R^{30} en la fórmula general [16], junto con un átomo de nitrógeno al que se unen forman un heterociclo, se incluye un ion imidazolio representado, por ejemplo, por la fórmula general [17]:



15 (en la que R^{31} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo aralquilo; R^{32} representa un grupo alquilo o un grupo aralquilo; y R^{30} es igual que anteriormente), un ion piridinio representado por la fórmula general [18]:



20 (en la que s restos de R^{33} representan cada uno independientemente un grupo alquilo; s representa un número entero de 0 a 5; y R^{30} es igual que anteriormente) y un ion bipyridinio representado por la fórmula general [19]:



25 (en la que R^{34} representa un grupo alquilo o un grupo aralquilo; y R^{30} es igual que anteriormente. Debe observarse que en este caso, el contra anión A se convierte en dos), y entre éstos, se prefiere un ion piridinio representado por la fórmula general [18].

30 En las fórmulas generales [15] a [19], el grupo alquilo representado por R^{24} a R^{34} , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 1 a 12 y preferiblemente de 1 a 4, y específicamente incluye, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo sec-pentilo, un grupo terc-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo 1-metilpentilo, un grupo n-hexilo, un grupo isohexilo, un grupo sec-hexilo, un grupo terc-hexilo, un grupo neohexilo, un grupo n-heptilo, un grupo isoheptilo, un grupo sec-heptilo, un grupo terc-heptilo, un grupo neoheptilo, un grupo n-octilo, un grupo isooctilo, un grupo sec-octilo, un grupo terc-octilo, un grupo neooctilo, un grupo n-nonilo, un grupo isononilo, un grupo sec-nonilo, un grupo terc-nonilo, un grupo neononilo, un grupo n-decilo, un grupo isodecilo, un grupo sec-decilo, un grupo terc-decilo, un grupo neodecilo, un grupo n-undecilo, un grupo isoundecilo, un grupo sec-undecilo, un grupo terc-undecilo, un grupo neoundecilo, un grupo n-dodecilo, un grupo isododecilo, un grupo sec-dodecilo, un grupo terc-dodecilo, un grupo neododecilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclonoilo, un grupo ciclodecilo, un grupo cicloundecilo, un grupo ciclododecilo, o similar, y entre éstos se prefiere, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, o similar.

35 En la fórmula general [15], como grupo arilo representado por R^{24} a R^{26} , se incluye el que tiene átomos de carbono habitualmente de 6 a 14 y preferiblemente de 6 a 10, y específicamente se incluyen, por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo fenantrilo, un grupo antrilo, o similar.

50 En las fórmulas generales [15] y [19], como grupo aralquilo representado por R^{22} a R^{34} , se incluye el que tiene

átomos de carbono habitualmente de 7 a 15, y específicamente se incluyen, por ejemplo, un grupo bencilo, un grupo fenetilo, un grupo 1-feniletilo, un grupo 2-fenilpropilo, un grupo 3-fenilpropilo, un grupo fenilbutilo, un grupo 1-metil-3-fenilpropilo, un grupo naftilmetilo, o similar.

5 El heterociclo formado por R^{24} a R^{26} en la fórmula general [15] y un átomo de nitrógeno al que se unen, y el heterociclo formado por dos o tres de R^{27} a R^{30} en la fórmula general [16] y un átomo de nitrógeno al que se unen, es, por ejemplo, un anillo de 5 miembros o de 6 miembros y puede incluir de uno a dos heteroátomos (por ejemplo, un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o similar) distintos de un átomo de nitrógeno, y específicamente incluye, por ejemplo, un heteroanillo alifático, por ejemplo, un anillo de 2H-pirrol, un anillo de imidazolina, un anillo de pirazolina, un anillo de pirrolina, un anillo de piperidina, un anillo de piperazina, un anillo de morfolina, un anillo de tiazolina o similar; un heteroanillo aromático, por ejemplo, un anillo de piridina, un anillo de imidazol, un anillo de pirazol, un anillo de tiazol, un anillo de furano, un anillo de pirano, un anillo de pirrol, un anillo de pirrolidina, un anillo de quinolina, un anillo de indol, un anillo de isoindolina, un anillo de carbazol o similar, o similar.

15 El heterociclo aromático puede tener además, como grupo de sustitución, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo o similar, y un ejemplo específico del compuesto de heterociclo aromático que tiene tal grupo de sustitución incluye, por ejemplo, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina, 2,3-lutidina, 2,4-lutidina, 2,5-lutidina, 2,6-lutidina, α -colidina, β -colidina, γ -colidina, 2-isobutylpiridina, 2,6-di-terc-piridina, 3-isobutylpiridina, 2-isopropilpiridina, 2-etil-6-isopropilpiridina, 2-n-propilpiridina, o similar.

Entre las bases orgánicas, se prefiere una amina terciaria, y entre éstas se prefieren más, por ejemplo, piridina, lutidina, colidina o similar.

25 Como ejemplos específicos preferidos de las aminas secundarias representadas por la fórmula general [15], se incluyen, por ejemplo, alquilaminas secundarias tales como, por ejemplo, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, di-sec-butilamina, di-terc-butilamina, di-n-pentilamina, diisopentilamina, di-sec-pentilamina, di-terc-pentilamina, dineopentilamina, dihexilamina, diisohexilamina, di-sec-hexilamina, di-terc-hexilamina, dineohexilamina, diheptilamina, dioctilamina, bis(2-etilhexil)amina, didecilamina, dicetilamina, dicitropilamina, dicitrobutilamina, dicitropentilamina, dicitrohexilamina, metiletilamina, isopropiletilamina, o similar; arilaminas secundarias tales como difenilamina, dinaftilamina, o similar; aralquilaminas secundarias tales como, por ejemplo, dibencilamina, o similar; aminas cíclicas secundarias tales como, por ejemplo, morfolina, piperidina, pirrolidina, piperazina, o similar, y entre éstas se prefieren las arilaminas secundarias, y entre éstas se prefiere más la difenilamina.

30 Como ejemplos específicos preferidos de las aminas terciarias representadas por la fórmula general [15], se incluyen, alquilaminas terciarias, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, triisobutilamina, tri-sec-butilamina, tri-terc-butilamina, tri-n-pentilamina, triisopentilamina, tri-sec-pentilamina, tri-terc-pentilamina, trineopentilamina, trihexilamina, triisohexilamina, tri-sec-hexilamina, tri-terc-hexilamina, trineohexilamina, triciclopropilamina, triciclobutilamina, triciclopentilamina, triciclohexilamina, dimetiletilamina, diisopropiletilamina, o similar; arilaminas terciarias, por ejemplo, trifenilamina, trinaftilamina, o similar; aralquilaminas terciarias por ejemplo, tribencilamina, o similar; aminas cíclicas terciarias, por ejemplo, piridina, 2,3-lutidina, 2,4-lutidina, 2,5-lutidina, 2,6-lutidina, 3,4-lutidina, 3,5-lutidina, 2,4,6-colidina, α -colidina (4-etil-2-metilpiridina), β -colidina (3-etil-4-metilpiridina), γ -colidina (2,4,6-colidina), o similar, y entre éstas se prefieren las aminas cíclicas terciarias, y entre éstas se prefieren piridina, lutidina, colidina.

40 Como ejemplo específico preferido de la parte de catión de la sal de amonio cuaternario representada por la fórmula general [16], se incluyen, un ion tetraalquilamonio tal como, por ejemplo, un ion tetraetilamonio, un ion tetra-n-propilamonio, un ion tetra-n-butilamonio, un ion tetra-n-pentilamonio, un ion tetra-n-hexilamonio, un ion tetra-n-heptilamonio, un ion tetra-n-octilamonio, un ion tetra-n-nonilamonio, un ion tetra-n-decilamonio, un ion tetra-n-undecilamonio, un ion tetralauril(dodecil)amonio, un ion tetra-n-tetradecilamonio, un ion tetramiristil(tetradecil)amonio, un ion tetra-n-pentadecilamonio, un ion tetracetilamonio, un ion tetra-n-heptadecilamonio, un ion trioctadecilmetilamonio, un ion tridecilmetilamonio, un ion trinonilmetilamonio, un ion trioctilmetilamonio, un ion triheptilmetilamonio, un ion triheptilpropilamonio, un ion triheptilmetilamonio, un ion trihexilbutilamonio, un ion trihexiletilamonio, un ion noniltripentilamonio, un ion hexiltripentilamonio, un ion tripentilbutilamonio, un ion tripentilmetilamonio, un ion octiltributilamonio, un ion hexiltributilamonio, un ion deciltripropilamonio, un ion undeciltripropilamonio, un ion heptiltripropilamonio, un ion hexiltripropilamonio, un ion tripropilmetilamonio, un ion deciltriethylamonio, un ion octiltriethylamonio, un ion octadeciltrimetilamonio, un ion heptadeciltrimetilamonio, un ion hexadeciltrimetilamonio, un ion dodeciltrimetilamonio, un ion deciltrimetilamonio, un ion noniltrimetilamonio, un ion octiltrimetilamonio, un ion hexiltrimetilamonio, un ion etiltrimetilamonio, un ion undecilbutildipropilamonio, un ion undecilbutildietilamonio, un ion undecilpropildietilamonio, un ion noniloctildietilamonio, un ion noniloctildimetilamonio, un ion nonilhexildibutilamonio, un ion nonilhexildimetilamonio, un ion nonilpentildimetilamonio, un ion nonilbutildimetilamonio, un ion octilhexildipentilamonio, un ion octilhexildipropilamonio, un ion octilhexildimetilamonio, un ion octilpentildibutilamonio, un ion octilpentildipropilamonio, un ion octilpentildimetilamonio, un ion octilbutildipropilamonio, un ion octiletildimetilamonio,

un ion heptilpentildimetilamonio, un ion hexilpentildibutilamonio, un ion hexilpentildimetilamonio, un ion hexilbutildimetilamonio, un ion pentilbutildipropilamonio; un ion aralquiltrialquilamonio tal como, por ejemplo, un ion benciltrimetilamonio, un ion benciltrietilamonio, un ion benciltripropilamonio, un ion bencil-tri-n-propilamonio.

5 Como ejemplo específico preferido del ion imidazolio representado por la fórmula general [17], se incluyen, por ejemplo, un ion imidazolio sustituido con alquilo tal como, por ejemplo, un ion 1,3-dimetilimidazolio, un ion 1-metil-3-etilimidazolio, un ion 1-metil-3-butilimidazolio, un ion 1-metil-3-pentilimidazolio, un ion 1-metil-3-hexilimidazolio, un ion 1-metil-3-octilimidazolio, un ion 1-metil-3-decilimidazolio, un ion 1-metil-3-dodecilimidazolio, un ion 1-metil-3-tetradecilimidazolio, un ion 1-metil-3-hexadecilimidazolio, un ion 1-metil-3-octadecilimidazolio, un ion 1,3-dietilimidazolio, un ion 1-etil-3-butilimidazolio, un ion 1-etil-3-pentilimidazolio, un ion 1-etil-3-hexilimidazolio, un ion 1-etil-3-octilimidazolio, un ion 1-etil-3-decilimidazolio, un ion 1-etil-3-dodecilimidazolio, un ion 1-etil-3-tetradecilimidazolio, un ion 1-etil-3-hexadecilimidazolio, un ion 1-etil-3-octadecilimidazolio; un ion imidazolio sustituido con aralquilo tal como, por ejemplo, un ion 1-metil-3-bencilimidazolio, un ion 1-metil-3-fenilpropilimidazolio; un ion imidazolio sustituido con tres grupos alquilo, por ejemplo, un ion 1,2,3-trimetilimidazolio, un ion 1,2-dimetil-3-etilimidazolio, un ion 1,2-dimetil-3-butilimidazolio, un ion 1,2-dimetil-3-propilimidazolio, un ion 1,2-dimetil-3-hexilimidazolio, un ion 1,2-dimetil-3-hexadecilimidazolio, o similar.

20 Como ejemplo específico preferido del ion piridinio representado por la fórmula general [18], se incluyen, por ejemplo, un ion 1-metilpiridinio, un ion 1-etilpiridinio, un ion 1,3-dimetilpiridinio, un ion 1-metil-3-etilpiridinio, un ion 1,3,5-trimetilpiridinio, un ion 1-metil-3,5-dietilpiridinio o similar, y entre éstos se prefiere, por ejemplo, el ion 1-metilpiridinio o similar.

25 Como ejemplo específico preferido del ion biperidinio representado por la fórmula general [19], se incluyen un ion N,N'-dialquil-4,4'-biperidinio tal como, por ejemplo, un ion 1,1'-dimetil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-dietil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-dipropil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-dibutil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-dipentil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-dihexil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-diheptil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-dioctil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-dinonil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-didecil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-diundecil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-didodecil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-ditridecil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-ditetradecil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-dipentadecil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-dihexadecil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-diheptadecil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-dioctadecil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-dinonadecil-4,4'-biperidinio, un ion 1,1'-diicosil-4,4'-biperidinio, un ion 1-metil-1'-etil-4,4'-biperidinio, un ion 1-metil-1'-propil-4,4'-biperidinio, un ion 1-metil-1'-butil-4,4'-biperidinio, un ion 1-metil-1'-pentil-4,4'-biperidinio, un ion 1-metil-1'-hexil-4,4'-biperidinio, un ion 1-metil-1'-heptil-4,4'-biperidinio, un ion 1-metil-1'-octil-4,4'-biperidinio, un ion 1-metil-1'-nonil-4,4'-biperidinio, un ion 1-metil-1'-decil-4,4'-biperidinio, un ion 1-metil-1'-undecil-4,4'-biperidinio, un ion 1-metil-1'-dodecil-4,4'-biperidinio, un ion 1-etil-1'-propil-4,4'-biperidinio, un ion 1-etil-1'-butil-4,4'-biperidinio, un ion 1-etil-1'-pentil-4,4'-biperidinio, un ion 1-etil-1'-hexil-4,4'-biperidinio, un ion 1-etil-1'-heptil-4,4'-biperidinio, un ion 1-etil-1'-octil-4,4'-biperidinio, un ion 1-etil-1'-nonil-4,4'-biperidinio, un ion 1-etil-1'-decil-4,4'-biperidinio, un ion 1-etil-1'-undecil-4,4'-biperidinio, un ion 1-etil-1'-dodecil-4,4'-biperidinio; un ion N-alquil-N'-aralquil-4,4'-biperidinio tal como, por ejemplo, un ion 1-metil-1'-bencil-4,4'-biperidinio, o similar.

40 Como ejemplo específico preferido de un contra anión de una sal de amonio cuaternario, representado por la fórmula general [16], se incluyen, un ion haluro tal como, por ejemplo, un ion yoduro, un ion bromuro, un ion cloruro; un ion de ácido halogenado tal como, por ejemplo, un ion yodato, un ion bromato, un ion clorato; un ion de ácido de perhalogenado tal como, por ejemplo, un ion peryodato, un ion perbromato, un ion perclorato; un ion de ácido haloso tal como, por ejemplo, un ion clorito, un ion yodito, un ion bromito; un ion de ácido hipohaloso tal como, por ejemplo, un ion hipoclorito, un ion hipoyodito, un ion hipobromito; un anión derivado de un ácido inorgánico tal como, por ejemplo, un ion nitrato, un ion nitrito, un ion sulfato, un ion sulfito, un ion hidrogenosulfato, un ion hidrogenosulfito, un ion fosfato, un ion fosfito, un ion hidrogenofosfato, un ion hidrogenofosfito, un ion carbonato, un ion hidrogenocarbonato, un ion borato, un ion hidrogenoborato, un ion hexafluorofosfato, un ion tetrafluoroborato, un ion hidróxido; un anión derivado de un ácido carboxílico tal como, por ejemplo, un ácido carboxílico saturado alifático que tiene de 2 a 7 átomos de carbono tal como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido piválico, ácido hexanoico, un ácido ciclohexanocarboxílico; un ácido carboxílico alifático saturado halogenado que tiene de 2 a 7 átomos de carbono tal como, por ejemplo, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético, ácido tribromoacético, ácido triyodoacético, ácido 3,3,3-trifluoropropiónico, ácido 3,3,3-tricloropropiónico, ácido pentafluoropropiónico, ácido pentacloropropiónico, ácido pentabromopropiónico, ácido pentayodopropiónico, ácido 3,3,4,4,4-pentafluorobutírico, ácido heptaclorobutírico, ácido heptafluorobutírico, ácido heptabromobutírico, ácido heptayodobutírico, ácido heptafluoroisobutírico, ácido heptacloroisobutírico, ácido heptabromoisobutírico, ácido heptayodoisobutírico, ácido nonafluorovalérico, ácido nonaclorovalérico, ácido nonabromoalérico, ácido nonayodoalérico, ácido 6,6,6-trifluorohexanoico, ácido 6,6,6-triclorohexanoico, ácido perfluorohexanoico, ácido perclorohexanoico, ácido perbromohexanoico, ácido peryodohexanoico, ácido perfluorociclohexanocarboxílico; un ácido carboxílico aromático que tiene de 7 a 11 átomos de carbono tal como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido naftoico; un ácido carboxílico aromático halogenado que tiene de 7 a 11 átomos de carbono tal como, por ejemplo, ácido pentafluorobenzoico, ácido pentaclorobenzoico, ácido pentabromobenzoico, ácido pentayodobenzoico, ácido perfluoronaftoico, ácido percloronaftoico, ácido perbromonaftoico, ácido peryodonaftoico; un anión derivado de ácido sulfónico tal como, por ejemplo, un ácido alquilsulfónico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono tal como ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido pentanosulfónico, ácido hexanosulfónico; un

ácido haloalquilsulfónico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono tal como, por ejemplo, ácido trifluorometanosulfónico, ácido triclorometanosulfónico, ácido tribromometanosulfónico, ácido pentafluoroetanosulfónico, ácido pentacloroetanosulfónico, ácido pentabromoetanosulfónico, ácido pentayodoetanosulfónico, ácido heptafluoropropanosulfónico, ácido heptacloropropanosulfónico, ácido heptabromopropanosulfónico, ácido heptayodopropanosulfónico, ácido nonafluorobutanosulfónico, ácido nonaclorobutanosulfónico, ácido nonabromobutanosulfónico, ácido nonayodobutanosulfónico, ácido perfluoropentanosulfónico, ácido percloropentanosulfónico, ácido perbromopentanosulfónico, ácido peryodopentanosulfónico, ácido perfluorohexanosulfónico, ácido perclorohexanosulfónico, ácido peryodohexanosulfónico; un ácido cicloalquilsulfónico tal como, por ejemplo, ácido ciclohexanosulfónico; un ácido sulfónico aromático que tiene de 6 a 10 átomos de carbono tal como, por ejemplo, ácido bencenosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido p-metoxibencenosulfónico; un ácido sulfónico aromático halogenado que tiene de 6 a 10 átomos de carbono tal como, por ejemplo, ácido pentafluorobencenosulfónico, ácido pentaclorobencenosulfónico, ácido pentabromobencenosulfónico, ácido pentayodobencenosulfónico, ácido perfluoronaftalenosulfónico, ácido percloronaftalenosulfónico, ácido perbromonaftalenosulfónico, ácido peryodonaftalenosulfónico; o similar.

Como disolvente reactivo que va a usarse en el presente documento, se prefiere un disolvente no acuoso, específicamente se incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como, por ejemplo, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, o una mezcla de los mismos (por ejemplo, parafina, alcohol mineral, o similar); hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, cloruro de metileno, bromuro de metileno, 1,2-dicloroetano, cloroformo; hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno; carbonatos tales como, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno; ésteres, por ejemplo tales como, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo; cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metil etil cetona; éteres tales como, por ejemplo, dietil éter, isopropil éter, ciclopentilmetil éter, tetrahydrofurano, dioxano; por ejemplo, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, o similar. Éstos pueden usarse solos o pueden usarse en combinación de dos o más clases según sea apropiado.

Como combinación preferida, en el caso de usar el disolvente reactivo como disolvente mixto, se incluyen, por ejemplo, una combinación de acetonitrilo y ciclohexano, una combinación de acetonitrilo y tolueno, o similar.

La temperatura de reacción es habitualmente de 0 a 150°C, y preferiblemente de 20 a 100°C. El tiempo de reacción es habitualmente de 0,5 a 24 horas, y preferiblemente de 0,5 a 12 horas.

Además, como mal disolvente que va a usarse en el caso en el que se deposita una sal formada por el ácido sulfónico representado por la fórmula general [15] y una base orgánica, de antemano, puede usarse cualquier disolvente siempre que disminuya la solubilidad de la sal, es decir, deposite la sal, y específicamente se incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como, por ejemplo, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, o una mezcla de los mismos (por ejemplo, parafina, alcohol mineral, o similar); hidrocarburos alifáticos tales como, por ejemplo, cloruro de metileno, bromuro de metileno, 1,2-dicloroetano, cloroformo; hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno; carbonatos tales como, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno; ésteres tales como, por ejemplo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo; cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metil etil cetona; éteres tales como, por ejemplo, dietil éter, isopropil éter, ciclopentilmetil éter, tetrahydrofurano, dioxano; alcoholes tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol; acetonitrilo, o similar. Éstos pueden usarse solos o pueden usarse en combinación de dos o más clases, según sea apropiado. Puede realizarse un tratamiento posterior tras la reacción según un método de tratamiento posterior realizado habitualmente en este campo.

8. Un método para producir la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención

Es deseable que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención se prepare mediante la disolución la sal de litio (una sal de electrolito) relevante para la presente invención en el disolvente no acuoso relevante para la presente invención, preparando luego el derivado de metilénbis-sulfonato relevante para la presente invención contenido preferiblemente en del 0,01 al 1% en peso, en la disolución resultante. Se prefiere usar el disolvente no acuoso que va a usarse en esta ocasión y el derivado de metilénbis-sulfonato que va a añadirse a la disolución electrolítica no acuosa, que tienen las menores sustancias de impureza posibles mediante purificación, de antemano, dentro de un intervalo que no disminuya la productividad significativamente.

En el caso de usar dos o más clases de disolventes no acuosos relevantes para la presente invención, un ejemplo específico de un método de producción para la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención puede requerir una etapa que se compone de, por ejemplo, las siguientes etapas (A), (B) y (C), en este orden:

(A) una etapa de preparación de disolvente mixto no acuoso para combinar dos o más clases de los disolventes no acuosos, por ejemplo, al menos un éster de carbonato cíclico y "otro disolvente no acuoso", y preparar el disolvente mixto no acuoso a partir de los mismos,

(B) una etapa de disolución de sal de litio para disolver la sal de litio en el disolvente mixto no acuoso,

5 (C) una etapa para disolver el derivado de metilenbis-sulfonato relevante para la presente invención en la disolución resultante en la etapa (B).

10 En el caso de que contenga un disolvente no acuoso, que es sólido a 30°C o menos, (por ejemplo, carbonato de etileno o similar) de entre dos o más clases de los disolventes no acuosos que van a mezclarse en la etapa (A) anterior, es preferible que contenga al menos un disolvente no acuoso, que es líquido a 30°C o menos. En este caso, el disolvente no acuoso, que es líquido a 30°C o menos, puede ser cualquiera del disolvente no acuoso relevante para la presente invención (es decir, un éster de carbonato cíclico, un éster de carbonato de cadena lineal, un éster de ácido carboxílico cíclico o similar), o el otro disolvente no acuoso anterior. Como dos o más clases de los disolventes no acuosos que van a mezclarse en la etapa (A) anterior, se prefiere una combinación de, por ejemplo, un éster de carbonato cíclico (que contiene al menos carbonato de etileno) y un éster de carbonato de cadena lineal (que contiene al menos una o más clases seleccionadas de carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo).

15 Además, se prefiere que el método de producción anterior se realice mediante la etapa que se compone adicionalmente de las etapas (A1), (B1) y (C1), en este orden:

20 (A1) una etapa de preparación de disolvente mixto no acuoso para preparar el disolvente mixto no acuoso mediante la adición de al menos una o más clases seleccionadas de carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo, como éster de carbonato de cadena lineal, y un éster de carbonato cíclico que contiene al menos carbonato de etileno, de modo que la temperatura del líquido no supere los 30°C,

25 (B1) una etapa de disolución de la sal de litio para añadir la sal de litio en la disolución mixta no acuosa, de modo que la temperatura del líquido no supere los 30°C, en porciones pequeñas, de modo que la concentración de sal de litio total se vuelva de 0,5 a 3 moles, con respecto a 1 l de la disolución electrolítica no acuosa, en la que se disuelve la sal de litio en el disolvente no acuoso,

30 (C1) una etapa de disolución para añadir el derivado de metilenbis-sulfonato relevante para la presente invención, en porciones pequeñas, a la disolución electrolítica no acuosa, para que esté contenido en un intervalo de desde el 0,01% en masa hasta el 1% en masa.

35 El método de producción de la presente invención puede contener además una etapa para medir la humedad y el contenido en ácido libre. En este caso, por ejemplo, pueden realizarse las siguientes diversas mediciones, tras realizar la etapa (C) o (C1) anterior. En la medición del valor de humedad, por ejemplo, puede usarse un microaparato de medición de humedad (aparato de valoración coulombimétrica Carl Fisher) (nombre del producto (CA-200, fabricado por Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.)).

40 La medición del contenido en ácido libre puede realizarse mediante la valoración de neutralización usando, por ejemplo, una disolución acuosa de hidróxido de sodio. Específicamente, puede realizarse mediante la operación tal como medición mediante la valoración de neutralización usando una disolución acuosa de hidróxido de sodio, tomando una muestra de cada disolución electrolítica no acuosa, en una caja seca que tiene un punto de rocío de -40°C o menos, sellándola y sacándola de la caja seca, y luego introduciéndola rápidamente en hielo-agua, y tras añadir un indicador de azul de bromotimol, con agitación.

45 El método de producción para la disolución electrolítica no acuosa que contiene el agente formador de película de electrodo negativo relevante para la presente invención y/o el inhibidor de burbujas relevante para la presente invención es tal como sigue. Es decir, se prefiere realizar una etapa que se compone de las siguientes etapas (A2), (B2) y (C2), en este orden.

50 (A2) una etapa de preparación de disolvente mixto no acuoso para preparar el disolvente mixto no acuoso mediante la adición de al menos una o más clases seleccionadas de carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo, como éster de carbonato de cadena lineal, y un éster de carbonato cíclico que contiene al menos carbonato de etileno, de modo que la temperatura del líquido no supere los 30°C,

55 (B2) una etapa de disolución de la sal de litio para añadir la sal de litio en la disolución mixta no acuosa, de modo que la temperatura del líquido no supere los 30°C, en pequeñas porciones, de modo que la concentración de sal de litio total se vuelva de 0,5 a 3 moles, con respecto a 1 l de la disolución electrolítica no acuosa, en la que la sal de litio está disuelta en el disolvente no acuoso,

60 (C2) una etapa de disolución para añadir el derivado de metilenbis-sulfonato relevante para la presente invención, en pequeñas porciones, a la disolución electrolítica no acuosa, para que esté contenido en un intervalo de desde el 0,01% en masa hasta el 1% en masa, y luego el agente formador de película de electrodo negativo y/o el inhibidor de burbujas están contenidos en la disolución electrolítica no acuosa dentro del intervalo anterior.

65

En la etapa (C2) anterior, en el caso de añadir tanto el agente formador de película de electrodo negativo como el inhibidor de burbujas, o bien puede añadirse en primer lugar el agente formador de película de electrodo negativo, o bien puede añadirse en primer lugar el inhibidor de burbujas.

Debe observarse que, en el caso de preparar una batería que usa la disolución electrolítica no acuosa que contiene el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención, puede cargarse preliminarmente la batería de disolución electrolítica no acuosa en un estado no sellado bajo atmósfera seca, según sea necesario, para eliminar el gas generado en el cargado inicial desde el interior de la batería. De esta manera, puede proporcionarse la batería de disolución electrolítica no acuosa con la cualidad de ser más estable, y usando ésta, puede impedirse la disminución de las características de batería al dejar a alta temperatura.

En el método de producción para la disolución electrolítica no acuosa, en la disolución de una sal de litio, por ejemplo, teniendo cuidado de modo que la temperatura del líquido del disolvente mixto no acuoso obtenido mezclando un éster de carbonato cíclico tal como, por ejemplo, carbonato de etileno, y un éster de carbonato de cadena lineal, no supere los 30°C, pueden suprimirse la generación de un ácido libre tal como fluoruro de hidrógeno (HF), mediante la reacción de la sal de litio en la disolución electrolítica no acuosa con humedad en el interior de un sistema, y la descomposición. Por tanto, como resultado, debido a que también puede hacerse posible la supresión de la descomposición del disolvente no acuoso, es eficaz en la prevención del deterioro de la disolución electrolítica no acuosa. Además, en la etapa de disolución de la sal de litio, mediante la disolución y la preparación de la sal de litio en pequeñas porciones, de modo que la concentración de sal de litio total se vuelva de 0,5 a 3 moles, puede suprimirse de manera similar la generación de un ácido libre tal como fluoruro de hidrógeno (HF).

En particular, en el caso de preparar la disolución electrolítica no acuosa que contiene el derivado de metileno-bis-sulfonato de la presente invención, la reacción secundaria anterior tiende a avanzar fácilmente debido al aumento en la temperatura del líquido de la disolución electrolítica no acuosa en la preparación, por tanto mediante la supresión del aumento de temperatura de modo que la temperatura del líquido de la disolución electrolítica no acuosa no supere los 30°C, puede impedirse el deterioro de la disolución electrolítica no acuosa, por tanto puede mantenerse la calidad de la misma.

En la etapa de mezclado del disolvente no acuoso (A), en el mezclado de un éster de carbonato de cadena lineal con un éster de carbonato cíclico tal como carbonato de etileno, en estado líquido, mediante el calentamiento y la fusión de modo que la temperatura del líquido de la disolución electrolítica no acuosa no supere los 30°C, es deseable que se añada el éster de carbonato cíclico en porciones pequeñas. Teniendo cuidado de modo que la temperatura del líquido en el interior de un sistema no supere los 30°C, puede resolverse no sólo el problema anterior sino que también puede suprimirse la volatilización del éster de carbonato de cadena lineal en el mezclado del disolvente mixto no acuoso, dando como resultado ningún cambio de la composición del disolvente mixto no acuoso, y por tanto es adecuada.

En la etapa de disolución de la sal de litio (B), como método para disolver y preparar la sal de litio en porciones pequeñas de modo que la temperatura del líquido no supere los 30°C, se prefiere que, por ejemplo, mediante la adición y disolución en primer lugar del 10 al 35% en peso del litio total en el disolvente mixto, y luego la repetición de dos veces a nueve veces una operación de adición y disolución adicional del 10 al 35% en peso del litio total, y finalmente mediante la adición y disolución del litio restante, de modo que la temperatura del líquido no supere los 30°C.

Además, en la etapa de disolución de la sal de litio, en el caso de usar dos o más clases de sales de litio en combinación, por ejemplo, en una combinación de LiPF_6 y LiBF_4 , en una combinación de LiPF_6 y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, en una combinación de LiPF_6 y borato de bis[oxalato-O,O']litio, o similar, mostrada como la combinación adecuada anterior, se prefiere añadir LiPF_6 estando presente en una razón mayor, en primer lugar en pequeñas porciones, y luego añadir la sal de litio estando presente en una razón menor, en pequeñas porciones, de modo que la temperatura del líquido no supere los 30°C.

9. La batería de disolución electrolítica no acuosa de la presente invención

La batería de disolución electrolítica no acuosa de la presente invención está dotada de (i) la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, (ii) un electrodo negativo, (iii) un electrodo positivo y (iv) un separador, y entre éstos se prefieren los dotados de los siguientes componentes (i) a (iv).

(i) la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención:

(ii) un electrodo negativo que puede almacenar y descargar litio, que comprende al menos un material activo de electrodo negativo seleccionado de los siguientes componentes (a) a (d), como componente principal:

(a) un material de carbono que tiene un valor d de un plano de red cristalina (plano 002) de 0,340 nm o menor, en difracción de rayos X,

(b) un óxido de una o más clases de metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al,

(c) una aleación de una o más clases de metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al, y litio,

(d) un óxido de litio y titanio;

(iii) un electrodo positivo que comprende al menos un óxido seleccionado de los siguientes componentes (e) a (h) o un compuesto polianiónico, como componente principal de un material activo de electrodo positivo:

(e) cobaltato de litio,

(f) un óxido complejo de litio y manganeso que tiene una estructura de tipo espinela,

(g) un óxido complejo de litio y metal de transición que tiene una estructura laminar que contiene manganeso, níquel y cobalto,

(h) una sal de fosfato de tipo olivino que contiene litio;

(iv) un separador que tiene polietileno como componente principal.

Como material activo de electrodo negativo que compone el electrodo negativo, se incluye el que es capaz de dopado y eliminación del dopado de un ion litio, por ejemplo, (a) un material de carbono que tiene un valor d de un plano de red cristalina (plano 002) de 0,340 nm o menor, en difracción de rayos X, (b) un óxido de una o más clases de metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al, (c) una aleación de una o más clases de metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al, y litio, (d) un óxido de litio y titanio o similar.

Como material de carbono que tiene un valor d de un plano de red cristalina (plano 002) de 0,340 nm o menor, en difracción de rayos X, incluido como material activo de electrodo negativo, se incluyen, por ejemplo, carbonos descompuestos térmicamente, coques (por ejemplo, coque de brea, coque acicular, coque de petróleo o similar), grafitos, una sustancia calcinada de un compuesto polimérico orgánico (uno carbonizado obtenido por calcinación, por ejemplo, de una resina fenólica, una resina de furano o similar a temperatura adecuada), fibra de carbono, carbono activado o similar, y también pueden ser los grafitizados.

Además, el material de carbono es el que tiene un valor d de un plano de red cristalina (plano 002) de 0,340 nm o menor, en difracción de rayos X, y entre éstos, se prefiere grafito que tiene una densidad real del mismo de $1,70 \text{ g/cm}^3$ o mayor, o un material de carbono altamente cristalizado que tiene propiedades cercanas al mismo. El uso de un material de carbono de este tipo permite, por ejemplo, aumentar la densidad de energía de la batería de disolución electrolítica no acuosa. Como producto comercial del material activo de electrodo negativo, se incluyen, por ejemplo, MCMB25-28, OMAC (fabricado por Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.), KMFC-HAG (fabricado por JFE Chemical Corp.), LB-BG (fabricado por Nippon Graphite Industries Ltd.), MAG-V, MAG-D (fabricado por Hitachi Chemical Co., Ltd.) o similar.

Más aún, como material de carbono, por ejemplo, también pueden usarse conjuntamente el que contiene además boro, el recubierto de un metal tal como, por ejemplo, oro, platino, plata, cobre, Sn, Si, el recubierto de, por ejemplo, un carbono amorfo o similar. Estos materiales de carbono pueden usarse solos o pueden usarse en combinación de dos o más clases según sea apropiado.

Como óxido de una o más clases de metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al, incluido como material activo de electrodo negativo, se incluyen, por ejemplo, un óxido de estaño, un óxido de silicio capaz de dopado o de eliminación del dopado de un ion litio o similar.

Como una o más clases de metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al o la aleación de una o más clases de metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al, y litio, incluido como material activo de electrodo negativo, se incluyen un metal tal como, por ejemplo, silicio, estaño, plomo; una sustancia aleada del metal con litio, tal como, por ejemplo, una aleación de silicio, una aleación de estaño, una aleación de plomo, o similar.

Como ejemplo específico particularmente preferido del mismo, se incluyen una sustancia elemental metálica (por ejemplo, una de tipo polvo) tal como, por ejemplo, silicio (Si), estaño (Sn), una aleación del metal, un compuesto que contiene el metal, una aleación del metal que contiene estaño (Sn) y cobalto (Co) o similar, descrito en los documentos WO 2004/100293 A1 y JP-A-2008-016424.

Cuando se usa como electrodo, el metal puede presentar una alta capacidad de carga, así como proporcionar una expansión y contracción de volumen relativamente pequeña acompañada de carga-descarga, y por tanto se prefiere. Además, se sabe que cuando se usan estos metales como electrodo negativo de la batería secundaria de litio, componen una aleación con Li en carga, para presentar alta capacidad de carga, y por tanto se prefieren también en

vista de este punto.

Más aún, también pueden usarse el material activo de electrodo negativo formado por un pilar de silicio que tiene un diámetro submicrométrico, o el material activo de electrodo negativo compuesto por una fibra que se compone de silicio, descrita, por ejemplo, en los documentos WO 2004/042851 A1 y WO 2007/083155 A1.

Como (d), óxido de litio y titanio, incluido como material activo de electrodo negativo, se incluyen, por ejemplo, titanato de litio que tiene una estructura de tipo espinela, titanato de litio que tiene una estructura de tipo ramsdellita o similar. Como titanato de litio que tiene una estructura de tipo espinela, se incluyen, por ejemplo, $\text{Li}_{4+\alpha}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (α cambia dentro de un intervalo de $0 \leq \alpha \leq 3$ en función de una reacción de carga-descarga). Además, como titanato de litio que tiene una estructura de tipo ramsdellita, se incluyen, por ejemplo, $\text{Li}_{2+\beta}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (β cambia dentro de un intervalo de $0 \leq \beta \leq 3$ en función de una reacción de carga-descarga).

Estos materiales activos de electrodo negativo pueden prepararse según un método de producción descrito en, por ejemplo, los documentos JP-A-2007-018883, JP-A-2009-176752 o similares.

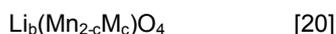
Como electrodo negativo, es general una composición que tiene el material activo de electrodo negativo anterior formado sobre un colector tal como una lámina de cobre o metal expandido. Con el fin de potenciar la propiedad adhesiva del material activo de electrodo negativo al colector, por ejemplo, puede usarse un agente aglutinante tal como, por ejemplo, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), carboximetilcelulosa (CMC), terpolímero de etileno-propileno-dieno, y también puede usarse negro de carbón, carbono en fibras cortas monocristalinas amorfas, o similar añadiéndolo como agente auxiliar conductor.

El electrodo negativo puede prepararse mezclando el material activo de electrodo negativo con el agente aglutinante anterior y el agente auxiliar conductor, añadiendo y amasando en el mismo un disolvente con alto punto de ebullición tal como 1-metil-2-pirrolidona para obtener una mezcla de electrodo negativo, y luego recubriendo esta mezcla de electrodo negativo sobre una lámina de cobre o similar de un colector, secando, moldeando por compresión, y luego sometiendo a tratamiento térmico a una temperatura de aproximadamente 50°C a 250°C, durante de aproximadamente 2 a 8 horas a vacío.

Además, en el caso en el que se usa grafito como material activo de electrodo negativo, para potenciar adicionalmente la capacidad de una batería, la densidad de la parte de electrodo negativo excluyendo el colector es habitualmente de 1,4 g/cm³ o mayor, preferiblemente de 1,5 g/cm³ o mayor, y más preferiblemente de 1,7 g/cm³ o mayor, como límite inferior. Además, el límite superior es habitualmente de 2,1 g/cm³ o menor, y preferiblemente de 1,9 g/cm³ o menor.

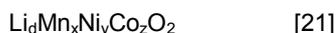
El material activo de electrodo positivo que compone el electrodo positivo puede formarse a partir de diversos materiales capaces de carga-descarga, y se incluyen, por ejemplo, el que contiene al menos uno de (e) cobaltato de litio (LiCoO₂), (f) el óxido complejo de litio y manganeso que tiene una estructura de tipo espinela, (g) el óxido complejo de litio y metal de transición que tiene una estructura laminar, que contiene manganeso, níquel y cobalto, y (h) la sal de fosfato de tipo olivino que contiene litio.

Como (f), el óxido complejo de litio y manganeso que tiene una estructura de tipo espinela, incluido como material activo de electrodo positivo, se incluyen, por ejemplo, el óxido complejo de litio y manganeso que tiene una estructura de tipo espinela representado por la fórmula general [20]:



(en la que M es al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Ni, Co, Fe, Mg, Cr, Cu, Al y Ti; b satisface $1,05 \leq b \leq 1,15$; y c satisface $0,05 \leq c \leq 0,20$), y específicamente, se incluyen, por ejemplo, LiMn₂O₄, LiMn_{1,9}Al_{0,1}O₄, LiMn_{1,95}Al_{0,05}O₄ o similar.

Como (g), el óxido complejo de litio y metal de transición que tiene una estructura laminar, que contiene manganeso, níquel y cobalto, incluido como material activo de electrodo positivo, se incluyen, por ejemplo, el óxido complejo que contiene litio representado por la fórmula general [21]:



(en la que d satisface $0 \leq d \leq 1,2$; y x, y y z satisfacen las condiciones de $x+y+z=1$, $0 < x \leq 0,5$, $0 < y \leq 0,5$, y $z \geq 0$), incluye específicamente, por ejemplo, LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiCo_{1-a}Ni_aO₂ ($0,01 < a < 1$), LiMnO₂, Li[Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}]O₂, Li[Mn_{0,3}Ni_{0,5}Co_{0,2}]O₂, Li[Mn_{0,2}Ni_{0,6}Co_{0,2}]O₂ o similar. Entre éstos, con el fin de aumentar la estabilidad estructural del mismo y potenciar la seguridad a alta temperatura en una batería secundaria de litio, se prefiere el que contiene manganeso, en particular, con el fin de aumentar las características de eficiencia de la batería secundaria de litio, se prefiere más el que contiene además cobalto, y como ejemplo específico preferido de tales, se incluyen, por ejemplo, Li[Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}]O₂, Li[Mn_{0,3}Ni_{0,5}Co_{0,2}]O₂, Li[Mn_{0,2}Ni_{0,6}Co_{0,2}]O₂ o similar, que tiene un región de carga-descarga a,

por ejemplo, 4,3 V o mayor.

Además, se prefiere que el óxido complejo que contiene litio contenga además una cantidad pequeña de elemento metaloide tal como, por ejemplo, B, un elemento de metal alcalinotérreo tal como, por ejemplo, Mg, un elemento metálico tal como, por ejemplo, Al, Zn, Sn, y al menos un elemento seleccionado de, por ejemplo, Ti, Cr, V, Fe, Cu, Nb, Y, Zr o similar, y entre éstos, se prefieren más B, Mg, Al, Sn o similar.

Como (h), la sal de fosfato de tipo olivino que contiene litio, incluido como material activo de electrodo positivo, se incluyen, por ejemplo, el representado por la fórmula general [22]:



(en la que M es al menos uno seleccionado de Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Nb, Mg, Al, Ti, W, Zr y Cd; y q satisface $0 \leq q \leq 0,5$), por ejemplo, LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , LiMnPO_4 o similar, y entre éstos, se prefiere LiFePO_4 o LiMnPO_4 .

Como material activo de electrodo positivo, puede contenerse al menos uno seleccionado de los componentes (e) a (h) anteriores, como componente principal, y como el otro que va a contenerse, se incluyen un calcogenuro de elemento de transición tal como, por ejemplo, FeS_2 , TiS_2 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 ; un polímero tal como, por ejemplo, poliacetileno, polipirrol.

En el caso de ajustar la tensión de terminación de carga a una tensión de batería de 4,25 V o mayor, se prefiere más (g) el óxido complejo de litio y metal de transición que tiene una estructura laminar, que contiene manganeso, níquel y cobalto, de entre los materiales activos de electrodo positivo.

El electrodo positivo puede prepararse mezclando el material activo de electrodo positivo con un agente conductor tal como, por ejemplo, negro de acetileno, negro de carbón, y un agente de aglutinante tal como, por ejemplo, politetrafluoro-etileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), carboximetilcelulosa (CMC), terpolímero de etileno-propileno-dieno, añadiendo y amasando en el mismo un disolvente con alto punto de ebullición tal como 1-metil-2-pirrolidona para obtener un mezcla de electrodo positivo, y luego recubriendo esta mezcla de electrodo positivo sobre un colector tal como una lámina metálica compuesta por aluminio, titanio o acero inoxidable, metal expandido, secando y moldeando por compresión, y luego mediante tratamiento térmico a de aproximadamente 50°C a 250°C durante de aproximadamente 2 a 8 horas a vacío.

La densidad de la parte de electrodo positivo excluyendo un colector es habitualmente de 2 g/cm^3 o mayor, preferiblemente de 3 g/cm^3 o mayor y más preferiblemente de $3,4 \text{ g/cm}^3$ o mayor, como límite inferior, y habitualmente de 4 g/cm^3 o menor, como límite superior, para potenciar más aún la capacidad de una batería.

Como separador que tiene polietileno como componente principal, se incluye una película que aísla eléctricamente el electrodo positivo y el electrodo negativo, y permite transmitir un ion litio, y específicamente se incluye, por ejemplo, una película de polímero microporoso tal como una película de poliolefina porosa. Como ejemplo específico de la película de poliolefina porosa, por ejemplo, puede usarse la película de polietileno poroso sola, o pueden usarse la película de polietileno poroso y una película de polipropileno poroso como película de múltiples capas mediante superposición. Además, se incluyen una película de múltiples capas de la película de polietileno poroso y una película de polipropileno o similar.

Como resina poliolefínica que va a usarse para la película de poliolefina porosa, se incluyen, por ejemplo, polietileno de alta densidad que tiene una densidad por encima de $0,94 \text{ g/cm}^3$, polietileno de densidad media que tiene un intervalo de densidad de $0,93 \text{ g/cm}^3$ a $0,94 \text{ g/cm}^3$, polietileno de baja densidad que tiene una densidad menor de $0,93 \text{ g/cm}^3$, un polietileno de baja densidad lineal o similar. Entre éstos, en vista de potenciar la resistencia de la película de la película microporosa, se usan preferiblemente el polietileno de alta densidad y el polietileno de densidad media. Éstos pueden usarse solos o como mezcla.

Se prefiere que estas películas estén procesadas para ser microporosas, de modo que se transmitan fácilmente iones al sumergirlos en una disolución electrolítica. Como método para preparar estas películas microporosas, se incluyen, un "método de separación de fases" en el que, por ejemplo, se forma una película mientras que se separan las microfases en una disolución de un compuesto polimérico y un disolvente, y el disolvente se elimina mediante extracción para obtener una película microporosa; un "método de estiramiento" en el que, por ejemplo, se extruye un compuesto polimérico fundido en alto estiraje para formar una película y luego se trata con calor para alinear los cristales en una dirección, y más aún mediante estiramiento para formar huecos entre los cristales para obtener una película microporosa; o similar, y el método se selecciona según sea apropiado en función de la película.

Además, como separador, también puede usarse un electrolito polimérico. Como electrolito polimérico, por ejemplo, también puede usarse una sustancia polimérica disuelta con una sal de litio, una sustancia polimérica hinchada con la disolución electrolítica o similar, sin embargo, no debe limitarse a las mismas.

La disolución electrolítica no acuosa de la presente invención puede usarse para obtener un electrolito polimérico hinchando una sustancia polimérica, así como puede sumergirse la disolución electrolítica no acuosa en un separador que tiene una forma de usar una película de poliolefina porosa y un electrolito polimérico conjuntamente.

5 Como combinaciones preferidas de la batería de disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, se incluyen, por ejemplo, los siguientes componentes (V) a (XII):

[La batería de disolución electrolítica no acuosa (V)]

10 (i) la disolución electrolítica no acuosa: la disolución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, (2) un disolvente no acuoso y (3) una sal de litio (una disolución de electrolito) (corresponde a la disolución electrolítica no acuosa (I) de la presente invención),

15 (ii) un electrodo negativo: un electrodo negativo que contiene (a) un material de carbono que tiene un valor d de un plano de red cristalina (plano 002) en difracción de rayos X de 0,340 nm o menor, como componente principal del material activo de electrodo negativo,

20 (iii) un electrodo positivo: un electrodo positivo que contiene (e) cobaltato de litio, como componente principal de un material activo de electrodo positivo,

(iv) un separador: un separador compuesto por polietileno microporoso.

[La batería de disolución electrolítica no acuosa (VI)]

25 (i) la disolución electrolítica no acuosa: la disolución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, (2) un disolvente no acuoso, (3) una sal de litio (una disolución de electrolito) y (4) un agente formador de película de electrodo negativo (corresponde a la disolución electrolítica no acuosa (II) de la presente invención),

30 (ii) un electrodo negativo: un electrodo negativo que contiene (a) un material de carbono que tiene un valor d de un plano de red cristalina (plano 002) en difracción de rayos X de 0,340 nm o menor, como componente principal de un material activo de electrodo negativo,

35 (iii) un electrodo positivo: un electrodo positivo que contiene (e) cobaltato de litio, como componente principal de un material activo de electrodo positivo,

(iv) un separador: un separador compuesto por polietileno microporoso.

[La batería de disolución electrolítica no acuosa (VII)]

40 (i) la disolución electrolítica no acuosa: la disolución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, (2) un disolvente no acuoso, (3) una sal de litio (una disolución de electrolito) y (4) un inhibidor de burbujas (corresponde a la disolución electrolítica no acuosa (III) de la presente invención),

45 (ii) un electrodo negativo: un electrodo negativo que contiene (a) un material de carbono que tiene un valor d de un plano de red cristalina (plano 002) en difracción de rayos X de 0,340 nm o menor, como componente principal de un material activo de electrodo negativo,

50 (iii) un electrodo positivo: un electrodo positivo que contiene (e) cobaltato de litio, como componente principal de un material activo de electrodo positivo,

(iv) un separador: un separador compuesto por polietileno microporoso.

55 [La batería de disolución electrolítica no acuosa (VIII)]

60 (i) la disolución electrolítica no acuosa: la disolución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, (2) un disolvente no acuoso, (3) una sal de litio (una disolución de electrolito), (4) un agente formador de película de electrodo negativo y (5) un inhibidor de burbujas (corresponde a la disolución electrolítica no acuosa (IV) de la presente invención),

65 (ii) un electrodo negativo: un electrodo negativo que contiene (a) un material de carbono que tiene un valor d de un plano de red cristalina (plano 002) en difracción de rayos X de 0,340 nm o menor, y/o (c) una aleación de una o más clases de metales seleccionados de Sn, Si, Pb y Al, y litio, como componente principal de un material activo de electrodo negativo,

(iii) un electrodo positivo: un electrodo positivo que contiene (e) cobaltato de litio, como componente principal de un material activo de electrodo positivo,

(iv) un separador: un separador compuesto por polietileno microporoso.

5

[La batería de disolución electrolítica no acuosa (IX)]

(i) la disolución electrolítica no acuosa: la disolución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención, (2) un disolvente no acuoso, (3) una sal de litio (una disolución de electrolito), (4) un agente formador de película de electrodo negativo y (5) un inhibidor de burbujas (corresponde a la disolución electrolítica no acuosa (IV) de la presente invención),

10

(ii) un electrodo negativo: un electrodo negativo que contiene (a) un material de carbono que tiene un valor d de un plano de red cristalina (plano 002) en difracción de rayos X de 0,340 nm o menor, y/o (c) una aleación de al menos un metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al, y litio, como componente principal de un material activo de electrodo negativo,

15

(iii) un electrodo positivo: un electrodo positivo que contiene (f) un óxido complejo de litio y manganeso que tiene una estructura de tipo espinela, y/o (h) una sal de fosfato de tipo olivino que contiene litio, como componente principal de un material activo de electrodo positivo,

20

(iv) un separador: un separador compuesto por polietileno microporoso.

[La batería de disolución electrolítica no acuosa (X)]

25

(i) la disolución electrolítica no acuosa: la disolución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención, (2) un disolvente no acuoso, (3) una sal de litio (una disolución de electrolito), (4) un agente formador de película de electrodo negativo y (5) un inhibidor de burbujas (corresponde a la disolución electrolítica no acuosa (IV) de la presente invención),

30

(ii) un electrodo negativo: un electrodo negativo que contiene (a) un material de carbono que tiene un valor d de un plano de red cristalina (plano 002) en difracción de rayos X de 0,340 nm o menor, y/o (c) una aleación de al menos un metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al, y litio, como componente principal de un material activo de electrodo negativo,

35

(iii) un electrodo positivo: un electrodo positivo que contiene (g) un óxido complejo de litio y metal de transición que tiene una estructura laminar que contiene manganeso, níquel y cobalto, como componente principal de un material activo de electrodo positivo,

40

(iv) un separador: un separador compuesto por polietileno microporoso.

[La batería de disolución electrolítica no acuosa (XI)]

(i) la disolución electrolítica no acuosa: la disolución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención, (2) un disolvente no acuoso, (3) una sal de litio (una disolución de electrolito), (4) un agente formador de película de electrodo negativo y (5) un inhibidor de burbujas (corresponde a la disolución electrolítica no acuosa (IV) de la presente invención),

45

(ii) un electrodo negativo: un electrodo negativo que contiene (d) un óxido de litio y titanio, como componente principal de un material activo de electrodo negativo,

50

(iii) un electrodo positivo: un electrodo positivo que contiene (e) un cobaltato de litio, como componente principal de un material activo de electrodo positivo,

55

(iv) un separador: un separador compuesto por polietileno microporoso.

[La batería de disolución electrolítica no acuosa (XII)]

(i) la disolución electrolítica no acuosa: la disolución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención, (2) un disolvente no acuoso, (3) una sal de litio (una disolución de electrolito), (4) un agente formador de película de electrodo negativo y (5) un inhibidor de burbujas (corresponde a la disolución electrolítica no acuosa (IV) de la presente invención),

60

(ii) un electrodo negativo: un electrodo negativo que contiene (d) un óxido de litio y titanio, como componente principal de un material activo de electrodo negativo,

65

(iii) un electrodo positivo: un electrodo positivo que contiene (f) un óxido complejo de litio y manganeso que tiene una estructura de tipo espinela, y/o un óxido complejo de litio y metal de transición que tiene una estructura laminar que contiene manganeso, níquel y cobalto, como componente principal de un material activo de electrodo positivo,

5 (iv) un separador: un separador de dos capas compuesto por polietileno microporoso/polipropileno microporoso.

La forma de una batería secundaria usando la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención no está particularmente limitada, y pueden tomarse diversas formas tales como de tipo cilindro, de tipo cuadrado, de tipo laminado en aluminio, de tipo de botón plana, de tipo botón.

10 En la preparación de la batería de disolución electrolítica no acuosa que usa la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, como material de envasado externo de la batería, se usa un material metálico, o una película de cuerpo laminado de metal-resina (una hoja laminada de aluminio tal como lámina de aluminio o similar que tiene recubrimiento de resina en ambas superficies). Como material metálico, se incluyen, por ejemplo, una placa de acero metalizada con níquel, una placa de acero inoxidable, una placa de acero inoxidable metalizada con níquel, aluminio o una aleación del mismo, níquel, titanio, o similar. La forma tal como una circular similar a cilindro, cuadrada similar a cilindro, similar a caja delgada puede determinarse según sea apropiado en función de las aplicaciones de una batería. Considerando las propiedades de productividad y sellado, se prefiere que se use en forma de lata de metal fabricada para dar estas formas.

20 Como método de sellado del envase externo de metal, puede adoptarse cualquier método habitualmente usado en este campo y se incluyen, por ejemplo, soldadura láser, retacado, soldadura eléctrica o similar.

25 Además, este envase externo de metal también puede instalarse con un estructura de rotura que tiene una función de escape de gas cuando aumenta la presión interna, un mecanismo de interrupción de corriente de un terminal de electrodo, y un elemento PTC (coeficiente de temperatura positivo) que tiene un mecanismo de interrupción de corriente cuando aumenta la temperatura.

30 Como método para preparar el envase externo usando una película laminada de metal-resina, puede adoptarse cualquier método habitualmente usado en este campo y se incluye un método, por ejemplo, laminación en húmedo, recubrimiento por extrusión, laminación con extrusión conjunta, laminación en seco o similar.

35 En el caso de envasado de un cuerpo laminado de elemento de batería dispuesto con un terminal de electrodo en el envase externo, usando la película laminada de metal-resina, puede adoptarse cualquier procedimiento de envasado siempre que se logre un sellado final usando el envase externo, sin embargo, se prefiere un método tal que produzca el terminal de electrodo en un estado similar a cilindro o similar a bolsa, de antemano, que tiene una parte restante que sobresale de terminal de electrodo, y carga el cuerpo laminado de elemento de batería en el envase externo, y luego sella una parte de abertura del envase externo, de modo que sobresale el terminal de electrodo. Como método para sellar, se incluye un método para termosellar las capas de resina termoplástica opuestas en el lado más interno, mediante sellado por impulso, sellado con calor, sellado a alta frecuencia o similar, sin embargo, no debe limitarse especialmente al mismo.

45 Además, para cubrir el extremo del envase externo con un material aislante en la parte extraíble del terminal de electrodo del envase externo, o para instalar una región de fractura en una parte de una capa de metal que compone el envase externo permite impedir cortocircuitos a través de la capa de metal, en el caso de doblar el terminal de electrodo, y por tanto es eficaz para potenciar la seguridad y fiabilidad de una batería.

50 A continuación se facilitará brevemente una explicación sobre el efecto obtenido mediante un aspecto típico de la presente invención dado a conocer en la presente divulgación, tal como sigue. Es decir, según la presente invención, mediante el uso de la disolución electrolítica no acuosa que contiene un derivado novedoso de metilendisulfonato no mostrado de ninguna manera en un sistema convencional, en un intervalo de cantidad de adición predeterminado de la presente invención, la disolución electrolítica no acuosa tiene estabilidad a alta temperatura o un buen efecto de formación de recubrimiento, por tanto no sólo la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo, las características iniciales o las características de almacenamiento a alta temperatura se vuelven buenas sino que también puede proporcionarse la batería de disolución electrolítica no acuosa, que permite suprimir la generación de gas en el interior de la batería. Además, puede mantener la capacidad inicial en la preparación de la batería, incluso en la repetición de un ciclo de carga-descarga, y por tanto puede proporcionarse la batería de disolución electrolítica no acuosa que tiene buenas características de ciclo.

60 Además, el método de producción de la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención permite suprimir la generación de un ácido libre e impedir el deterioro de la disolución electrolítica no acuosa, y por tanto logra proporcionar una buena disolución electrolítica no acuosa manteniendo la calidad de la misma.

65 Ejemplos

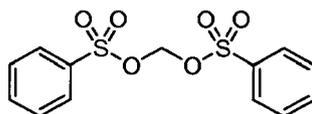
Se proporcionará a continuación una explicación en más detalle sobre la presente invención, con referencia a

ejemplos de síntesis, ejemplos experimentales, ejemplos experimentales comparativos, ejemplos comparativos y ejemplos mostrados a continuación; sin embargo, la presente invención no debe limitarse a estos ejemplos.

Ejemplo de síntesis (el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención y un compuesto comparativo)

[El derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención]

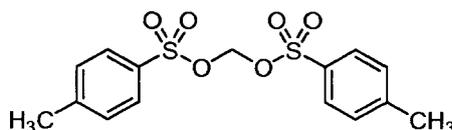
Ejemplo de síntesis 1. Síntesis del compuesto No. 1 [metileno-bis(bencenosulfonato)]



En carbonato de dimetilo (10 ml), se hicieron reaccionar metileno-bis(clorosulfato) ($\text{ClSO}_2\text{OCH}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$) (1,5 g, 6,1 mmol) sintetizado según un método descrito en la patente estadounidense No. 4649209 y una sal de piridinio de ácido bencenosulfónico (2,8 g, 12,0 mmol) con agitación a 55°C durante 3 horas. Tras completarse la reacción, se retiró por filtración una sal de clorosulfato de piridinio depositada y se concentró a presión reducida para obtener un sólido de color marrón oscuro delgado. Mediante purificación usando recristalización tras tratamiento de adsorción con carbono activado, se obtuvo metileno-bis(bencenosulfonato) con un rendimiento del 58% (1,2 g, 3,5 mmol), como sustancia objetivo. A continuación se muestra el resultado de la medición con $^1\text{H-RMN}$.

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN); $\delta = 7,75\text{-}7,70$ (m, 6H), 7,58-7,53 (m, 4H), 5,82 (s, 2H).

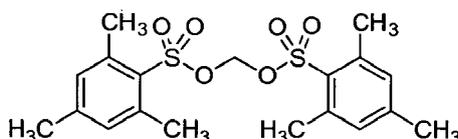
Ejemplo de síntesis 2. Síntesis del compuesto No. 2 [metileno-bis(4-metilbencenosulfonato)]



Se obtuvo metileno-bis(4-metilbencenosulfonato) con un rendimiento del 53% (1,2 g, 3,2 mmol) mediante tratamiento de manera similar a como en el ejemplo de síntesis 1, excepto en que se usó una sal de 4-metilbencenosulfonato de piridinio (3,0 g, 12,0 mmol) en lugar de una sal de bencenosulfonato de piridinio (2,8 g, 12,0 mmol) en el ejemplo de síntesis 1. A continuación se muestra el resultado de la medición con $^1\text{H-RMN}$.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3); $\delta = 7,61\text{-}7,58$ (d, 4H), 7,26-7,24 (d, 4H), 5,81 (s, 2H), 2,45 (s, 6H).

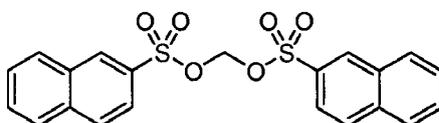
Ejemplo de síntesis 3. Síntesis del compuesto No. 4 [metileno-bis(2,4,6-trimetilbencenosulfonato)]



Se obtuvo metileno-bis(2,4,6-trimetilbencenosulfonato) con un rendimiento del 11% (24,3 g, 0,059 mol) mediante tratamiento de manera similar a como en el ejemplo de síntesis 1, excepto en que se usó una sal de mesitilensulfonato de piridinio (151 g, 0,540 mol) en lugar de una sal de bencenosulfonato de piridinio (2,8 g, 12,0 mmol) en el ejemplo de síntesis 1. A continuación se muestra el resultado de la medición con $^1\text{H-RMN}$.

$^1\text{H-RMN}$ (DMSO); $\delta = 7,02$ (s, 4H), 5,89 (s, 2H), 2,35 (s, 12H), 2,29 (s, 6H).

Ejemplo de síntesis 4. Síntesis del compuesto No. 5 [metileno-bis(2-naftalenosulfonato)]

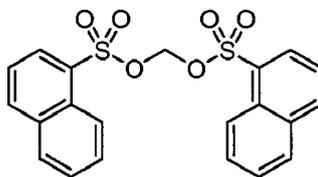


Se obtuvo metileno-bis(2-naftalenosulfonato) con un rendimiento del 60% (1,6 g, 3,7 mmol) mediante tratamiento de manera similar a como en el ejemplo de síntesis 1, excepto en que se usó una sal de 2-naftalenosulfonato de piridinio (3,5 g, 12,0 mmol) en lugar de una sal de bencenosulfonato de piridinio (2,8 g, 12,0 mmol) en el ejemplo de

síntesis 1. A continuación se muestra el resultado de la medición con $^1\text{H-RMN}$.

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN); $\delta = 8,25$ (s, 2H), 7,87-7,85 (m, 4H), 7,74-7,62 (m, 6H), 7,49-7,47 (d, 2H), 5,95 (s, 2H).

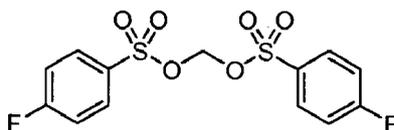
5 Ejemplo de síntesis 5. Síntesis del compuesto No. 6 [metileno-bis(1-naftalenosulfonato)]



10 Se obtuvo metileno-bis(1-naftalenosulfonato) con un rendimiento del 46% (1,2 g, 2,8 mmol) mediante tratamiento de manera similar a como en el ejemplo de síntesis 1, excepto en que se usó una sal de 1-naftalenosulfonato de piridinio (3,4 g, 12,0 mmol) en lugar de una sal de benzenosulfonato de piridinio (2,8 g, 12,0 mmol) en el ejemplo de síntesis 1. A continuación se muestra el resultado de la medición con $^1\text{H-RMN}$.

15 $^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN); $\delta = 8,12$ -8,10 (m, 4H), 8,03-7,95 (m, 4H), 7,64-7,56 (m, 4H), 7,49-7,41 (t, 2H), 5,83 (s, 2H).

15 Ejemplo de síntesis 6. Síntesis del compuesto No. 7 [metileno-bis(4-fluorobenzenosulfonato)]



20 En n-hexano (10 ml), se hicieron reaccionar diyodometano (1,0 g, 3,7 mmol) y 4-fluorobenzenosulfonato de plata (2,2 g, 7,8 mmol) a reflujo con calentamiento durante 4 horas. Tras completarse la reacción, se retiró por filtración un yoduro de plata depositado y se concentró a presión reducida para obtener un sólido de color marrón delgado. Mediante filtración de carbono activado tras tratamiento de adsorción con carbono activado, se obtuvo metileno-bis(4-fluorobenzenosulfonato) con un rendimiento del 76% (0,9 g, 2,9 mmol), como sustancia objetivo. A continuación se muestra el resultado de la medición con $^1\text{H-RMN}$.

25

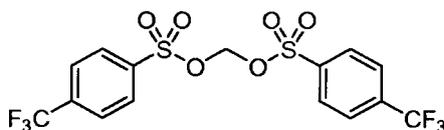
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3); $\delta = 7,79$ -7,76 (d, 4H), 7,29-7,24 (d, 4H), 5,85 (s, 2H).

30 Ejemplo de síntesis 7. Síntesis del compuesto No. 8 [metileno-bis(pentafluorobenzenosulfonato)]

35 Se obtuvo metileno-bis(pentafluorobenzenosulfonato) con un rendimiento del 85% (1,7 g, 3,3 mmol) mediante tratamiento de manera similar a como en el ejemplo de síntesis 6, excepto en que se usó pentafluorobenzenosulfonato de plata (2,7 g, 7,8 mmol) en lugar de 4-fluorobenzenosulfonato de plata (2,0 g, 7,8 mmol) en el ejemplo de síntesis 6. A continuación se muestra el resultado de la medición con $^1\text{H-RMN}$.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3); $\delta = 6,08$ (s, 2H).

40 Ejemplo de síntesis 8. Síntesis del compuesto No. 10 [metileno-bis(4-trifluorometilbenzenosulfonato)]

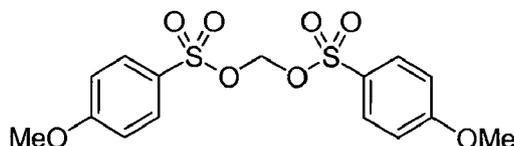


45 Se obtuvo metileno-bis(4-trifluorometilbenzenosulfonato) con un rendimiento del 55% (1,0 g, 2,1 mmol) mediante tratamiento de manera similar a como en el ejemplo de síntesis 6, excepto en que se usó 4-trifluorometilbenzenosulfonato de plata (2,6 g, 7,8 mmol) en lugar de 4-fluorobenzenosulfonato de plata (2,2 g, 7,8 mmol) en el ejemplo de síntesis 6. A continuación se muestra el resultado de la medición con $^1\text{H-RMN}$.

$^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN); $\delta = 7,91-7,89$ (d, 4H), $7,83-7,81$ (d, 4H), $5,94$ (s, 2H).

Ejemplo de síntesis 9. Síntesis del compuesto No. 13 [metilenbis(4-metoxilbencenosulfonato)]

5



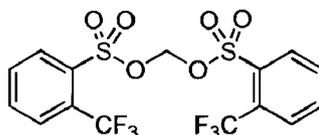
10

En carbonato de dimetilo (30 ml), se hicieron reaccionar metilenbis(clorosulfato) ($\text{ClSO}_2\text{OCH}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$) (4,5 g, 13 mmol) y una sal de 4-metoxibenceno-sulfonato de piridinio (7 g, 26 mmol) con agitación a 55°C durante 2 horas. Tras completarse la reacción, se retiró por filtración una sal de clorosulfonato de piridinio depositada y se concentró a presión reducida para obtener un aceite transparente de color rojo pálido. Mediante purificación usando recristalización, se obtuvo metilenbis(4-metoxilbencenosulfonato) con un rendimiento del 32% (1,65 g, 4,2 mmol), como sustancia objetivo. A continuación se muestra el resultado de la medición con $^1\text{H-RMN}$.

15

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3); $\delta = 7,62$ (d, 4H), $6,88$ (d, 4H), $5,81$ (s, 2H), $3,88$ (s, 6H).

Ejemplo de síntesis 10. Síntesis del compuesto No. 14 [metilenbis(2-(trifluorometil)bencenosulfonato)]



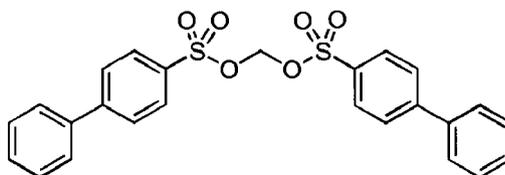
20

Se obtuvo metilenbis(2-(trifluorometil)bencenosulfonato) con un rendimiento del 39% (0,71 g, 1,5 mmol) mediante tratamiento de manera similar a como en el ejemplo de síntesis 6, excepto en que se usó 2-(trifluorometil)bencenosulfonato de plata (2,6 g, 7,8 mmol) en lugar de 4-fluorobencenosulfonato de plata (2,0 g, 7,8 mmol) en el ejemplo de síntesis 6. A continuación se muestra el resultado de la medición con $^1\text{H-RMN}$.

25

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3); $\delta = 5,94$ (s, 2H), $7,71-7,85$ (m, 6H), $8,15$ (d, 2H).

Ejemplo de síntesis 11. Síntesis del compuesto No. 15 [metilenbis(4-fenilbencenosulfonato)]



30

Se obtuvo metilenbis(4-fenilbencenosulfonato) con un rendimiento del 65% (1,9 g, 3,9 mmol) mediante tratamiento de manera similar a como en el ejemplo de síntesis 1, excepto en que se usó una sal de 4-fenilbencenosulfonato de piridinio (3,8 g, 12,0 mmol) en lugar de una sal de bencenosulfonato de piridinio (2,8 g, 12,0 mmol) en el ejemplo de síntesis 1. A continuación se muestra el resultado de la medición con $^1\text{H-RMN}$.

35

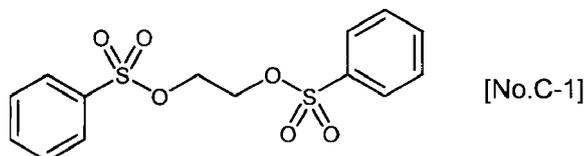
$^1\text{H-RMN}$ (DMSO); $\delta = 7,85-7,80$ (m, 8H), $7,68-7,65$ (m, 4H), $7,52-7,47$ (m, 6H), $6,08$ (s, 2H).

[Compuestos comparativos]

40

Como compuestos comparativos del derivado de metilenbis-sulfonato relevante para la presente invención, se muestran los siguientes derivados de éster de disulfonato.

Un compuesto comparativo No. C-1: etilenbis(bencenosulfonato)



[No.C-1]

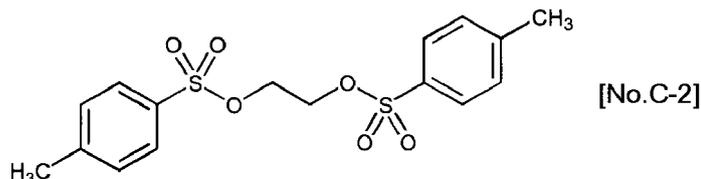
45

Se sintetizó un compuesto comparativo No. C-1 tal como sigue.

En acetonitrilo (190 ml), se hicieron reaccionar cloruro de bencenosulfonilo (35,3 g, 200 mmol), etilenglicol (6,2 g, 100 mmol) y trietilamina (20,2 g, 200 mmol) con agitación a 25°C durante 2 horas. Tras completarse la reacción, se diluyó la disolución con acetato de etilo y se lavó la separación con agua. Se sometió una fase de acetato de etilo a tratamiento de adsorción con carbono activado, y luego se retiró el carbono activado por filtración y se concentró a presión reducida para obtener etilenbis(bencenosulfonato) con un rendimiento del 32% (11,0 g, 32 mmol), como sustancia objetivo. A continuación se muestra el resultado de la medición con ¹H-RMN.

¹H-RMN (CDCl₃); δ = 7,89-7,80 (m, 4H), 7,70-7,64 (t, 2H), 7,59-7,49 (t, 2H), 4,22 (s, 4H).

Un compuesto comparativo No. C-2: etilenbis(4-metilbencenosulfonato)

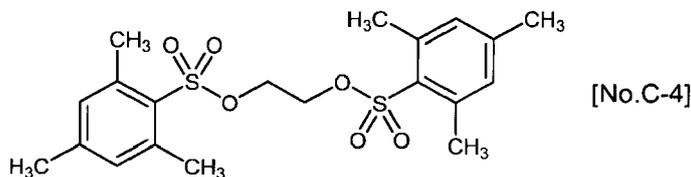


Se sintetizó un compuesto comparativo No. C-2 tal como sigue.

Se obtuvo etilenbis(4-metilbencenosulfonato) con un rendimiento del 51% (18,9 g, 51 mmol) mediante tratamiento de manera similar a como en el compuesto comparativo No. C-1, excepto en que se usó cloruro de 4-metilbencenosulfonilo (38,1 g, 200 mmol) en lugar de cloruro de bencenosulfonilo (35,3 g, 200 mmol) en la síntesis del compuesto comparativo No. C-1. A continuación se muestra el resultado de la medición con ¹H-RMN.

¹H-RMN (CDCl₃); δ = 7,76-7,71 (d, 4H), 7,38-7,31 (d, 4H), 4,19 (s, 4H), 2,49 (s, 6H).

Un compuesto comparativo No. C-4: etilenbis(2,4,6-trimetilbencenosulfonato)

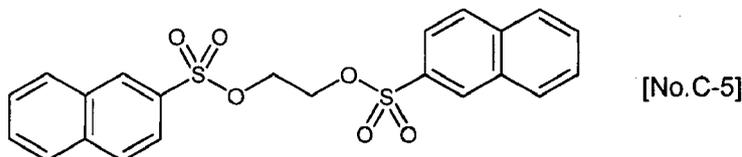


Se sintetizó un compuesto comparativo No. C-4 tal como sigue.

Se obtuvo etilenbis(2,4,6-trimetilbencenosulfonato) con un rendimiento del 35% (15,1 g, 35 mmol) mediante tratamiento de manera similar a como en el compuesto comparativo No. C-1, excepto en que se usó cloruro de mesitilensulfonilo (43,7 g, 200 mmol) en lugar de cloruro de bencenosulfonilo (35,3 g, 200 mmol) en la síntesis del compuesto comparativo No. C-1. A continuación se muestra el resultado de la medición con ¹H-RMN.

¹H-RMN (CDCl₃); δ = 6,95 (s, 4H), 4,14 (t, 4H), 2,56 (s, 12H), 2,32 (s, 6H).

Un compuesto comparativo No. C-5: etilenbis(2-naftalenosulfonato)

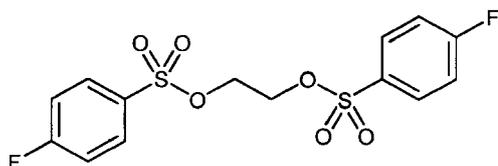


Se sintetizó un compuesto comparativo No. C-5 tal como sigue.

Se obtuvo etilenbis(2-naftalenosulfonato) con un rendimiento del 36% (15,8 g, 36 mmol) mediante tratamiento de manera similar a como en el compuesto comparativo No. C-1, excepto en que se usó cloruro de 2-naftalenosulfonilo (45,3 g, 200 mmol) en lugar de cloruro de bencenosulfonilo (35,3 g, 200 mmol) en la síntesis del compuesto comparativo No. C-1. A continuación se muestra el resultado de la medición con ¹H-RMN.

¹H-RMN (CDCl₃); δ = 8,40 (s, 2H), 7,97-7,86 (m, 6H), 7,75-7,61 (m, 6H), 4,27 (s, 4H).

Un compuesto comparativo No. C-7: etilenbis(4-fluorobencenosulfonato)



[No.C-7]

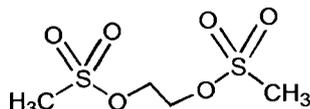
Se sintetizó un compuesto comparativo No. C-7 tal como sigue.

Se obtuvo etilenbis(4-fluorobenzenosulfonato) con un rendimiento del 80% (30,1 g, 80 mmol) mediante tratamiento de manera similar a como en el compuesto comparativo No. C-1, excepto en que se usó cloruro de 4-fluorobenzenosulfonilo (38,9 g, 200 mmol) en lugar de cloruro de benzenosulfonilo (35,3 g, 200 mmol) en la síntesis del compuesto comparativo No. C-1. A continuación se muestra el resultado de la medición con ¹H-RMN.

¹H-RMN (CDCl₃); δ = 7,92-7,86 (m, 4H), 7,26-7,22 (d, 4H), 4,25 (s, 4H).

Se sintetizó el compuesto comparativo No. 16 según un método habitual (por ejemplo, J Reprod Fertil. sept. de 1988; 84(1): 63-9 o similar).

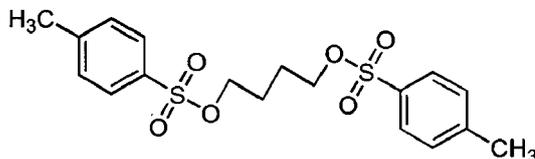
Un compuesto comparativo No. 16: dimetanosulfonato de etilenglicol



[No.16]

Como compuesto comparativo No. 17, se usó un producto comercial (fabricado por Shinsei Chemical Co., Ltd.).

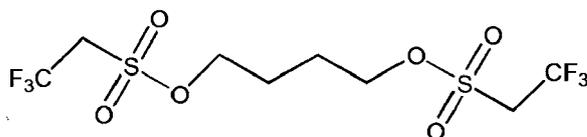
Un compuesto comparativo No. 17: di-p-toluenosulfonato de 1,4-butanodiol



[No.17]

Como compuesto comparativo No. 18, se usó un producto comercial (fabricado por Chemos GmbH, Alemania).

Un compuesto comparativo No. 18: bis(2,2,2-trifluoroetanosulfonato) de 1,4-butanodiol



[No.18]

Ejemplos experimentales 1 a 5 y ejemplos experimentales comparativos 1 a 6

[Preparación de la disolución electrolítica no acuosa]

i) Preparación de una disolución electrolítica patrón 1

En primer lugar, en una caja seca que tiene un punto de rocío de -50°C o menos, se preparó un disolvente mixto de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) (en una razón volumétrica de 3:7), calentados y disueltos de antemano, y luego se añadió LiPF₆, como sal de litio, de modo que se obtuviese una concentración del mismo de 1 mol/l, para preparar la disolución electrolítica patrón 1.

Debe observarse que en esta preparación, se preparó la disolución electrolítica patrón 1 mediante una operación de enfriamiento de modo que la temperatura del líquido no superase los 30°C, y la adición y disolución en primer lugar del 30% en peso del LiPF₆ total en el disolvente mixto, mezclado de antemano, y luego repitiendo dos veces una operación de adición y disolución del 30% en peso del LiPF₆ total, y finalmente mediante la adición y disolución del 10% en peso restante de LiPF₆. La temperatura máxima del líquido en (A) la etapa de mezclado del disolvente no acuoso y (B) la etapa de disolución de la sal de litio, en la preparación de la disolución electrolítica patrón 1, fue de 20°C y 26°C, respectivamente.

ii) Preparación de la disolución electrolítica no acuosa 1

5 Luego, mediante la adición del derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, descrito en la siguiente tabla 1, en una cantidad predeterminada descrita en la siguiente tabla 1, a la disolución electrolítica patrón 1 obtenida en i), se prepararon las disoluciones electrolíticas no acuosas a-1 a a-5.

10 Además, una disolución electrolítica no acuosa b-1 a la que no se le ha añadido el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención (blanco: la disolución electrolítica patrón 1), y las disoluciones electrolíticas no acuosas b-2 a b-6 a las que se les añadieron los compuestos comparativos No. C-1, C-2, C-4, C-5 o C-7, en una cantidad predeterminada descrita en la siguiente tabla 1, a la disolución electrolítica patrón 1, se adoptaron como ejemplos comparativos. Más aún, se muestran conjuntamente en la tabla 1 el valor de humedad y el valor de ácido libre tras la preparación de las diversas disoluciones electrolíticas no acuosas. Debe observarse que el valor de humedad de la disolución electrolítica no acuosa tras la preparación se midió usando un microaparato de medición de humedad (aparato de valoración coulombimétrica Carl Fisher, CA-200, fabricado por Mitsubishi Chemical Analytec Co., Ltd.).

20 Se realizó la medición del ácido libre tomando una muestra de 20 g de cada disolución electrolítica no acuosa, en una caja seca que tiene un punto de rocío de -40°C o menos, sellándola y sacándola de la caja seca, y luego cargando rápidamente 20,0 g de la disolución en 100 g de hielo-agua (50 g de hielo + 50 g de agua), y tras añadir tres gotas de un indicador de azul de bromotimol, mediante valoración de neutralización usando una disolución acuosa de hidróxido de sodio 0,1 mol/l, con agitación.

[Tabla 1]

25

No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	Temperatura máxima del líquido de la disolución electrolítica no acuosa en la etapa de disolución del compuesto (C)	Humedad y ácido libre de la disolución electrolítica no acuosa tras la preparación	
				Humedad	Ácido libre
a-1	No. de compuesto 1	0,1	25°C	2 ppm	23 ppm
a-2	No. de compuesto 2	0,1	25°C	3 ppm	22 ppm
a-3	No. de compuesto 4	0,1	26°C	3 ppm	24 ppm
a-4	No. de compuesto 5	0,1	25°C	3 ppm	23 ppm
a-5	No. de compuesto 7	0,1	26°C	3 ppm	23 ppm
b-1	Ninguno	-	26°C	3 ppm	24 ppm
b-2	No. de compuesto comparativo C-1	0,1	26°C	3 ppm	26 ppm
b-3	No. de compuesto comparativo C-2	0,1	26°C	3 ppm	24 ppm
b-4	No. de compuesto comparativo C-3	0,1	26°C	3 ppm	26 ppm
b-5	No. de compuesto comparativo C-4	0,1	26°C	3 ppm	24 ppm
b-6	No. de compuesto comparativo C-5	0,1	26°C	3 ppm	26 ppm

[Preparación de un electrodo negativo]

30 Se añadieron 93 partes en peso de un material de carbono (MCMB25-28, fabricado por Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.), como material activo de electrodo negativo, a una disolución, en la que se disolvieron 7 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-pirridona, de antemano, se dispersaron uniformemente y se mezclaron, para preparar la suspensión de mezcla de electrodo negativo. Se recubrió la suspensión de mezcla de electrodo negativo resultante sobre un colector de electrodo negativo compuesto por una lámina de cobre con un grosor de 18 μm , se secó y luego se moldeó por compresión y se perforó ésta hasta un

diámetro de 17,5 mm para preparar el electrodo negativo de tipo botón.

[Preparación de un electrodo positivo]

- 5 Se mezclaron 94 partes en peso de LiCoO_2 (C-5H, fabricado por Nippon Chemical Industries Co., Ltd.), como material activo de electrodo positivo, y 3 partes en peso de negro de acetileno, como agente conductor, que se añadieron y se dispersaron uniformemente y se mezclaron en una disolución, en la que se disolvieron 3 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-piridona, de antemano, para preparar la suspensión de mezcla de LiCoO_2 . Se recubrió la suspensión de mezcla de LiCoO_2 resultante sobre una lámina de aluminio con un grosor de 20 μm , se secó, se moldeó por compresión y se perforó ésta hasta un diámetro de 16,0 mm para preparar el electrodo positivo.

[Preparación de una batería de tipo botón]

- 15 Se laminaron el electrodo negativo con un diámetro de 17,5 mm, el electrodo positivo con un diámetro de 16,0 mm y un separador (E25MMS, fabricado por Tonen Chemical Nasu Co., Ltd.) compuesto por una película de polietileno microporoso con un grosor de 25 μm y un diámetro de 18,0 mm, y se dispusieron, en el orden del electrodo negativo, el separador y el electrodo positivo, en una batería inoxidable que puede tener un tamaño 2032. Después de eso, se vertieron 900 μl de una disolución electrolítica no acuosa en el electrodo negativo, el separador y el electrodo positivo a vacío, y luego se almacenaron una placa de aluminio (un grosor de 1,1 mm, un diámetro de 16,0 mm) y un resorte. Finalmente, mediante retacado de una tapa de recipiente de batería usando una máquina de retacado de pilas de botón dedicada, mediante una junta de estanqueidad de polipropileno, se mantuvo la hermeticidad en el interior de la batería, para preparar una batería de tipo botón que tiene un diámetro de 20 mm y una altura de 3,2 mm.

25 [Condiciones de medición de las características de carga-descarga de la batería de tipo botón]

Se midieron las características de carga-descarga tal como sigue usando la batería de tipo botón preparada mediante el método anterior:

- 30 a) Carga en el primer ciclo;
- Carga a 0,6 mA hasta 3,0 V a 25°C, seguida por carga a 1,2 mA hasta 4,2 V, y luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 6 horas en total.

- 35 b) Descarga en el primer ciclo;
- Descarga a 1,2 mA hasta 3,0 V tras la carga anterior.

- 40 c) Condiciones de carga-descarga en el segundo ciclo;
- Carga a 1,2 mA hasta 4,2 V, luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 6 horas en total. Después de eso, descarga a 1,2 mA hasta 3,0 V.

- 45 Se calcularon la eficiencia de carga-descarga y la capacidad de descarga de la batería de tipo botón en el primer ciclo, junto con la capacidad de descarga en el segundo ciclo mediante las siguientes ecuaciones:

50 Eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo = $(\text{capacidad de carga en el primer ciclo} / \text{capacidad de descarga en el primer ciclo}) \times 100 (\%)$

Capacidad de descarga en el primer ciclo (mAh/g) = $\text{capacidad de descarga en el primer ciclo de cada pila de botón} / \text{peso del material activo de electrodo positivo de cada pila de botón}$

55 Capacidad de descarga en el segundo ciclo (mAh/g) = $\text{capacidad de descarga en el segundo ciclo de cada pila de botón} / \text{peso del material activo de electrodo positivo de cada pila de botón}$.

En la tabla 2, se muestran los resultados de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo, la capacidad de descarga en el primer ciclo y la capacidad de descarga en el segundo ciclo obtenidos.

60

[Tabla 2]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	Eficiencia de carga-descarga en el 1 ^{er} ciclo (%)	Capacidad de descarga en el 1 ^{er} ciclo (mAh/g)	Capacidad de descarga en el 2 ^o ciclo (mAh/g)
Ejemplo experimental 1	a-1	No. de compuesto 1	0,1	92,6	144	143
Ejemplo experimental 2	a-2	No. de compuesto 2	0,1	92,0	138	138
Ejemplo experimental 3	a-3	No. de compuesto 4	0,1	95,0	139	139
Ejemplo experimental 4	a-4	No. de compuesto 5	0,1	93,0	141	140
Ejemplo experimental 5	a-5	No. de compuesto 7	0,1	94,1	144	141
Ejemplo experimental comparativo 1	b-1	Ninguno	-	90,0	127	129
Ejemplo experimental comparativo 2	b-2	No. de compuesto comparativo C-1	0,1	90,9	138	138
Ejemplo experimental comparativo 3	b-3	No. de compuesto comparativo C-2	0,1	90,7	132	133
Ejemplo experimental comparativo 4	b-4	No. de compuesto comparativo C-4	0,1	91,5	137	135
Ejemplo experimental comparativo 5	b-5	No. de compuesto comparativo C-5	0,1	91,0	136	134
Ejemplo experimental comparativo 6	b-6	No. de compuesto comparativo C-7	0,1	91,5	138	137

A partir de los resultados de la tabla 2, se entiende que en comparación con los compuestos del compuesto No. 1, 2, 4, 5 y 7 (ejemplos experimentales 1 a 5: el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención), los compuestos de los ejemplos experimentales comparativos No. C-1, C-2, C-4, C-5 y C-7 (ejemplos experimentales comparativos 2 a 6: los derivados de etileno-bis-sulfonato) tienden a aumentar la capacidad irreversible inicial debido a una disminución de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo. En otras palabras, el uso del derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención ejerce un efecto de disminución de la capacidad irreversible inicial de una batería.

10 Ejemplos 1 a 14 y ejemplos comparativos 1 a 4

En primer lugar, en una caja seca que tiene un punto de rocío de -50°C o menos, se preparó un disolvente mixto de carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) (en una razón volumétrica de 1:1) calentados y disueltos de antemano, y luego se añadió LiPF₆, como sal de litio, de modo que se obtuviese una concentración del mismo de 1 mol/l, para preparar la disolución electrolítica patrón 1.

Debe observarse que en esta preparación, se preparó la disolución electrolítica patrón 1 mediante una operación de enfriamiento de modo que la temperatura del líquido no superase los 30°C, y la adición y disolución en primer lugar del 30% en peso del LiPF₆ total en el disolvente mixto, mezclado de antemano, y luego repitiendo dos veces una operación de adición y disolución del 30% en peso del LiPF₆ total, y finalmente mediante la adición y disolución del 10% en peso restante de LiPF₆. La temperatura máxima del líquido en (A) la etapa de mezclado del disolvente no acuoso y (B) la etapa de disolución de la sal de litio, en la preparación de la disolución electrolítica patrón 1, fue de 20°C y 26°C, respectivamente.

ii) Preparación de la disolución electrolítica no acuosa 1

5 Luego, mediante la adición del derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, descrito en la siguiente tabla 3, en una cantidad predeterminada descrita en la siguiente tabla 3, a la disolución electrolítica patrón 1 obtenida en i), se prepararon las disoluciones electrolíticas no acuosas 1-1 a 1-14.

10 Además, una disolución electrolítica no acuosa 1-15 a la que no se le ha añadido el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención (blanco: la disolución electrolítica patrón 1) y las disoluciones electrolíticas no acuosas 1-16 a 1-18 a las que se les añadieron los compuestos comparativos No. 16 a 18, en una cantidad predeterminada descrita en la siguiente tabla 3, a la disolución electrolítica patrón 1, se adoptaron como ejemplos comparativos. Más aún, se muestran conjuntamente en la tabla 3 el valor de humedad y el valor de ácido libre tras la preparación de las diversas disoluciones electrolíticas no acuosas. Debe observarse que el valor de humedad de la disolución electrolítica no acuosa tras la preparación se midió usando un microaparato de medición de humedad (aparato de valoración coulombimétrica Carl Fisher, CA-200, fabricado por Mitsubishi Chemical Analytec Co., Ltd.).

20 Se realizó la medición del ácido libre tomando una muestra de 20 g de cada disolución electrolítica no acuosa, en una caja seca que tiene un punto de rocío de -40°C o menos, sellándola y sacándola de la caja seca, y luego cargando rápidamente 20,0 g de la disolución en 100 g de hielo-agua (50 g de hielo + 50 g de agua), y tras añadir tres gotas de un indicador de azul de bromotimol, mediante valoración de neutralización usando una disolución acuosa de hidróxido de sodio 0,1 mol/l, con agitación.

[Tabla 3]

No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	Temperatura máxima del líquido de la disolución electrolítica no acuosa en la etapa de disolución del compuesto (C)	Humedad y ácido libre de la disolución electrolítica no acuosa tras la preparación	
				Humedad	Ácido libre
1-1	No. de compuesto 1	0,2	25°C	4 ppm	23 ppm
1-2	No. de compuesto 4	0,2	26°C	3 ppm	24 ppm
1-3	No. de compuesto 5	0,2	25°C	3 ppm	22 ppm
1-4	No. de compuesto 6	0,2	26°C	3 ppm	24 ppm
1-5	No. de compuesto 7	0,2	25°C	5 ppm	24 ppm
1-6	No. de compuesto 8	0,2	26°C	4 ppm	23 ppm
1-7	No. de compuesto 14	0,2	26°C	3 ppm	21 ppm
1-8	No. de compuesto 15	0,2	25°C	4 ppm	25 ppm
1-9	No. de compuesto 1 + No. 5 (razón en peso 1:2)	0,2	25°C	3 ppm	24 ppm
1-10	No. de compuesto 1 + No. 6 (razón en peso 1:2)	0,2	25°C	4 ppm	22 ppm
1-11	No. de compuesto 1 + No. 7 (razón en peso 1:2)	0,2	26°C	5 ppm	24 ppm
1-12	No. de compuesto 1 + No. 8 (razón en peso 1:2)	0,2	25°C	4ppm	24 ppm
1-13	No. de compuesto 1 + No. 14 (razón en peso 1:2)	0,2	25°C	4ppm	23 ppm
1-14	No. de compuesto 1 + No. 15 (razón en peso 1:2)	0,2	25°C	4ppm	23 ppm
1-15	Ninguno	-	-	4 ppm	19 ppm
1-16	No. de compuesto comparativo 16	0,2	25°C	4 ppm	24 ppm
1-17	No. de compuesto comparativo 17	0,2	25°C	4 ppm	22 ppm
1-18	No. de compuesto comparativo 18	0,2	25°C	4 ppm	25 ppm

25

[Preparación de un electrodo negativo]

Se añadieron 93 partes en peso de un material de carbono (MCMB25-28, fabricado por Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.), como material activo de electrodo negativo, a una disolución, en la que se disolvieron 7 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-pirridona, de antemano, se dispersaron uniformemente y se mezclaron, para preparar la suspensión de mezcla de electrodo negativo. Se recubrió la suspensión de mezcla de electrodo negativo resultante sobre un colector de electrodo negativo compuesto por una lámina de cobre con un grosor de 18 μm , se secó y luego se moldeó por compresión y se perforó ésta hasta un diámetro de 18 mm para preparar el electrodo negativo de tipo botón. Esta mezcla de electrodo negativo tenía un grosor de 95 μm , un peso de 71 mg para una forma circular con un diámetro de 18 mm.

[Preparación de un electrodo positivo]

Se mezclaron 94 partes en peso de LiCoO_2 (C-5H, fabricado por Nippon Chemical Industries Co., Ltd.), como material activo de electrodo positivo, y 3 partes en peso de negro de acetileno, como agente conductor, que se añadieron y se dispersaron uniformemente y se mezclaron en una disolución, en la que se disolvieron 3 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-pirridona, de antemano, para preparar la suspensión de mezcla de LiCoO_2 . Se recubrió la suspensión de mezcla de LiCoO_2 resultante sobre una lámina de aluminio con un grosor de 20 μm , se secó, se moldeó por compresión y se perforó ésta hasta un diámetro de 16,5 mm para preparar el electrodo positivo. Esta mezcla de LiCoO_2 tenía un grosor de 105 μm , un peso de 65 mg para un círculo con un diámetro de 16,5 mm.

[Preparación de una batería de tipo botón]

Se laminaron el electrodo negativo con un diámetro de 18 mm, el electrodo positivo con un diámetro de 16,5 mm y un separador (E25MMS, fabricado por Tonen Chemical Nasu Co., Ltd.) compuesto por una película de polietileno microporoso con un grosor de 25 μm y un diámetro de 18,5 mm, y se dispusieron, en el orden del electrodo negativo, el separador y el electrodo positivo, en una batería inoxidable que puede tener un tamaño 2032. Después de eso, se vertieron 1000 μl de una disolución electrolítica no acuosa en el electrodo negativo, el separador y el electrodo positivo a vacío, y luego se almacenaron una placa de aluminio (un grosor de 1,1 mm, un diámetro de 16,5 mm) y un resorte. Finalmente, mediante retacado de una tapa de recipiente de batería usando una máquina de retacado de pilas de botón dedicada, mediante una junta de estanqueidad de polipropileno, se mantuvo la hermeticidad en el interior de la batería, para preparar una batería de tipo botón que tiene un diámetro de 20 mm y una altura de 3,2 mm.

[Preparación de una batería laminada]

Se preparó un grupo de electrodos usando el mismo electrodo que en la batería de tipo botón anterior, recortando el electrodo negativo con unas dimensiones de 55 mm x 100 mm, el electrodo positivo con unas dimensiones de 50 mm x 90 mm, y oponiéndolos mediante un separador compuesto por una película de polietileno microporoso. Se almacenó este grupo de electrodos en una bolsa similar a un cilindro, preparada mediante una película laminada de aluminio (fabricada por Sumitomo Electric Industries Ltd.), de modo que ambos terminales de conductor del electrodo positivo y el electrodo negativo pueden extraerse desde cualquier lado de las partes abiertas. Después de eso, en primer lugar, se cerró mediante termosellado el lado en el que se extrajo el terminal de conductor. Luego, con una parte abierta restante situada hacia arriba, se vertieron 1,2 g de la disolución electrolítica no acuosa y se impregnó el grupo de electrodos, y a continuación se realizó la carga durante 90 minutos a una corriente constante de 15 mA. Después de eso, con una parte abierta restante en un estado situado hacia arriba, se vertieron aún 0,3 g más de la disolución electrolítica no acuosa y se impregnó, y luego se selló el grupo de electrodos en la bolsa mediante termosellado de la parte abierta para preparar la batería laminada.

[Comparación de las características de batería entre la batería de tipo botón y la batería laminada]

Se muestran conjuntamente en la tabla 4, los resultados de evaluación de las características de las baterías de tipo botón que usan las diversas disoluciones electrolíticas no acuosas mostradas en la tabla 3 anterior, tras el almacenamiento a alta temperatura, y los resultados de evaluación de las características de ciclo de las baterías laminadas a 25°C. Debe observarse que se muestran a continuación condiciones de medición de las características de carga-descarga de la batería de tipo botón y la batería laminada.

[Condiciones de medición de las características de carga-descarga de la batería de tipo botón]

Se midieron las características de carga-descarga tal como sigue usando la batería de tipo botón preparada mediante el método anterior.

a) Carga en el primer ciclo;

Carga a 0,7 mA hasta 3,0 V a 25°C, seguida por carga a 1,4 mA hasta 4,2 V, y luego cambio a carga a tensión

constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 6 horas en total.

b) Descarga en el primer ciclo;

5 Descarga a 1,4 mA hasta 3,0 V tras la carga anterior.

c) Condiciones de carga-descarga en el segundo ciclo, el tercer ciclo y el cuarto ciclo;

10 Carga a 1,4 mA hasta 4,2 V, luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 6 horas en total. Después de eso, descarga a 1,4 mA hasta 3,0 V. Se repitió esta operación tres veces en total.

15 d) Características tras el almacenamiento a alta temperatura (condiciones de carga-descarga en el quinto ciclo y el sexto ciclo);

20 Como para las características tras el almacenamiento de la batería de tipo botón a alta temperatura (condiciones de carga-descarga en el quinto ciclo), mediante carga en las mismas condiciones de carga que en el punto c) anterior, y luego almacenamiento a 85°C durante 24 horas, y descarga en las mismas condiciones de descarga que en el punto c) anterior a 25°C, se calculó la tasa de retención de capacidad mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Tasa de retención de capacidad} = (\text{capacidad de descarga en el quinto ciclo} / \text{capacidad de descarga en el cuarto ciclo}) \times 100 (\%)$$

25 Más aún, se calculó la tasa de recuperación de capacidad mediante la siguiente ecuación, realizando carga-descarga, un ciclo en las mismas condiciones en los tres ciclos iniciales a temperatura normal:

$$\text{Tasa de recuperación de capacidad} = (\text{capacidad de descarga en el sexto ciclo} / \text{capacidad de descarga en el cuarto ciclo}) \times 100 (\%)$$

30 [Condiciones de medición de las características de carga-descarga de la batería laminada]

Se midieron las características de carga-descarga tal como sigue, tras dejar la batería laminada preparada mediante el método anterior a temperatura ambiente durante una semana.

35 a) Carga (carga en el primer ciclo) tras dejarla a temperatura ambiente durante una semana;

Carga a 30 mA hasta 4,2 V, y luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 5 horas en total.

40 b) Descarga en el primer ciclo;

Descarga a 30 mA hasta 3,0 V tras la carga anterior.

45 c) Carga en y de manera posterior al segundo ciclo; Tras completarse la descarga del punto b) anterior, carga a 30 mA hasta 4,2 V, luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 6 horas en total.

50 d) Descarga en y de manera posterior al segundo ciclo; Tras completarse la carga del punto c) anterior, descarga a 30 mA hasta 3,0 V.

Se repitió la carga-descarga entre 3,0 V y 4,2 V (es decir, las etapas (c) y (d) anteriores) aún dos veces más mediante el mismo método.

55 Se midieron las características de ciclo a 25°C en las siguientes condiciones de prueba de carga-descarga, tras realizar la prueba de carga-descarga anterior hasta el cuarto ciclo. Es decir, se calculó la tasa de retención de capacidad, tras realizar 100 ciclos en las siguientes condiciones de carga-descarga a 25°C, mediante la siguiente ecuación:

60 Carga; Carga a 120 mA hasta 4,2 V, y luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 2,5 horas en total,

Descarga; Tras la carga anterior, descarga a 120 mA hasta 3,0 V,

65 Tasa de retención de capacidad, tras 100 ciclos a 25°C = (capacidad de descarga en el 100º ciclo / capacidad de descarga en el cuarto ciclo) x 100 (%)

[Tabla 4]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	resultados de nueva evaluación en batería de tipo botón (tras el almacenamiento a 85°C, 24h)		Resultados de evaluación en batería laminada
		Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)
Ejemplo 1	1-1	79,6	91,5	90,4
Ejemplo 2	1-2	79,7	91,7	90,8
Ejemplo 3	1-3	79,5	91,4	90,7
Ejemplo 4	1-4	79,4	91,3	90,6
Ejemplo 5	1-5	79,5	91,6	90,5
Ejemplo 6	1-6	79,5	91,4	90,6
Ejemplo 7	1-7	79,4	91,3	90,5
Ejemplo 8	1-8	79,3	91,2	90,3
Ejemplo 9	1-9	79,5	91,6	90,7
Ejemplo 10	1-10	79,5	91,4	90,3
Ejemplo 11	1-11	79,6	91,6	90,5
Ejemplo 12	1-12	79,4	91,5	90,6
Ejemplo 13	1-13	79,5	91,4	90,5
Ejemplo 14	1-14	79,3	91,3	90,3
Ejemplo comparativo 1	1-15	65,1	72,2	79,4
Ejemplo comparativo 2	1-16	70,9	79,7	81,4
Ejemplo comparativo 3	1-17	70,7	81,0	81,3
Ejemplo comparativo 4	1-18	71,1	81,1	81,5

5 Tal como queda claro a partir de los resultados de los ejemplos 1 a 14 y el ejemplo comparativo 1 de la tabla 4, se entiende que cualquiera de las baterías de tipo botón, que usan la disolución electrolítica no acuosa que contiene una cantidad predeterminada del derivado de metilénbis-sulfonato relevante para la presente invención, presenta un claro efecto de mejora de la tasa de retención de capacidad y la tasa de recuperación de capacidad de la batería, tras el almacenamiento a 85°C durante 24 horas, en comparación con la disolución electrolítica patrón sola (ejemplo comparativo 1). Además, se confirmó que se obtienen buenas características también en los resultados de las características de ciclo de la batería laminada, en el caso de usar la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención.

15 Por otro lado, en el caso de usar, en lugar del derivado de metilénbis-sulfonato, las disoluciones electrolíticas no acuosas (ejemplos comparativos 2 a 4) que contienen los compuestos comparativos No. 16 a 18 que son compuestos análogos de los mismos en una cantidad predeterminada, se confirmó la tendencia de las características de almacenamiento inferiores a alta temperatura, en comparación con los ejemplos 1 a 14, provocada por una disminución tanto de la tasa de retención de capacidad como de la tasa de recuperación de capacidad.

20 Ejemplos 15 a 16 y ejemplo comparativo 5

[Comparación de las características de ciclo a 0°C en las baterías de tipo botón]

(Ejemplos 15 a 16)

25 Se prepararon baterías de botón de manera similar a como en el ejemplo 1 (se usó la disolución electrolítica no acuosa No. 1-1 (que contiene el 0,2% en peso del compuesto No. 1)) y el ejemplo 5 (se usó la disolución electrolítica no acuosa No. 1-5 (que contiene el 0,2% en peso del compuesto No. 7)), para realizar la evaluación de las características de ciclo a 0°C. En la tabla 5 se muestran los resultados de la misma. Debe observarse que se muestran a continuación las condiciones de medición de las características de ciclo a 0°C de las baterías de tipo botón.

[Una prueba de ciclo a baja temperatura de 0°C]

35 Se midieron las características de carga-descarga tal como sigue usando la batería de tipo botón preparada mediante el método anterior.

a) Carga en el primer ciclo;

Carga a 0,7 mA hasta 3,0 V a 25°C, seguida por carga a 1,4 mA hasta 4,2 V, y luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 6 horas en total.

5 b) Descarga en el primer ciclo;

Descarga a 1,4 mA hasta 3,0 V tras la carga anterior.

10 c) Condiciones de carga-descarga desde el segundo ciclo hasta el undécimo ciclo;

Carga a 1,4 mA hasta 4,2 V, luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 6 horas en total. Después de eso, se realizó la descarga a 1,4 mA hasta 3,0 V a 25°C. Se repitió esta operación 10 veces en total.

15 d) Condiciones de carga-descarga desde el duodécimo ciclo hasta el vigésimo primer ciclo;

Carga a 1,4 mA hasta 4,2 V a 0°C, luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 6 horas en total. Después de eso, se realizó la descarga a 1,4 mA hasta 3,0 V a 0°C. Se repitió esta operación 10 veces en total.

20 Además, como para las características de ciclo de la batería de tipo botón a baja temperatura de 0°C, mediante descarga en las mismas condiciones de descarga tras carga a 25°C, se calculó la tasa de retención de capacidad mediante la siguiente ecuación:

25
$$\text{Tasa de retención de capacidad} = (\text{capacidad de descarga en el vigésimo primer ciclo} / \text{capacidad de descarga en el tercer ciclo}) \times 100 (\%)$$

(Ejemplo comparativo 5)

30 Se preparó una batería de botón de manera similar a como en el ejemplo 15, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención a la disolución electrolítica no acuosa (se usó la disolución electrolítica no acuosa No. 1-15 (a la que no se le ha añadido el compuesto)), para realizar la evaluación de las características de ciclo a 0°C. Además, se desmontó la batería de botón para observar una superficie del electrodo negativo. Se muestran conjuntamente en la tabla 5 los resultados de lo mismo.

[Tabla 5]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	Tasa de retención de capacidad tras 10 ciclos a 0°C (%)	Generación de dendritas de Li en la superficie del electrodo negativo tras 10 ciclos a 0°C
Ejemplo 15	1-1	94,5	Sin generación de dendritas de Li
Ejemplo 16	1-5	94,2	Sin generación de dendritas de Li
Ejemplo comparativo 5	1-15	84,6	Generación de dendritas de Li

40 Tal como se muestra en la tabla 5, se entiende que, en comparación con la batería de tipo botón a la que no se le ha añadido el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención a la disolución electrolítica no acuosa (ejemplo comparativo 5: la disolución electrolítica no acuosa No. 1-15 (la disolución electrolítica patrón 1 sola)), las baterías de tipo botón que usan la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención (ejemplos 15 a 16) muestran un claro efecto de mejora de la tasa de retención de capacidad tras el ciclo a 0°C. Además, se entiende que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención muestra buenas características debido a la no generación de dendritas de Li en una superficie del electrodo negativo de los ejemplos 15 y 16, en comparación con una gran cantidad de generación de dendrita de Li en una superficie del electrodo negativo de la batería de tipo botón del ejemplo comparativo 5.

50 Ejemplos 17 a 34 y ejemplo comparativo 6

i) Preparación de una disolución electrolítica patrón 2

55 En una caja seca que tiene un punto de rocío de -50°C o menos, se mezcló un disolvente mixto de carbonato de etileno (EC), carbonato de etilmetilo (EMC) y carbonato de dietilo (DEC) (en una razón volumétrica de 1:1:1), de antemano, y luego se añadieron LiPF₆ y LiN(SO₂CF₃)₂, como sales de litio, de modo que se obtuviese cada concentración del mismo de 1,1 mol/l y 0,1 mol/l, respectivamente, para preparar la disolución electrolítica patrón 2.

Debe observarse que, en esta preparación, como para la adición de LiPF₆, de modo que la temperatura del líquido

no superase los 30°C, se añadió en primer lugar el 30% en peso del LiPF₆ total y se disolvió en el disolvente mixto, mezclado de antemano, y luego se repitió dos veces una operación de adición y disolución del 30% en peso del LiPF₆ total, y finalmente se añadió el 10% en peso restante de LiPF₆ y se disolvió. Después de eso, mediante la adición y la disolución de aún más LiN(SO₂CF₃)₂ en una cantidad predeterminada, se preparó la disolución electrolítica patrón 2. La temperatura máxima del líquido en (A) la etapa de mezclado del disolvente no acuoso y (B) la etapa de disolución de la sal de litio, en la preparación de la disolución electrolítica patrón 2, fue de 20°C y 27°C, respectivamente.

ii) Preparación de la disolución electrolítica no acuosa 2

Luego, mediante la adición del derivado de metilendis-sulfonato relevante para la presente invención, descrito en la siguiente tabla 6, en una cantidad predeterminada, a la disolución electrolítica patrón 2 obtenida en i), se prepararon las disoluciones electrolíticas no acuosas 2-1 a 2-18. Además, a las disoluciones electrolíticas no acuosas 2-19 a las que no se les ha añadido el derivado de metilendis-sulfonato relevante para la presente invención (blanco: la disolución electrolítica patrón 2), se adoptó como ejemplo comparativo. Se muestran conjuntamente en la tabla 6, el valor de humedad y el valor de ácido libre tras la preparación de las disoluciones electrolíticas no acuosas.

[Tabla 6]

No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	Temperatura máxima del líquido de la disolución electrolítica no acuosa en la etapa de disolución del compuesto (C)	Humedad y ácido libre de la disolución electrolítica no acuosa tras la preparación	
				Humedad	Ácido libre
2-1	Compuesto No. 4	0,05	24°C	4 ppm	23 ppm
2-2		0,1	23°C	3 ppm	24 ppm
2-3		0,2	24°C	3 ppm	25 ppm
2-4		0,5	25°C	5 ppm	26 ppm
2-5		1,0	25°C	4 ppm	27 ppm
2-6		2,0	25°C	4 ppm	30 ppm
2-7	Compuesto No. 5	0,05	23°C	4 ppm	22 ppm
2-8		0,1	23°C	3 ppm	23 ppm
2-9		0,2	24°C	3 ppm	24 ppm
2-10		0,5	25°C	5 ppm	23 ppm
2-11		1,0	24°C	4 ppm	25 ppm
2-12		2,0	25°C	3 ppm	36 ppm
2-13	Compuesto No. 8	0,05	23°C	4 ppm	21 ppm
2-14		0,1	23°C	3 ppm	24 ppm
2-15		0,2	24°C	3 ppm	24 ppm
2-16		0,5	25°C	5 ppm	23 ppm
2-17		1,0	25°C	4 ppm	25 ppm
2-18		2,0	25°C	4 ppm	30 ppm
2-19	Ninguno	-	23°C	3 ppm	20 ppm

[Comparación de las características de batería entre las baterías laminadas]

Se muestran conjuntamente en la tabla 7, los resultados de evaluación de las características, tras el almacenamiento a alta temperatura, de las baterías laminadas que usan cada disolución electrolítica no acuosa mostrada en la tabla 6, y preparada realizando una operación similar a como en el ejemplo 1, y los resultados de evaluación de las características de ciclo a 25°C.

Debe observarse que se muestran a continuación las características de medición tras el almacenamiento de la batería laminada a alta temperatura.

a) Carga tras dejar durante una semana la batería laminada preparada usando cada una de las disoluciones electrolíticas no acuosas anteriores (carga en el primer ciclo);

Carga a 30 mA hasta 4,2 V, y luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 5 horas en total.

b) Descarga en el primer ciclo;

Descarga a 30 mA hasta 3,0 V tras la carga anterior.

c) Condiciones de carga-descarga en el segundo ciclo, el tercer ciclo y el cuarto ciclo;

Carga a 30 mA hasta 4,2 V, luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 6 horas en total. Después de eso, se realizó la descarga a 30 mA hasta 3,0 V. Se repitió esta operación tres veces en total.

5 d) Características tras el almacenamiento a alta temperatura (condiciones de carga-descarga en el quinto ciclo y el sexto ciclo);

10 Como para las características tras el almacenamiento de la batería laminada a alta temperatura (condiciones de carga-descarga en el quinto ciclo), mediante carga en las mismas condiciones de carga que en el punto c) anterior, y luego almacenamiento a 85°C durante 24 horas, y descarga en las mismas condiciones de descarga que en el punto c) anterior a 25°C, se calculó la tasa de retención de capacidad mediante la siguiente ecuación:

15
$$\text{Tasa de retención de capacidad} = (\text{capacidad de descarga en el quinto ciclo} / \text{capacidad de descarga en el cuarto ciclo}) \times 100 (\%)$$

Más aún, se calculó la tasa de recuperación de capacidad mediante la siguiente ecuación, realizando carga-descarga, un ciclo en las mismas condiciones que en el punto c) anterior a temperatura normal:

20
$$\text{Tasa de retención de capacidad} = (\text{capacidad de descarga en el sexto ciclo} / \text{capacidad de descarga en el cuarto ciclo}) \times 100 (\%)$$

[Evaluación de las burbujas de una pila durante el almacenamiento a alta temperatura]

25 Se midieron las burbujas de una pila en una batería laminada basándose en el cambio de volumen cuando se sumergió la pila en aceite de silicona. Se midió el volumen de la batería laminada antes y después de una prueba de almacenamiento a alta temperatura, tras enfriamiento hasta un estado a temperatura ambiente, y se adoptó la tasa de cambio de volumen como las burbujas de la pila durante el almacenamiento. Se muestran conjuntamente en la tabla 7 los resultados de la misma.

30 [Tabla 7]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	Metilendisulfonato/EC (razón en peso)	Resultados de evaluación en batería laminada			
			tras el almacenamiento a 85°C, 24 h			Tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)
			Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Burbujas de pila (%)	
Ejemplo 17	2-1	0,001	80,7	90,4	123,6	89,6
Ejemplo 18	2-2	0,003	81,5	91,3	121,5	90,8
Ejemplo 19	2-3	0,006	82,3	92,0	119,8	91,9
Ejemplo 20	2-4	0,015	81,9	91,7	122,8	91,1
Ejemplo 21	2-5	0,029	80,9	90,7	123,5	90,3
Ejemplo 22	2-6	0,059	78,8	88,3	130,7	87,8
Ejemplo 23	2-7	0,001	80,8	90,3	123,4	89,8
Ejemplo 24	2-8	0,003	81,3	91,5	121,2	90,7
Ejemplo 25	2-9	0,006	82,0	91,8	120,8	90,9
Ejemplo 26	2-10	0,015	81,6	91,4	122,7	90,6
Ejemplo 27	2-11	0,029	81,0	91,0	124,4	90,5
Ejemplo 28	2-12	0,059	79,0	88,6	129,9	87,8
Ejemplo 29	2-13	0,001	80,6	90,1	123,6	89,3
Ejemplo 30	2-14	0,003	81,3	91,2	121,3	90,5
Ejemplo 31	2-15	0,006	82,1	91,8	119,6	90,9
Ejemplo 32	2-16	0,015	91,3	91,1	123,3	90,5
Ejemplo 33	2-17	0,029	80,8	90,6	123,3	90,2
Ejemplo 34	2-18	0,059	78,4	88,2	130,4	87,6
Ejemplo comparativo 6	2-19	-	74,7	87,0	133,7	79,7

*EC = carbonato de etileno

35 Tal como se muestra en la tabla 7, se entiende que las baterías laminadas que usan la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención (ejemplos 17 a 34) muestran buenos resultados en la tasa de retención de capacidad, la tasa de recuperación de capacidad de la batería y las burbujas de una pila, tras el almacenamiento a 85°C durante 24 horas, en comparación con la batería laminada del ejemplo comparativo 6. Además, también en los resultados de evaluación de las características de ciclo, queda claro que la disolución electrolítica no acuosa de la

presente invención presenta buenas características.

Ejemplos 35 a 38 y ejemplos comparativos 7 a 10

5 (Ejemplo 35)

Se preparó un electrodo negativo usando polvo de Sn como materia prima de un material activo de electrodo negativo, en lugar del material activo de electrodo negativo usado en el ejemplo 20. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo negativo mezclando 78 partes en masa de polvo de Sn, 15 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló en una disolución, en la que se disolvieron 7 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-pirridona, de antemano. Se preparó una batería laminada y se realizó la evaluación de la batería (como disolución electrolítica no acuosa, se usó la disolución electrolítica no acuosa No. 2-4 (que contiene el 0,5% en peso del compuesto No. 4)) realizando una operación de manera similar a como en el ejemplo 20, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo compuesto por una lámina de cobre, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo negativo similar a una banda. Debe observarse que se realizó la evaluación de la batería en condiciones de evaluación similares a como en el ejemplo 20, excepto en que se fijó la tensión de terminación de carga a 4,2 V, y se fijó la tensión de terminación de descarga a 2,5 V. En la tabla 8 se muestran las características de ciclo a 25°C de la batería laminada.

(Ejemplo comparativo 7)

Se preparó una batería laminada de manera similar a como en el ejemplo 35, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilendis-sulfonato relevante para la presente invención (la disolución electrolítica no acuosa No. 2-19 (a la que no se le ha añadido el compuesto)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. Se muestran conjuntamente en la tabla 8, los resultados de evaluación de las características de ciclo a 25°C de la batería laminada.

30 [Tabla 8]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	Resultados de evaluación en batería laminada (tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%))
Ejemplo 35	2-4	86,3
Ejemplo comparativo 7	2-19	69,6

(Ejemplo 36)

35 Se preparó un electrodo positivo usando LiFePO₄, en lugar del material activo de electrodo positivo usado en el ejemplo 19. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo mezclando 90 partes en masa de polvo de LiFePO₄, 5 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló en una disolución, en la que se disolvieron 5 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-pirridona, de antemano. Se preparó una batería laminada y se realizó la evaluación de la batería (como disolución electrolítica no acuosa, se usó la disolución electrolítica no acuosa No. 2-3 (que contiene el 0,2% en peso del compuesto No. 4)) de manera similar a como en el ejemplo 19, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo compuesto por una lámina de aluminio, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo similar a una banda. Debe observarse que se realizó la evaluación de la batería en condiciones de evaluación similares a como en el ejemplo 19, excepto en que se fijó la tensión de terminación de carga a 3,6 V, y se fijó la tensión de terminación de descarga a 2,0 V. En la tabla 9, se muestran los resultados de lo mismo.

(Ejemplo comparativo 8)

50 Se preparó una batería laminada de manera similar a como en el ejemplo 36, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilendis-sulfonato relevante para la presente invención (la disolución electrolítica no acuosa No. 2-19 (a la que no se le ha añadido el compuesto)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. Se muestran conjuntamente en la tabla 9, los resultados de evaluación de las características de ciclo a 25°C de la batería laminada.

[Tabla 9]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	Resultados de evaluación en batería laminada usando electrodo positivo de LiFePO ₄ (tasa de retención de
--	---	---

		capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)
Ejemplo 36	2-3	87,4
Ejemplo comparativo 8	2-19	69,6

(Ejemplo 37)

5 Se preparó un electrodo positivo usando $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]$, en lugar del material activo de electrodo positivo usado en el ejemplo 25. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo mezclando 92 partes en masa de polvo de $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]$, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló en una disolución, en la que se disolvieron 4 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-pirridona, de antemano. Se preparó una batería laminada y se realizó la evaluación de la batería (como disolución electrolítica no acuosa, se usó la disolución electrolítica no acuosa No. 2-9 (que contiene el 0,2% en peso del compuesto No. 5)) de manera similar a como en el ejemplo 25, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo compuesto por una lámina de aluminio, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo similar a una banda, y luego, se preparó un grupo de electrodos oponiendo el electrodo positivo y un electrodo negativo, mediante la disposición de un lado de polipropileno de un separador compuesto por una película bicapa de polipropileno-polietileno microporoso, en el lado de electrodo positivo. Debe observarse que se realizó la evaluación de la batería en condiciones de evaluación similares a como en el ejemplo 25, excepto en que se fijó la tensión de terminación de carga a 4,3 V, y se fijó la tensión de terminación de descarga a 3,0 V. En la tabla 10, se muestran los resultados de lo mismo.

20 (Ejemplo comparativo 9)

25 Se preparó una batería laminada de manera similar a como en el ejemplo 37, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilbis-sulfonato relevante para la presente invención (la disolución electrolítica no acuosa No. 2-19 (a la que no se le ha añadido el compuesto)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. Se muestran conjuntamente en la tabla 10, los resultados de evaluación de las características de ciclo a 25°C de la batería laminada.

[Tabla 10]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	Resultados de evaluación en batería laminada usando electrodo positivo de $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$ (tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%))
Ejemplo 37	2-9	86,4
Ejemplo comparativo 9	2-19	69,1

30 (Ejemplo 38)

35 Se preparó un electrodo positivo usando $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$, en lugar del material activo de electrodo positivo usado en el ejemplo 37. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo mezclando 92 partes en masa de polvo de $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló en una disolución, en la que se disolvieron 4 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-pirridona, de antemano. Se preparó una batería laminada y se realizó la evaluación de la batería (como disolución electrolítica no acuosa, se usó la disolución electrolítica no acuosa No. 2-9 (que contiene el 0,2% en peso del compuesto No. 5) de manera similar a como en el ejemplo 37, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo compuesto por una lámina de aluminio, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo similar a una banda. Debe observarse que se realizó la evaluación de la batería en condiciones de evaluación similares a como en el ejemplo 37, excepto en que se fijó la tensión de terminación de carga a 4,2 V, y se fijó la tensión de terminación de descarga a 3,0 V. En la tabla 11, se muestran los resultados de lo mismo.

(Ejemplo comparativo 10)

50 Se preparó una batería laminada de manera similar a como en el ejemplo 38, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilbis-sulfonato relevante para la presente invención (la disolución electrolítica no acuosa No. 2-19 (a la que no se le ha añadido el compuesto)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. Se muestran conjuntamente en la tabla 11, los resultados de evaluación de las características de ciclo a 25°C de la batería laminada.

55

[Tabla 11]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	Resultados de evaluación en batería laminada usando electrodo positivo de $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ (tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%))
Ejemplo 38	2-9	88,7
Ejemplo comparativo 10	2-19	70,3

Tal como queda claro a partir de los resultados de las tablas 8 a 11, se entiende que las baterías laminadas que usan la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención (ejemplo 35 a ejemplo 38) presentan una tasa de retención de capacidad significativa tras 100 ciclos a 25°C, en comparación con el caso en el que se usó cada batería de los ejemplos comparativos 7 a 10.

Además, a partir de los resultados de comparación del ejemplo 35 y el ejemplo comparativo 7, el ejemplo 36 y el ejemplo comparativo 8, el ejemplo 37 y el ejemplo comparativo 9, y el ejemplo 38 y el ejemplo comparativo 10, en cualquier caso de uso de Sn como electrodo negativo, un fosfato de hierro de tipo olivino que contiene litio, un óxido complejo de litio y metal de transición que tiene estructura laminar, que contiene manganeso, níquel y cobalto, y un óxido complejo de litio y manganeso que tiene una estructura de tipo espinela, como electrodo positivo, se entiende que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención presenta un efecto similar a como en los ejemplos 17 a 34. Es decir, queda claro que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención y una batería que usa ésta proporcionan un efecto de mejora de las características de ciclo que no depende de un electrodo positivo o electrodo negativo específico.

Según el método de producción para la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, realizando las etapas de preparación en el orden de las etapas (A), (B) y (C) anteriores, y suprimiendo el aumento de temperatura de modo que la temperatura de la disolución electrolítica no acuosa no supere los 30°C, ni siquiera en el caso de, por ejemplo, calentamiento y disolución de carbonato de etileno y mezclado con otro disolvente de baja viscosidad, en estado líquido, puede suprimirse la generación de un ácido libre, tal como fluoruro de hidrógeno (HF), y puede impedirse el deterioro de la disolución electrolítica no acuosa, por tanto puede mantenerse la calidad de la misma y puede proporcionarse una buena disolución electrolítica no acuosa.

Ejemplos 39 a 74

i) Preparación de la disolución electrolítica no acuosa 3

Mediante la adición del derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, descrito en la siguiente tabla 12, y agente formador de película de electrodo negativo en una cantidad predeterminada, a la disolución electrolítica patrón 1 anterior, se prepararon las disoluciones electrolíticas no acuosas 3-1 a 3-36. Se muestran conjuntamente en la tabla 12 el valor de humedad y el valor de ácido libre tras la preparación de las disoluciones electrolíticas no acuosas

[Tabla 12]

No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película de electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Temperatura máxima del líquido de la disolución electrolítica no acuosa en la etapa de disolución del compuesto (C)	Humedad y ácido libre de la disolución electrolítica no acuosa tras la preparación	
						Humedad	Ácido libre
3-1	Compuesto No. 1	0,2	Ninguno	0,0	25°C	4 ppm	24 ppm
3-2			Carbonato de vinileno	0,5	24°C	3 ppm	21 ppm
3-3				1,0	25°C	3 ppm	23 ppm
3-4				1,5	24°C	5 ppm	22 ppm
3-5				2,0	23°C	4 ppm	22 ppm
3-6	Compuesto No. 4	0,2	Ninguno	0,0	23°C	4 ppm	22 ppm
3-7			Carbonato de vinileno	0,5	24°C	3 ppm	20 ppm
3-8				1,0	25°C	3 ppm	21 ppm
3-9				1,5	24°C	4 ppm	20 ppm
3-10				2,0	23°C	4 ppm	24 ppm
3-11	Compuesto No. 5	0,2	Ninguno	0,0	22°C	4 ppm	24 ppm
3-12			Carbonato de vinileno	0,5	24°C	3 ppm	20 ppm
3-13				1,0	22°C	3 ppm	21 ppm
3-14				1,5	23°C	4 ppm	22 ppm

3-15				2,0	22°C	3 ppm	23 ppm
3-16	Compuesto No. 8	0,2	Ninguno	0,0	22°C	4 ppm	24 ppm
3-17			Carbonato de vinileno	0,5	24°C	3 ppm	23 ppm
3-18				1,0	23°C	4 ppm	21 ppm
3-19				1,5	24°C	5 ppm	23 ppm
3-20				2,0	22°C	3 ppm	25 ppm
3-21	Compuesto No. 1	0,2	Carbonato de fluoro-etileno	1,0	22°C	4 ppm	32 ppm
3-22				2,0	24°C	3 ppm	33 ppm
3-23				3,0	23°C	4 ppm	34 ppm
3-24				4,0	24°C	5 ppm	36 ppm
3-25	Compuesto No. 4	0,2	Carbonato de fluoro-etileno	1,0	23°C	4 ppm	34 ppm
3-26				2,0	24°C	5 ppm	33 ppm
3-27				3,0	25°C	4 ppm	36 ppm
3-28				4,0	24°C	5 ppm	35 ppm
3-29	Compuesto No. 5	0,2	Carbonato de fluoro-etileno	1,0	23°C	4 ppm	32 ppm
3-30				2,0	24°C	3 ppm	31 ppm
3-31				3,0	23°C	4 ppm	35 ppm
3-32				4,0	24°C	5 ppm	34 ppm
3-33	Compuesto No. 8	0,2	Carbonato de fluoro-etileno	1,0	24°C	4 ppm	32 ppm
3-34				2,0	25°C	5 ppm	34 ppm
3-35				3,0	26°C	4 ppm	36 ppm
3-36				4,0	25°C	6 ppm	35 ppm

[Comparación de las características de batería entre las baterías laminadas]

- 5 Se prepararon baterías laminadas usando cada disolución electrolítica no acuosa mostrada en la tabla 12, de manera similar a como en los ejemplos 17 a 34 anteriores. Se obtuvieron los resultados de evaluación de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo, las características tras el almacenamiento a alta temperatura y las características de ciclo a 25°C de las baterías laminadas, operando de manera similar a como en los ejemplos 17 a 34. Se muestran conjuntamente en las tablas 13 a 14 los resultados de los mismos.
- 10 Debe observarse que las características de medición tras el almacenamiento de la batería laminada a alta temperatura se muestran a continuación.
- 15 a) Carga tras dejar durante una semana la batería laminada preparada usando cada una de las disoluciones electrolíticas no acuosas anteriores (carga en el primer ciclo);
- Carga a 30 mA hasta 4,2 V, y luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 5 horas en total.
- 20 b) Descarga en el primer ciclo;
- Descarga a 30 mA hasta 3,0 V tras la carga anterior.
- c) Condiciones de carga-descarga en el segundo ciclo, el tercer ciclo, y el cuarto ciclo;
- 25 Carga a 30 mA hasta 4,2 V, luego cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V hasta carga completa cuando han pasado 6 horas en total. Después de eso, se realizó la descarga a 30 mA hasta 3,0 V. Se repitió esta operación tres veces en total.
- 30 d) Características tras el almacenamiento a alta temperatura (condiciones de carga-descarga en el quinto ciclo y el sexto ciclo); Como para las características tras el almacenamiento de la batería laminada a alta temperatura (condiciones de carga-descarga en el quinto ciclo), se realizaron carga en las mismas condiciones de carga que en el punto c) anterior, y luego almacenamiento a 85°C durante 24 horas, y descarga en las mismas condiciones de descarga que en el punto c) anterior a 25°C.
- 35 Además, se calculó la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo de la batería laminada preparada mediante la siguiente ecuación:
- 40 Eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo = (capacidad de carga en el primer ciclo/capacidad de descarga en el primer ciclo) x 100 (%)
- En este caso, se calculó la capacidad de carga en el primer ciclo mediante la siguiente ecuación:
- carga durante 90 minutos tras verter e impregnar la disolución electrolítica no acuosa en la preparación de la batería

laminada + capacidad de carga tras dejarla a temperatura ambiente durante una semana)

Más aún, se calcularon las características tras el almacenamiento de la batería laminada a alta temperatura mediante la siguiente ecuación:

5
$$\text{Tasa de retención de capacidad} = (\text{capacidad de descarga en el quinto ciclo} / \text{capacidad de descarga en el cuarto ciclo}) \times 100 (\%)$$

Más aún, se calculó la tasa de recuperación de capacidad mediante la siguiente ecuación, realizando carga-descarga, un ciclo en las mismas condiciones que en el ciclo inicial a temperatura normal:

10
$$\text{Tasa de recuperación de capacidad} = (\text{capacidad de descarga en el sexto ciclo} / \text{capacidad de descarga en el cuarto ciclo}) \times 100 (\%)$$

15 [Tabla 13]

	No. de disolución electro-lítica no acuosa	Metilénbis-sulfonato/EC (razón en peso)	Resultados de evaluación en batería laminada				
			Eficiencia de carga-descarga en el 1 ^{er} ciclo (%)	tras almacenamiento a 85°C, 24 h			Tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)
				Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Burbujas de pila (%)	
Ejemplo 39	3-1	0,006	92,0	81,8	91,6	120,9	90,7
Ejemplo 40	3-2		93,1	82,5	92,7	121,9	91,8
Ejemplo 41	3-3		93,6	83,1	93,4	122,5	92,5
Ejemplo 42	3-4		93,0	82,7	92,9	123,8	92,2
Ejemplo 43	3-5		92,8	82,0	91,7	124,5	91,8
Ejemplo 44	3-6	0,006	92,6	82,2	91,9	119,4	91,0
Ejemplo 45	3-7		93,6	83,0	93,2	121,0	92,2
Ejemplo 46	3-8		94,1	83,6	93,8	121,6	93,0
Ejemplo 47	3-9		93,4	83,1	93,1	123,0	92,6
Ejemplo 48	3-10		93,1	82,2	92,1	124,2	92,2
Ejemplo 49	3-11	0,006	92,4	82,0	91,8	120,8	90,9
Ejemplo 50	3-12		93,3	82,7	93,0	121,7	92,0
Ejemplo 51	3-13		93,9	83,3	93,6	122,2	92,7
Ejemplo 52	3-14		93,2	82,9	93,1	123,6	92,4
Ejemplo 53	3-15		92,9	82,0	91,9	124,7	92,0
Ejemplo 54	3-16	0,006	92,1	82,1	91,8	119,6	90,9
Ejemplo 55	3-17		93,1	82,9	93,1	121,0	92,1
Ejemplo 56	3-18		93,7	83,5	93,7	121,7	92,9
Ejemplo 57	3-19		93,1	83,0	93,0	123,1	92,5
Ejemplo 58	3-20		92,7	82,1	92,0	124,3	92,1
Ejemplo 59	3-21	0,006	93,0	82,5	92,7	121,9	91,8

Ejemplo 60	3-22		93,7	83,1	93,4	122,5	92,5
Ejemplo 61	3-23		93,1	82,7	92,9	123,8	92,2
Ejemplo 62	3-24		92,9	82,0	91,7	124,5	91,8
Ejemplo 63	3-25	0,006	93,7	82,4	92,9	121,0	92,1
Ejemplo 64	3-26		94,3	83,4	93,7	121,7	92,8
Ejemplo 65	3-27		93,6	82,9	92,9	123,2	92,5
Ejemplo 66	3-28		93,2	82,1	92,0	124,8	92,0

[Tabla 14]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	Metilénbis-sulfonato/EC (razón en peso)	Resultados de evaluación en batería laminada				
			Eficiencia de carga-descarga en el 1 ^{er} ciclo (%)	tras almacenamiento a 85°C, 24 h			Tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)
				Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Burbujas de pila (%)	
Ejemplo 67	3-29	0,006	93,4	82,5	92,8	121,9	91,8
Ejemplo 68	3-30		94,0	83,2	93,5	122,5	92,7
Ejemplo 69	3-31		93,3	82,8	93,1	123,6	92,4
Ejemplo 70	3-32		93,0	82,1	91,9	125,2	92,1
Ejemplo 71	3-33	0,006	93,2	82,4	92,9	121,0	92,1
Ejemplo 72	3-34		93,9	83,5	93,6	121,7	92,9
Ejemplo 73	3-35		93,4	83,0	93,0	123,3	92,5
Ejemplo 74	3-36		92,8	82,1	92,0	124,7	92,1

5 Tal como queda claro a partir de los resultados de las tablas 13 a 14, se entiende que las baterías laminadas que usan la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención (ejemplos 39 a 74) muestran una buena eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo. Además, se entiende que muestran buenas características incluso tras el almacenamiento a 85°C durante 24 horas, en vista de la tasa de retención de capacidad, la tasa de recuperación de capacidad de la batería y las burbujas de una pila. Además, también en los resultados de evaluación de las características de ciclo, queda claro que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención presenta buenas características.

15 Más aún, se entiende que como disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, la disolución a la que se le ha añadido el agente formador de película de electrodo negativo potencia el efecto de las características de ciclo en comparación con la disolución a la que no se le ha añadido el mismo. A partir de estos resultados, se sugiere que el aumento del número de ciclos en varios cientos de veces presenta una diferencia en el efecto de las características de ciclo del mismo, en comparación con el caso en el que no se ha añadido el agente formador de película de electrodo negativo, y el caso en el que se ha añadido el agente formador de película de electrodo negativo.

20 Ejemplos 75 a 136

i) Preparación de una disolución electrolítica patrón 4

25 Se preparó la disolución electrolítica patrón 4 mediante la operación, la etapa y el procedimiento para que la temperatura del líquido en la preparación no superase los 30°C, de manera similar a como en la disolución electrolítica patrón 2, excepto en que se añadió cada sal de litio de modo que la concentración de LiPF₆ se volviese de 1,15 mol/l, y la concentración de LiN(SO₂CF₃)₂ se volviese de 0,05 mol/l, como sales de litio, en la disolución

electrolítica patrón 2 anterior.

ii) Preparación de una disolución electrolítica no acuosa 4

5 Se prepararon las disoluciones electrolíticas no acuosas 4-1 a 4-62 mediante la adición de una cantidad predeterminada del derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención y el agente formador de película de electrodo negativo, descritos en las siguientes tablas 15 a 17, a la disolución electrolítica patrón 4 anterior, mediante operación, etapa y procedimiento similares a como en la disolución electrolítica no acuosa 2 anterior.

10

[Comparación de las características de batería entre las baterías laminadas]

15

Se prepararon baterías laminadas usando cada disolución electrolítica no acuosa mostrada en las siguientes tablas 15 a 17, de manera similar a como en los ejemplos 39 a 74 anteriores. Se muestran conjuntamente en las tablas 15 a 17, los resultados de evaluación de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo, las características tras el almacenamiento a alta temperatura y las características de ciclo a 25°C de las baterías laminadas, realizando una operación similar a como en los ejemplos 39 a 74. Debe observarse que también se calculan la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo de las baterías laminadas, las características tras el almacenamiento a alta temperatura de las baterías laminadas (tasa de retención de capacidad, tasa de recuperación de capacidad) de manera similar a como en los ejemplos 39 a 74.

20

[Tabla 15]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	Metilendisulfonato/EC (razón en peso)	agente formador de película de electrodo negativo 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultados de evaluación en batería laminada				
							Eficiencia de carga-descarga en el 1 ^{er} ciclo (%)	tras almacenamiento a 85°C, 24 h			Tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)
								Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Burbujas de pila de capacidad (%)	
Ejemplo 75	4-1	Compuesto No. 1	0,2	0,006	Ninguno	-	91,7	81,2	91,0	121,3	90,6
Ejemplo 76	4-2				Anhídrido trifluoroacético	0,1	92,8	81,7	91,7	122,1	91,2
Ejemplo 77	4-3					0,2	93,4	82,3	92,5	122,7	91,8
Ejemplo 78	4-4					1,0	92,8	81,9	91,9	124,1	91,5
Ejemplo 79	4-5					1,5	92,6	81,3	91,1	126,0	91,1
Ejemplo 80	4-6	Compuesto No. 4	0,2	0,006	Ninguno	-	92,3	81,5	91,3	121,2	90,7
Ejemplo 81	4-7				Anhídrido trifluoroacético	0,1	93,1	82,1	92,1	122,3	91,4
Ejemplo 82	4-8					0,2	93,6	82,6	92,8	122,9	92,0
Ejemplo 83	4-9					1,0	93,1	82,3	92,3	124,2	91,7
Ejemplo 84	4-10					1,5	92,8	81,6	91,3	126,3	91,1
Ejemplo 85	4-11	Compuesto No. 5	0,2	0,006	Ninguno	-	92,1	81,3	91,1	121,1	90,6
Ejemplo 86	4-12				Anhídrido del ácido trifluoroacético	0,1	92,9	81,9	91,9	122,1	91,3
Ejemplo 87	4-13					0,2	93,4	82,4	92,6	122,8	91,9
Ejemplo 88	4-14					1,0	92,9	82,1	92,1	124,1	91,7
Ejemplo 89	4-15					1,5	92,7	81,4	91,2	126,2	91,0
Ejemplo 90	4-16	Compuesto No. 4	0,2	0,006	Anhídrido hexafluoroglutárico	0,1	93,2	82,1	92,2	122,3	91,4
Ejemplo 91	4-17					0,2	93,6	82,7	92,9	122,8	92,1
Ejemplo 92	4-18					1,0	93,1	82,4	92,5	124,1	91,8
Ejemplo 93	4-19					1,5	92,6	81,6	91,3	126,1	91,1
Ejemplo 94	4-20	Compuesto	0,2	0,006	Anhídrido hexafluoro-	0,1	92,8	81,9	91,8	122,2	91,3

Ejemplo 95	4-21	No. 5			glutárico	0,2	93,4	82,6	92,5	122,7	91,9
Ejemplo 96	4-22					1,0	93,0	82,1	91,9	124,2	91,6
Ejemplo 97	4-23					1,5	92,7	81,4	91,3	126,3	91,0
Ejemplo 98	4-24	Com-puesto No. 4	0,2	0,006	Tetrafluoroanhídrido	0,1	93,3	81,9	91,9	122,1	91,3
Ejemplo 99	4-25					0,2	93,7	82,4	92,6	122,8	91,9
Ejemplo 100	4-26					1,0	93,2	82,1	92,1	124,1	91,7
Ejemplo 101	4-27					1,5	92,7	81,4	91,2	126,2	91,0

[Tabla 16]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	Metileno-bis-sulfonato/EC (razón en peso)	agente formador de película de electrodo negativo 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultados de evaluación en batería laminada				
							Eficiencia de carga-descarga en el 1 ^{er} ciclo (%)	Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Burujas de pila (%)	Tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)
Ejemplo 102	4-28	Com-puesto No. 5	0,2	0,006	anhídrido tetra-fluoro-ftálico	0,1	92,9	82,0	92,0	120,9	91,4
Ejemplo 103	4-29					0,2	93,5	82,9	92,7	120,8	92,1
Ejemplo 104	4-30					1,0	93,1	82,2	92,1	121,6	91,7
Ejemplo 105	4-31					1,5	92,6	81,5	91,4	123,8	91,1
Ejemplo 106	4-32	Com-puesto No. 4	0,2	0,006	anhídrido 3-fluoro-ftálico	0,1	93,2	81,8	91,8	122,0	91,3
Ejemplo 107	4-33					0,2	93,6	82,3	92,5	122,6	91,8
Ejemplo 108	4-34					1,0	93,0	82,2	92,0	124,0	91,6
Ejemplo 109	4-35					1,5	92,5	81,4	91,2	126,1	90,9
Ejemplo 110	4-36	Com-puesto No. 5	0,2	0,006	anhídrido 3-fluoro-ftálico	0,1	92,8	81,9	92,0	121,0	91,4
Ejemplo 111	4-37					0,2	93,4	82,7	92,5	120,9	91,9
Ejemplo 112	4-38					1,0	93,0	82,0	92,0	121,9	91,5
Ejemplo 113	4-39					1,5	92,4	81,4	91,4	124,0	91,0
Ejemplo 114	4-40	Com-puesto No. 4	0,2	0,006	anhídrido succínico	0,1	93,3	81,8	91,8	122,0	91,5
Ejemplo 115	4-41					0,2	93,6	82,2	92,3	122,6	91,8
Ejemplo 116	4-42					1,0	92,7	82,1	91,9	124,0	91,6
Ejemplo 117	4-43					1,5	92,3	81,2	91,0	126,1	90,9
Ejemplo 118	4-44	Com-puesto No. 5	0,2	0,006	anhídrido succínico	0,1	93,0	81,7	91,7	122,2	91,3
Ejemplo 119	4-45					0,2	93,4	82,1	92,2	122,7	91,8
Ejemplo 120	4-46					1,0	92,6	82,0	91,8	124,2	91,4
Ejemplo 121	4-47					1,5	92,2	81,1	91,0	126,3	90,7

[Tabla 17]

	No. de disolución elec-	No. de compuesto	Canti-dad de adición del	Metilen-bis-sulfonato/	agente forma-dor de pelí-	Canti-dad de adición del	agente formador de película de	Canti-dad de adición del	agente formador de película de	Canti-dad de adición del	Resultados de evaluación en batería laminada		
											Efficiencia de	tras almacenamiento a 85°C, 24 h	Tasa de reten-

	trólita no acuosa		mismo (%)	EC (razón en peso)	cula de electrodo negativo 1	mismo (%)	electrodo negativo 2	mismo (%)	electrodo negativo 3	mismo (%)	carga-descarga en el 1 ^{er} ciclo (%)	Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Burbujas de pila (%)	ción de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)	
Ejemplo 122	4-48	Compuesto No. 1	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	Anhídrido hexafluoroglutarico	0,2	-	-	93,5	83,3	93,5	122,3	92,7	
Ejemplo 123	4-49					1,0	Anhídrido tetrafluorotáltico	0,2	-	-	93,8	83,4	93,6	122,2	92,8	
Ejemplo 124	4-50					1,0	Anhídrido succínico	0,2	-	-	93,7	83,2	93,5	122,6	92,6	
Ejemplo 125	4-51					1,0	Carbonato de fluoroetileno	1,0	Anhídrido tetrafluorotáltico	0,2	-	-	94,4	83,6	93,7	123,2
Ejemplo 126	4-52				Carbonato de fluoroetileno	2,0	Anhídrido tetrafluorotáltico	0,2	-	-	94,2	83,3	93,4	122,7	92,6	
Ejemplo 127	4-53	Compuesto No. 4	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	Anhídrido hexafluoroglutarico	0,2	-	-	93,8	83,5	93,7	122,2	92,9	
Ejemplo 129	4-54					1,0	Anhídrido ftáltico	0,2	-	-	94,0	83,7	93,8	122,1	93,0	
Ejemplo 129	4-55					1,0	Anhídrido succínico	0,2	-	-	93,9	83,6	93,8	122,5	92,8	
Ejemplo 130	4-56					1,0	Carbonato de fluoroetileno	1,0	Anhídrido tetrafluorotáltico	0,2	-	-	94,7	83,8	93,9	123,0
Ejemplo 131	4-57				Carbonato de fluoroetileno	2,0	Anhídrido tetrafluorotáltico	0,2	-	-	94,5	83,6	93,6	122,6	92,8	
Ejemplo 132	4-58	Compuesto No. 5	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	Anhídrido hexafluoroglutarico	0,2	-	-	93,6	83,2	93,5	122,3	92,7	
Ejemplo 133	4-59					1,0	Anhídrido tetrafluorotáltico	0,2	-	-	93,8	83,5	93,6	122,2	92,9	
Ejemplo 134	4-60					1,0	Anhídrido succínico	0,2	-	-	93,7	83,4	93,5	122,6	92,6	
Ejemplo 135	4-61					1,0	Carbonato de fluoroetileno	1,0	Anhídrido tetrafluorotáltico	0,2	-	-	94,5	83,6	93,7	123,1
Ejemplo 136	4-62				Carbonato de fluoroetileno	2,0	Anhídrido tetrafluorotáltico	0,2	-	-	94,3	83,4	93,3	122,5	92,6	

Tal como queda claro a partir de los resultados de las tablas 15 a 17, se entiende que las baterías laminadas que usan la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención (ejemplos 75 a 136) muestran una buena eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo. Además, se entiende que muestran buenas características incluso tras el almacenamiento a 85°C durante 24 horas, en vista de la tasa de retención de capacidad, la tasa de

recuperación de capacidad de la batería y las burbujas de una pila. Además, también en los resultados de evaluación de las características de ciclo, queda claro que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención presenta buenas características.

5 Se estima que los motivos de poder mejorar las características de batería anteriores son los siguientes. Es decir, el derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención, junto con el agente formador de película de electrodo negativo, se descompone en una interfase entre la disolución electrolítica no acuosa y el electrodo negativo para formar una capa de recubrimiento reactiva que tiene menor resistencia.

10 La disolución electrolítica no acuosa de la presente invención, conteniendo el derivado de metileno-bis-sulfonato de la presente invención y el agente formador de película de electrodo negativo, presenta un efecto de disminución de la capacidad irreversible inicial y potenciación de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo o similar, debido a la supresión adicional de una reacción secundaria tal como la descomposición del disolvente en la carga en el primer ciclo. Además, debido a que presenta también un efecto de mejora de las características de ciclo, el aumento del número de ciclos en varios cientos de veces presenta una gran diferencia en el efecto sobre las características del mismo.

Ejemplos 137 a 218

20 i) Preparación de una disolución electrolítica patrón 5

Se preparó la disolución electrolítica patrón 5 mediante la operación, la etapa y el procedimiento para que la temperatura del líquido en la preparación no superase los 30°C, de manera similar a como en la disolución electrolítica patrón 2, excepto en que se añadió cada sal de litio de modo que la concentración de LiPF₆ se volviese de 1,2 mol/l, y la concentración de LiBF₄ se volviese de 0,02 mol/l, como sales de litio, en la disolución electrolítica patrón 2 anterior.

ii) Preparación de una disolución electrolítica no acuosa 5

30 Se prepararon las disoluciones electrolíticas no acuosas 5-1 a 5-82 mediante la adición de una cantidad predeterminada del derivado de metileno-bis-sulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas descritos en las siguientes tablas 18 a 21, a la disolución electrolítica patrón 5 anterior, mediante operación, etapa y procedimiento similares a como en la disolución electrolítica no acuosa 2 anterior.

[Comparación de las características de batería entre las baterías laminadas]

Se prepararon baterías laminadas usando cada disolución electrolítica no acuosa mostrada en las tablas 18 a 21, de manera similar a como en los ejemplos 39 a 74 anteriores. Se muestran conjuntamente en las tablas 18 a 21, los resultados de evaluación de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo, las características tras el almacenamiento a alta temperatura y las características de ciclo a 25°C de las baterías laminadas, realizando una operación similar a como en los ejemplos 39 a 74. Debe observarse que también se calculan la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo de las baterías laminadas, las características tras el almacenamiento a alta temperatura de las baterías laminadas (tasa de retención de capacidad, tasa de recuperación de capacidad) de manera similar a como en los ejemplos 39 a 74.

[Tabla 18]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	Etileno-bis-sulfonato/ EC (razón en peso)	agente formador de película de electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de burbujas	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultados de evaluación en batería laminada				
									Eficiencia de carga-descarga en el 1 ^{er} ciclo (%)	tras almacenamiento a 85°C, 24 h			Tasa de retención de capacidad (%)
									Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Burbujas de pila (%)	Tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)	
Ejemplo 137	5-1	Compuesto No. 1	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	Ninguno	-	93,6	82,6	92,8	123,5	92,1
Ejemplo 138	5-2						γ-butirolactona	0,5	93,5	83,4	93,6	118,9	92,7
Ejemplo 139	5-3						1,0	93,4	83,6	93,8	118,2	92,8	

Ejemplo 140	5-4							1,5	93,3	83,8	93,7	118,6	92,7
Ejemplo 141	5-5							2,0	93,1	83,5	93,6	118,7	92,5
Ejemplo 142	5-6							3,0	92,9	83,3	93,4	118,9	92,1
Ejemplo 143	5-7	Compuesto No. 4	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	Ninguno	-	93,9	82,5	92,9	123,2	92,5
Ejemplo 144	5-8						γ-butirolactona	0,5	94,2	83,5	93,7	118,7	92,8
Ejemplo 145	5-9							1,0	94,1	83,9	93,9	118,0	93,0
Ejemplo 146	5-10							1,5	94,1	83,8	93,8	118,4	92,8
Ejemplo 147	5-11							2,0	94,0	83,6	93,6	118,5	92,6
Ejemplo 148	5-12							3,0	93,9	83,5	93,4	118,9	92,1
Ejemplo 149	5-13							Ninguno	-	93,8	82,2	92,1	123,4
Ejemplo 150	5-14	Compuesto No. 5	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	γ-butirolactona	0,5	93,9	83,2	93,5	118,9	92,6
Ejemplo 151	5-15							1,0	93,8	83,6	93,7	118,3	92,8
Ejemplo 152	5-16							1,5	93,8	83,5	93,6	118,6	92,6
Ejemplo 153	5-17							2,0	93,6	83,3	93,4	118,8	92,4
Ejemplo 154	5-18							3,0	93,4	83,1	93,2	119,1	92,0
Ejemplo 155	5-19							Compuesto No. 1	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	γ-valerolactona
Ejemplo 156	5-20	1,0	93,3	83,5	93,7	118,4	92,9						
Ejemplo 157	5-21	1,5	93,2	83,6	93,5	118,8	92,7						
Ejemplo 158	5-22	2,0	93,0	83,4	93,4	118,9	92,5						
Ejemplo 159	5-23	3,0	92,7	83,1	93,2	119,1	92,1						
Ejemplo 160	5-24	Compuesto No. 4	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	γ-valerolactona						
Ejemplo 161	5-25							1,0	94,0	83,7	93,6	118,2	92,9
Ejemplo 162	5-26							1,5	94,0	83,6	93,6	118,6	92,8
Ejemplo 163	5-27							2,0	93,8	83,4	93,5	118,7	92,7

Ejemplo 164	5-28								3,0	93,7	83,3	93,3	119,1	92,2
Ejemplo 165	5-29	Compuesto No. 5	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	γ -valerolactona		0,5	93,7	83,1	93,3	119,1	92,6
Ejemplo 166	5-30								1,0	93,6	83,3	93,5	118,5	92,9
Ejemplo 167	5-31								1,5	93,6	83,2	93,4	118,8	92,6
Ejemplo 168	5-32								2,0	93,4	83,1	93,2	119,0	92,4
Ejemplo 169	5-33								3,0	93,2	82,9	93,0	119,3	92,2

[Tabla 19]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	Etilenbis-sulfonato/ EC (razón en peso)	agente formador de película de electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de burbujas	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultados de evaluación en batería laminada				
									Eficiencia de carga-descarga en el 1 ^{er} ciclo /961	tras almacenamiento a 85°C, 24 h			Tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)
									Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Burbujas de pila (%)		
Ejemplo 170	5-34	Compuesto No. 1	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	93,6	83,5	93,7	118,5	92,8
Ejemplo 171	5-35							1,0	93,5	83,7	93,9	117,8	92,9
Ejemplo 172	5-36							1,5	93,4	83,8	93,8	118,1	92,8
Ejemplo 173	5-37							2,0	93,3	83,7	93,7	118,5	92,7
Ejemplo 174	5-38							3,0	93,2	83,5	93,6	118,5	92,5
Ejemplo 175	5-39							Compuesto No. 4	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	Hexafluorociclotrifosfaceno
Ejemplo 176	5-40	1,0	94,3	83,9	94,0	117,7	93,1						
Ejemplo 177	5-41	1,5	94,2	83,8	93,9	118,2	92,9						
Ejemplo 178	5-42	2,0	94,1	83,6	93,8	118,3	92,8						
Ejemplo 179	5-43	3,0	93,9	83,6	93,7	118,3	92,6						
Ejemplo 180	5-44	Compuesto No. 5	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	Hexafluorociclotrifosfaceno						
Ejemplo 181	5-45							1,0	93,8	83,6	93,7	118,0	92,8
Ejemplo 182	5-46							1,5	93,8	83,5	93,6	118,3	92,6
Ejemplo 183	5-47							2,0	93,7	83,4	93,5	118,4	92,5

Ejemplo 184	5-48									3,0	93,6	83,3	93,4	118,5	92,4
Ejemplo 185	5-49	Compuesto No. 4	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	Etoxi-penta-fluorociclo-trifosfaceno			0,5	94,1	83,8	93,8	118,5	93,0
Ejemplo 186	5-50									1,0	94,2	83,9	93,9	117,9	93,2
Ejemplo 187	5-51									1,5	94,1	83,7	93,8	118,4	93,0
Ejemplo 188	5-52									2,0	94,0	83,5	93,7	118,5	92,9
Ejemplo 189	5-53									3,0	93,8	83,4	93,6	118,4	92,8
Ejemplo 190	5-54	Compuesto No. 5	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	Etoxi-penta-fluorociclo-trifosfaceno			0,5	93,8	83,3	93,6	118,7	92,7
Ejemplo 191	5-55									1,0	93,7	83,5	93,8	118,1	92,9
Ejemplo 192	5-56									1,5	93,6	83,4	93,7	118,4	92,7
Ejemplo 193	5-57									2,0	93,5	83,3	93,6	118,5	92,6
Ejemplo 194	5-58									3,0	93,4	83,2	93,5	118,6	92,5

[Tabla 20]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	Etilen-bis-sulfonato EC (razón en peso)	agente formador de película de electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de burbujas 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de burbujas 2	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultados de evaluación en batería laminada						
											Eficiencia de carga en el 1 ^{er} ciclo (96)	tras almacenamiento a 85°C, 24 h			Tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)		
												Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Burbujas de pila (%)			
Ejemplo 195	5-59	Compuesto No. 1	0,2	0,006	Carbonato de vinileno	1,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclo-trifosfaceno	0,5	93,4	83,5	93,7	117,9	92,7		
Ejemplo 196	5-60					1,0		0,5	Etoxi-penta-fluorociclo-trifosfaceno	0,5	93,5	83,7	93,8	117,8	92,8		
Ejemplo 197	5-61					1,0		0,5	Fenoxipentafluorociclo-trifosfaceno	0,5	93,5	83,6	93,7	117,9	92,7		
Ejemplo 198	5-62					1,0	Hexafluorociclo-trifosfaceno	0,5	Etoxi-penta-fluorociclo-trifosfaceno	0,5	93,7	83,7	93,9	117,6	93,0		
Ejemplo 199	5-63					1,0	γ-valerolactona	0,5	Hexafluorociclo-trifosfaceno	0,5	93,5	83,5	93,6	118,1	92,6		
Ejemplo 200	5-64					1,0	Etoxi-penta-fluorociclo-trifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclo-trifosfaceno	0,5	93,7	83,6	93,8	117,6	92,9		
Ejemplo 201	5-65					2,0	Carbonato de fluoro-etileno	2,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclo-trifosfaceno	0,5	93,6	83,7	93,7	117,8	92,7
Ejemplo 202	5-66					2,0		0,5		Etoxi-penta-fluorociclo-trifosfaceno	0,5	93,7	83,7	93,8	117,7	92,8	

Ejemplo 203	5-67	Com-puesto No. 4	0,2	0,006	Carbo-nato de vini-leno	1,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	94,0	83,8	93,9	117,7	92,9
Ejemplo 204	5-68					1,0		0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	94,1	83,9	94,0	117,6	93,0
Ejemplo 205	5-69					1,0		0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	94,1	83,9	94,0	117,5	93,1
Ejemplo 206	5-70					1,0	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	94,3	84,0	94,2	117,3	93,2
Ejemplo 207	5-71					1,0	γ-valerolactona	0,5	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	94,1	83,8	93,8	117,9	92,8
Ejemplo 208	5-72					1,0	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	94,2	83,9	94,1	117,4	93,1
Ejemplo 209	5-73				Carbo-nato de fluoro-etileno	2,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	94,2	84,0	93,9	117,6	92,9
Ejemplo 210	5-74					2,0		0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	94,2	84,1	94,0	117,7	93,0

[Tabla 21]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Canti-dad de adición del mismo (%)	Etilen-bis-sulfonato/ EC (razón en peso)	agente formador de película de electrodo negativo	Canti-dad de adición del mismo (%)	Inhibidor de burbujas 1	Canti-dad de adición del mismo (%)	Inhibidor de burbujas 2	Canti-dad de adición del mismo (%)	Resultados de evaluación en batería laminada				
											Eficiencia de carga-descarga en el 1 ^{er} ciclo (%)	tras almacenamiento a 85°C, 24 h			Tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)
												Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Burbujas de pila (%)	
Ejemplo 211	5-75	Com-puesto No. 5	0,2	0,006	Carbo-nato de vini-leno	1,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	93,6	83,7	93,7	117,9	92,7
Ejemplo 212	5-76					1,0	γ-butirolactona	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	93,7	83,8	93,8	117,8	92,7
Ejemplo 213	5-77					1,0	γ-butirolactona	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	93,6	83,6	93,7	117,9	92,8
Ejemplo 214	5-78					1,0	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	93,8	83,9	93,9	117,8	93,1
Ejemplo 215	5-79					1,0	γ-valerolactona	0,5	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	93,6	83,6	93,6	118,2	92,6
Ejemplo 216	5-80					1,0	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	93,7	83,9	94,0	117,8	93,0
Ejemplo 217	5-81				Carbo-nato de fluoro-etileno	2,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	93,7	83,9	93,7	117,8	92,8
Ejemplo 218	5-82					2,0		0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	93,6	83,8	93,5	118,0	92,6

5 Tal como queda claro a partir de los resultados de las tablas 18 a 21, se entiende que las baterías laminadas que usan la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención (ejemplos 137 a 218) muestran una buena eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo. Se entiende que muestran buenas características incluso tras el almacenamiento a 85°C durante 24 horas, en vista de la tasa de retención de capacidad, la tasa de recuperación de capacidad de la batería y las burbujas de una pila. En particular, se observa significativamente un efecto de

supresión de las burbujas de una pila tras el almacenamiento. Además, también en los resultados de evaluación de las características de ciclo, queda claro que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención presenta buenas características.

5 Más aún, se entendió que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención permite suprimir, por ejemplo, una reacción de descomposición de una sustancia carbonosa del electrodo negativo en almacenamiento a alta temperatura mediante fluoruro de hidrógeno, mediante la adición de un inhibidor de burbujas tal como, por ejemplo, γ -butirolactona o similar, y dando como resultado un efecto de supresión de la generación de gas de dióxido de carbono en almacenamiento a alta temperatura, y supresión de las burbujas de una pila tras el almacenamiento a alta temperatura. Por otro lado, en el caso de usar el derivado de ciclofosfaceno representado por la fórmula general [7] como inhibidor de burbujas, se estima que el inhibidor de burbujas en la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención se descompone oxidativamente antes que el disolvente no acuoso o el agente formador de película de electrodo negativo que queda en el cargado inicial, para formar un recubrimiento protector en el electrodo positivo, se considera que suprime la descomposición oxidativa del disolvente no acuoso o el agente formador de película de electrodo negativo en la superficie del electrodo positivo, y como resultado, se suprimen las burbujas de una pila, en particular, tras el almacenamiento a alta temperatura.

Además, se considera que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención se descompone también en el lado de electrodo positivo, a juzgar por la energía del orbital HOMO del derivado de metilbis-sulfonato relevante para la presente invención, para formar un buen recubrimiento reactivo, que disminuye la resistencia interfacial entre el electrodo positivo y la disolución electrolítica, que da como resultado el poder contribuir a disminuir la resistencia interna de una batería, la mejora de las características tras el almacenamiento a alta temperatura y la supresión de las burbujas de una pila.

25 Tal como se describió anteriormente, mediante el uso combinado del derivado de metilbis-sulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas anterior, pueden obtenerse buenas características de ciclo a 25°C y características tras el almacenamiento a alta temperatura, de manera similar a como en el caso de añadir el derivado de metilbis-sulfonato solo. Además, se suprimen bien las burbujas de la batería al dejarla a alta temperatura.

30 Ejemplos 219 a 290 y ejemplos comparativos 11 a 16

i) Preparación de una disolución electrolítica patrón 6

35 Se preparó la disolución electrolítica patrón 6 mediante la operación, la etapa y el procedimiento para que la temperatura del líquido en la preparación no superase los 30°C, de manera similar a como en la disolución electrolítica patrón 2, excepto en que se añadió cada sal de litio de modo que la concentración de LiPF₆ se volviese de 1,2 mol/l, y la concentración de borato de bis[oxalato-O,O']litio se volviese de 0,01 mol/l, como sales de litio, en la disolución electrolítica patrón 3 anterior.

40 ii) Preparación de una disolución electrolítica no acuosa 6

45 Se prepararon las disoluciones electrolíticas no acuosas 6-1 a 6-40 mediante la adición de una cantidad predeterminada del derivado de metilbis-sulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas descritos en las siguientes tablas 22 a 23, a la disolución electrolítica patrón 6 anterior, mediante operación, etapa y procedimiento similares a como en la disolución electrolítica no acuosa 2 anterior.

[Tabla 22]

No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	agente formador de película de electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de burbujas 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de burbujas 2	Cantidad de adición del mismo (%)
6-1	Compuesto No. 1	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	γ -butirolactona	0,5	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-2				1,0	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-3				1,0	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5

6-4				3,0	Hexafluoro- ciclo- trifosfaceno	0,5	Etoxipenta- fluorociclo- trifosfaceno	0,5					
6-5				3,0	Etoxipenta- fluorociclotri- fosfaceno	0,5	Fenoxipen- tafluoro- ciclotri- fosfaceno	0,5					
6-6				0,5	Carbonato de fluoroetileno	5,0	γ -butirolactona	0,5	Hexafluoro- ciclo- trifosfaceno	0,5			
6-7						5,0	Hexafluoro- ciclo- trifosfaceno	0,5	Etoxipenta- fluorociclo- trifosfaceno	0,5			
6-8						5,0	Etoxipenta- fluorociclotri- fosfaceno	0,5	Fenoxipen- tafluoro- ciclotri- fosfaceno	0,5			
6-9						10,0	Hexafluoro- ciclo- trifosfaceno	0,5	Etoxipenta- fluorociclo- trifosfaceno	0,5			
6-10						10,0	Etoxipenta- fluorociclotri- fosfaceno	0,5	Fenoxipen- tafluoro- ciclotri- fosfaceno	0,5			
6-11						Compuesto No. 4	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	γ -butirolactona	0,5	Hexafluoro- ciclo- trifosfaceno	0,5
6-12									1,0	Hexafluoro- ciclo- trifosfaceno	0,5	Etoxipenta- fluorociclo- trifosfaceno	0,5
6-13									1,0	Etoxipenta- fluorociclotri- fosfaceno	0,5	Fenoxipen- tafluoro- ciclotri- fosfaceno	0,5
6-14	3,0	Hexafluoro- ciclo- trifosfaceno	0,5	Etoxipenta- fluorociclo- trifosfaceno	0,5								
6-15	3,0	Etoxipenta- fluorociclotri- fosfaceno	0,5	Fenoxipen- tafluoro- ciclotri- fosfaceno	0,5								
6-16	0,5	Carbonato de fluoroetileno	5,0	γ -butirolactona	0,5				Hexafluoro- ciclo- trifosfaceno	0,5			
6-17			5,0	Hexafluoro- ciclo- trifosfaceno	0,5				Etoxipenta- fluorociclo- trifosfaceno	0,5			
6-18			5,0	Etoxipenta- fluorociclotri- fosfaceno	0,5				Fenoxipen- tafluoro- ciclotri- fosfaceno	0,5			
6-19			10,0	Hexafluoro- ciclo- trifosfaceno	0,5				Etoxipenta- fluorociclo- trifosfaceno	0,5			
6-20			10,0	Etoxipenta- fluorociclotri- fosfaceno	0,5				Fenoxipen- tafluoro- ciclotri- fosfaceno	0,5			
6-21			Compuesto No. 5	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	γ -butirolactona	0,5	Hexafluoro- ciclo- trifosfaceno	0,5			
6-22	1,0	Hexafluoro- ciclo- trifosfaceno				0,5	Etoxipenta- fluorociclo- trifosfaceno	0,5					

6-23				1,0	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-24				3,0	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-25				3,0	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-26				5,0	γ -butirolactona	0,5	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-27				5,0	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-28		0,5	Carbonato de fluoroetileno	5,0	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-29				10,0	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-30				10,0	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5

[Tabla 23]

No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	agente formador de película de electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de burbujas 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de burbujas 2	Cantidad de adición del mismo (%)
6-31				1	γ -butirolactona	0,5	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-32				1	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-33		0,2	Carbonato de vinileno	1	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-34				3	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-35	Compuesto No. 8			3	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-36				5	γ -butirolactona	0,5	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-37		0,5	Carbonato de fluoroetileno	5	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-38				5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5

6-39				10	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-40				10	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
6-41	Ninguno	-	Ninguno	-	Ninguno	-	Ninguno	-

(Ejemplos 219 a 230)

5 Se preparó un electrodo positivo usando LiFePO_4 , en lugar del material activo de electrodo positivo usado en el ejemplo 19. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo mezclando 90 partes en masa de polvo de LiFePO_4 , 5 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló en una disolución, en la que se disolvieron 5 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-piridona, de antemano. Se preparó una batería laminada y se realizó la evaluación de la batería (las disoluciones electrolíticas no acuosas usadas No. 6-1 a 6-3, 6-11 a 6-13, 10 6-21 a 6-23 y 6-31 a 6-33 se describen en la tabla 22 y la tabla 23) de manera similar a como en el ejemplo 19, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo compuesto por una lámina de aluminio, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo similar a una banda. Debe observarse que se realizó la evaluación de la batería en condiciones de evaluación similares a como en el ejemplo 36, excepto en que se fijó la 15 tensión de terminación de carga a 3,6 V, y se fijó la tensión de terminación de descarga a 2,0 V. En la tabla 24, se muestran los resultados de lo mismo.

(Ejemplo comparativo 11)

20 Se preparó una batería laminada de manera similar a como en los ejemplos 219 a 230, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilenbis-sulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas (la disolución electrolítica no acuosa No. 6-41 (a la que no se le han añadido los compuestos)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. Se muestran conjuntamente en la tabla 24, los resultados de evaluación de las 25 características de ciclo a 25°C de la batería laminada.

(Ejemplos 231 a 242)

30 Se preparó un electrodo positivo usando $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$, en lugar del material activo de electrodo positivo usado en el ejemplo 19. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo mezclando 92 partes en masa de polvo de $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló en una disolución, en la que se disolvieron 4 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-piridona, de antemano. Se preparó una batería laminada y se realizó la evaluación de la batería (las disoluciones electrolíticas no acuosas usadas se describen en la tabla 22 35 y la tabla 23 de manera similar a como anteriormente) de manera similar a como en el ejemplo 19, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo compuesto por una lámina de aluminio, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo similar a una banda. Debe observarse que se realizó la evaluación de la batería en condiciones de evaluación similares a como en el ejemplo 38, excepto en que se fijó la 40 tensión de terminación de carga a 4,2 V, y se fijó la tensión de terminación de descarga a 3,0 V. En la tabla 24, se muestran los resultados de lo mismo.

(Ejemplo comparativo 12)

45 Se preparó una batería laminada de manera similar a como en los ejemplos 231 a 242, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilenbis-sulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas (la disolución electrolítica no acuosa No. 6-41 (a la que no se le han añadido los compuestos)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. Se muestran conjuntamente en la tabla 24, los resultados de evaluación de las 50 características de ciclo a 25°C de la batería laminada.

(Ejemplos 243 a 254)

55 Se preparó un electrodo positivo usando $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$, en lugar del material activo de electrodo positivo usado en el ejemplo 19. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo mezclando 92 partes en masa de polvo de $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló en una disolución, en la que se disolvieron 4 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-piridona, de antemano. Se preparó una batería laminada

5 y se realizó la evaluación de la batería (las disoluciones electrolíticas no acuosas usadas se describen en la tabla 22 y la tabla 23 de manera similar a como anteriormente) de manera similar a como en el ejemplo 19, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo compuesto por una lámina de aluminio, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño
 10 predeterminado para preparar un electrodo positivo similar a una banda, y luego, se preparó un grupo de electrodos oponiendo el electrodo positivo y un electrodo negativo, mediante la disposición del lado de polipropileno de un separador compuesto por una película bicapa de polipropileno-polietileno microporoso, en el lado de electrodo positivo. Debe observarse que se realizó la evaluación de la batería en condiciones de evaluación similares a como en el ejemplo 37, excepto en que se fijó la tensión de terminación de carga a 4,3 V, y se fijó la tensión de terminación de descarga a 3,0 V. En la tabla 24, se muestran los resultados de lo mismo.

(Ejemplo comparativo 13)

15 Se preparó una batería laminada de manera similar a como en los ejemplos 243 a 254, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas (la disolución electrolítica no acuosa No. 6-41 (a la que no se le han añadido los compuestos)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. Se muestran conjuntamente en la tabla 24, los resultados de evaluación de las características de ciclo a 25°C de la batería laminada.
 20

[Tabla 24]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	Etilendisulfonato/EC (razón en peso)	Material activo de electrodo positivo / separador / material activo de electrodo negativo	Resultados de evaluación en batería laminada (tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%))
Ejemplo 219	6-1	0,006	LiFePO ₄ /separador de polietileno microporoso/ M CMB25-28	88,4
Ejemplo 220	6-2			88,7
Ejemplo 221	6-3			88,5
Ejemplo 222	6-11			87,8
Ejemplo 223	6-12			88,1
Ejemplo 224	6-13			87,9
Ejemplo 225	6-21			89,4
Ejemplo 226	6-22			89,6
Ejemplo 227	6-23			89,3
Ejemplo 228	6-31			88,1
Ejemplo 229	6-32			88,3
Ejemplo 230	6-33			88,1
Ejemplo comparativo 11	6-41			-
Ejemplo 231	6-1	0,006	LiMn _{1,95} Al _{0,05} O ₄ /separador de polietileno microporoso/ MCMB25-28	88,1
Ejemplo 232	6-2			88,3
Ejemplo 233	6-3			88,2
Ejemplo 234	6-11			88,6
Ejemplo 235	6-12			88,9
Ejemplo 236	6-13			88,7
Ejemplo 237	6-21			89,0
Ejemplo 238	6-22			89,4
Ejemplo 239	6-23			89,2
Ejemplo 240	6-31			87,9
Ejemplo 241	6-32			88,0
Ejemplo 242	6-33			87,8
Ejemplo comparativo 12	6-41			-
Ejemplo 243	6-1	0,006	Li[Mn _{0,2} Ni _{0,6} Co _{0,2}]/ separador bicapa de polipropileno-polietileno microporoso/ MCMB25-28	87,1
Ejemplo 244	6-2			87,3
Ejemplo 245	6-3			87,2
Ejemplo 246	6-11			87,6
Ejemplo 247	6-12			87,9
Ejemplo 248	6-13			87,7
Ejemplo 249	6-21			88,0
Ejemplo 250	6-22			88,4
Ejemplo 251	6-23			88,2
Ejemplo 252	6-31			86,9

Ejemplo 253	6-32		87,1
Ejemplo 254	6-33		87,0
Ejemplo comparativo 13	6-41	-	70,1

Tal como queda claro a partir de los resultados de la tabla 24, se entiende que las baterías laminadas que usan la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención (ejemplos 219 a 254) muestran una tasa de retención de capacidad significativa tras el ciclo, respectivamente, en comparación con el uso de las baterías de los ejemplos comparativos 11 a 13.

Se entiende que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención muestra un buen efecto en cualquier caso de uso de un fosfato de hierro de tipo olivino que contiene litio, óxido complejo de litio y manganeso que tiene una estructura de tipo espinela y un óxido complejo de litio y metal de transición que tiene a estructura laminar que contiene manganeso-níquel-cobalto. Es decir, queda claro que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención y una batería que usa la misma presentan altas características de ciclo sin depender de un electrodo positivo o electrodo negativo específico.

(Ejemplos 255 a 274)

Se preparó un electrodo negativo usando grafito esférico (GDR, fabricado por Nippon Coke & Engineering Co., Ltd.), en lugar del material activo de electrodo negativo usado en el ejemplo 19. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo negativo mezclando 95 partes en masa de polvo de grafito esférico, 2 partes en masa de calboximetilcelulosa, como espesante, 3 partes en masa de caucho de estireno-butadieno, como agente aglutinante y una cantidad adecuada de agua como disolvente, y dispersando uniformemente y mezclando. Se preparó una batería laminada y se realizó la evaluación de la batería (las disoluciones electrolíticas no acuosas usadas No. 6-4 a 6-8, 6-14 a 6-18, 6-24 a 6-28, 6-34 a 6-38 se describen en la tabla 22 y la tabla 23) de manera similar a como en el ejemplo 19, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo compuesto por una lámina de cobre, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo negativo similar a una banda. Debe observarse que se realizó la evaluación de la batería en condiciones de evaluación similares a como en el ejemplo 19, excepto en que se fijó la tensión de terminación de carga a 4,2 V, y se fijó la tensión de terminación de descarga a 3,0 V. Se muestran conjuntamente en las tablas 25, los resultados de evaluación de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo, las características tras el almacenamiento a alta temperatura y las características de ciclo a 25°C de las baterías laminadas.

(Ejemplo comparativo 13)

Se preparó una batería laminada de manera similar a como en los ejemplos 255 a 274, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilendis-sulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas (la disolución electrolítica no acuosa No. 6-41 (a la que no se le han añadido los compuestos)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. Se muestran conjuntamente en la tabla 25 los resultados de evaluación de la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo, las características tras el almacenamiento a alta temperatura y las características de ciclo a 25°C de las baterías laminadas.

[Tabla 25]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	Etilendis-sulfonato/EC (razón en peso)	Material activo de electrodo positivo / separador / material activo de electrodo negativo	Resultados de evaluación en batería laminada				
				Eficiencia de carga-descarga en el 1 ^{er} ciclo (%)	tras almacenamiento a 85°C, 24 h			Tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%)
Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Burbujas de pila (%)						
Ejemplo 255	6-4	0,006	LiCoO ₂ /separador de polietileno microporoso/grafito esférico GDR	92,9	89,0	94,7	116,9	93,1
Ejemplo 256	6-5			93,1	89,2	94,9	116,2	93,2
Ejemplo 257	6-6	0,015		93,5	89,2	94,2	116,7	93,6
Ejemplo 258	6-7			93,8	89,0	94,1	117,4	93,8
Ejemplo 259	6-8			93,7	88,9	93,9	117,6	93,5
Ejemplo 260	6-14	0,006		93,2	89,1	94,4	116,8	93,0

Ejemplo 261	6-15			93,5	89,4	94,9	116,4	93,3
Ejemplo 262	6-16	0,015		93,9	89,3	94,2	117,7	93,8
Ejemplo 263	6-17			94,2	89,1	94,1	117,6	94,1
Ejemplo 264	6-18			94,0	88,9	93,9	117,9	93,8
Ejemplo 265	6-24	0,006		93,0	88,9	94,2	116,8	92,9
Ejemplo 266	6-25			93,3	89,2	94,7	116,6	93,1
Ejemplo 267	6-26	0,015		93,6	89,1	94,0	117,9	93,6
Ejemplo 268	6-27			94,0	88,9	93,8	117,8	93,9
Ejemplo 269	6-28			93,8	88,7	93,7	118,1	93,6
Ejemplo 270	6-34	0,006		93,0	88,9	94,5	117,1	93,0
Ejemplo 271	6-35			93,2	89,1	94,7	116,4	93,1
Ejemplo 272	6-36	0,015		93,7	89,0	94,0	116,9	93,4
Ejemplo 273	6-37			93,9	88,9	93,9	117,6	93,6
Ejemplo 274	6-38			93,6	88,7	93,7	117,8	93,3
Ejemplo comparativo 14	6-41	-		90,4	75,4	82,1	148,2	71,5

Tal como queda claro a partir de los resultados de la tabla 25, se entiende que las baterías laminadas que usan la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención (ejemplos 255 a 274) muestran una tasa de retención de capacidad significativa tras el ciclo, respectivamente, en comparación con el uso de la batería de los ejemplos comparativos 14. Se entiende que la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención muestra un buen efecto, incluso en el caso de usar el electrodo positivo que contiene el cobaltato de litio como material activo de electrodo positivo y el electrodo negativo que contiene el grafito esférico como material activo de electrodo negativo.

(Ejemplos 275 a 282)

Se preparó un electrodo negativo usando polvo de Sn como materia prima de un material activo de electrodo negativo, en lugar del material activo de electrodo negativo usado en el ejemplo 19. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo negativo mezclando 78 partes en masa de polvo de Sn, 15 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló en una disolución, en la que se disolvieron 7 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-piroridona, de antemano. Se preparó una batería laminada y se realizó la evaluación de la batería (las disoluciones electrolíticas no acuosas usadas No. 6-9 a 6-10, 6-19 a 6-20, 6-29 a 6-30, 6-39 a 6-40 se describen en la tabla 22 y la tabla 23) realizando una operación de manera similar a como en el ejemplo 19, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo compuesto por una lámina de cobre, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo negativo similar a una banda. Debe observarse que se realizó la evaluación de la batería en condiciones de evaluación similares a como en el ejemplo 19, excepto en que se fijó la tensión de terminación de carga a 4,2 V, y se fijó la tensión de terminación de descarga a 2,5 V. En la tabla 26 se muestran las características de ciclo a 25°C de la batería laminada.

(Ejemplo comparativo 15)

Se preparó una batería laminada de manera similar a como en los ejemplos 275 a 282, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilbis-sulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas (la disolución electrolítica no acuosa No. 6-41 (a la que no se le han añadido los compuestos)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. Se muestran conjuntamente en la tabla 26, los resultados de evaluación de las características de ciclo a 25°C de la batería laminada.

(Ejemplos 283 a 290)

Se preparó un electrodo positivo usando $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$, en lugar del material activo de electrodo positivo usado en los ejemplos 275 a 282. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo mezclando 92 partes

en masa de polvo de $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló en una disolución, en la que se disolvieron 4 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-piroridona, de antemano. Se preparó una batería laminada y se realizó la evaluación de la batería (las disoluciones electrolíticas no acuosas usadas No. 6-9 a 6-10, 6-19 a 6-20, 6-29 a 6-30, 6-39 a 6-40 se describen en la tabla 22 y la tabla 23) de manera similar a como en los ejemplos 275 a 282, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo compuesto por una lámina de aluminio, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo similar a una banda, y luego, se preparó un grupo de electrodos oponiendo el electrodo positivo y un electrodo negativo, mediante la disposición del lado de polipropileno de un separador compuesto por una película bicapa de polipropileno-polietileno microporoso, en el lado de electrodo positivo. Debe observarse que se realizó la evaluación de la batería en condiciones de evaluación similares a como en los ejemplos 275 a 282, excepto en que se fijó la tensión de terminación de carga a 4,2 V, y se fijó la tensión de terminación de descarga a 2,5 V. En la tabla 26, se muestran los resultados de evaluación de las características de ciclo a 25°C de la batería laminada.

(Ejemplo comparativo 16)

Se preparó una batería laminada de manera similar a como en los ejemplos 283 a 290, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas (la disolución electrolítica no acuosa No. 6-41 (a la que no se le han añadido los compuestos)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. Se muestran conjuntamente en la tabla 26, los resultados de evaluación de las características de ciclo a 25°C de la batería laminada.

[Tabla 26]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	Etilendisulfonato/EC (razón en peso)	Material activo de electrodo positivo / separador / material activo de electrodo negativo	Resultados de evaluación en batería laminada (tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%))
Ejemplo 275	6-9	0,016	LiCoO ₂ / separador de polietileno microporoso/ Sn	88,2
Ejemplo 276	6-10			88,4
Ejemplo 277	6-19			88,3
Ejemplo 278	6-20			88,7
Ejemplo 279	6-29			88,9
Ejemplo 280	6-30			88,7
Ejemplo 281	6-39			88,4
Ejemplo 282	6-40			88,6
Ejemplo comparativo 15	6-41			-
Ejemplo 283	6-9	0,016	Li[Mn _{0,2} Ni _{0,6} Co _{0,2}]O ₂ /separador bicapa de polipropileno-polietileno microporoso/ Sn	87,1
Ejemplo 284	6-10			87,4
Ejemplo 285	6-19			87,3
Ejemplo 286	6-20			87,7
Ejemplo 287	6-29			87,6
Ejemplo 288	6-30			87,5
Ejemplo 289	6-39			87,2
Ejemplo 290	6-40			87,5
Ejemplo comparativo 16	6-41			-

Tal como queda claro a partir de los resultados de la tabla 26, se entiende que las baterías laminadas que usan la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención (ejemplos 275 a 290) muestran una tasa de retención de capacidad significativa tras el ciclo, en comparación con el uso de las baterías de los ejemplos comparativos 15 a 16.

Ejemplos 291 a 314 y ejemplos comparativos 17 a 19

i) Preparación de una disolución electrolítica patrón 7

En una caja seca que tiene un punto de rocío de -50°C o menos, usando carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y γ -butirolactona, calentados y disueltos de antemano, se preparó un disolvente mixto (en una razón volumétrica de 1:1:4), y luego se añadieron LiBF₄ y borato de bis[oxalato-O,O']litio, como sales de litio, de modo que se obtuviese cada concentración del mismo de 2,0 mol/l y 0,01 mol/l, respectivamente, para preparar la disolución electrolítica patrón 7.

Debe observarse que, en esta preparación, como para la adición de LiBF_4 , de modo que la temperatura del líquido no superase los 30°C , se añadió en primer lugar el 30% en peso del LiBF_4 total y se disolvió en el disolvente mixto, mezclado de antemano, y luego se repitió dos veces una operación de adición y disolución del 30% en peso del LiBF_4 total, y finalmente se añadió el 10% en peso restante de LiBF_4 y se disolvió. Después de eso, mediante la adición y la disolución de aún más borato de bis[oxalato-O,O']litio, en una cantidad predeterminada, se preparó la disolución electrolítica patrón 7. La temperatura máxima del líquido en (A) la etapa de mezclado del disolvente no acuoso y (B) la etapa de disolución de la sal de litio, en la preparación de la disolución electrolítica patrón 7, fue de 21°C y 26°C , respectivamente.

ii) Preparación de una disolución electrolítica no acuosa 7

Se prepararon las disoluciones electrolíticas no acuosas 7-1 a 7-8 mediante la adición de una cantidad predeterminada del derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas descritos en la siguiente tabla 27, a la disolución electrolítica patrón 7 anterior, mediante operación, etapa y procedimiento similares a como en la disolución electrolítica no acuosa 2 anterior. Además, se usó como ejemplo comparativo la disolución electrolítica no acuosa 7-9 a la que no se le ha añadido el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas (blanco: la disolución electrolítica patrón 7).

[Tabla 27]

No. de disolución electrolítica no acuosa	No. de compuesto	Cantidad de adición del mismo (%)	agente formador de película de electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de burbujas 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de burbujas 2	Cantidad de adición del mismo (%)
7-1	Compuesto No. 1	0,2	Carbonato de fluoroetileno	1,0	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
7-2				1,0	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
7-3	Compuesto No. 4	0,2		1,0	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
7-4				1,0	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
7-5	Compuesto No. 5	0,2		1,0	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
7-6				1,0	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
7-7	Compuesto No. 8	0,2		1,0	Hexafluorociclotrifosfaceno	0,5	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
7-8				1,0	Etoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5	Fenoxipentafluorociclotrifosfaceno	0,5
7-9	Ninguno	-	Ninguno	-	Ninguno	-	Ninguno	-

(Ejemplos 291 a 298)

Se preparó un electrodo negativo usando polvo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ como materia prima de un material activo de electrodo negativo, en lugar del material activo de electrodo negativo usado en el ejemplo 19. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo negativo mezclando 85 partes en masa de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (un diámetro de partícula promedio de $0,90\ \mu\text{m}$), 5 partes en masa de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (un diámetro de partícula promedio de $3,40\ \mu\text{m}$), que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló en una disolución, en la que se disolvieron 10 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-piridona, de antemano. Se preparó una batería laminada

y se realizó la evaluación de la batería (las disoluciones electrolíticas no acuosas usadas No. 7-1 a 7-8 se describen en la tabla 27) realizando una operación de manera similar a como en el ejemplo 19, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo compuesto por una lámina de cobre, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo negativo similar a una banda. Debe observarse que se realizó la evaluación de la batería en condiciones de evaluación similares a como en el ejemplo 19, excepto en que se fijó la tensión de terminación de carga a 2,7 V, y se fijó la tensión de terminación de descarga a 1,5 V, y se fijó la temperatura de la evaluación de las características de ciclo a 45°C. En la tabla 28, se muestran las características de ciclo a 45°C de la batería laminada.

5

10 (Ejemplo comparativo 17)

Se preparó una batería laminada de manera similar a como en los ejemplos 291 a 298, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas (la disolución electrolítica no acuosa No. 7-9 (a la que no se le han añadido los compuestos)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. En la tabla 28, se muestran conjuntamente los resultados de evaluación de las características de ciclo a 45°C de la batería laminada.

15

20 (Ejemplos 299 a 306)

Se preparó un electrodo positivo usando $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$, en lugar del material activo de electrodo positivo usado en los ejemplos 291 a 298. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo mezclando 92 partes en masa de polvo de $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló en una disolución, en la que se disolvieron 4 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-piridona, de antemano. Se preparó una batería laminada y se realizó la evaluación de la batería (las disoluciones electrolíticas no acuosas usadas se describen en la tabla 28 de manera similar a como anteriormente) de manera similar a como en los ejemplos 291 a 298, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo compuesto por una lámina de aluminio, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo similar a una banda.

20

25

30

(Ejemplo comparativo 18)

Se preparó una batería laminada de manera similar a como en los ejemplos 299 a 306, excepto en que la disolución a la que se le ha añadido el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas (la disolución electrolítica no acuosa No. 7-9 (a la que no se le han añadido los compuestos)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. En la tabla 28, se muestran conjuntamente los resultados de evaluación de las características de ciclo a 45°C de la batería laminada.

35

40

(Ejemplos 307 a 314)

Se preparó un electrodo positivo usando $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$, en lugar del material activo de electrodo positivo usado en los ejemplos 291 a 298. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo mezclando 92 partes en masa de $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló en una disolución, en la que se disolvieron 4 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como agente aglutinante, en 1-metil-2-piridona, de antemano. Se preparó una batería laminada y se realizó la evaluación de la batería (la disolución electrolítica no acuosa usada se describen en la tabla 28 de manera similar a como anteriormente) de manera similar a como en los ejemplos 291 a 298, excepto en que se recubrió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo compuesto por una lámina de aluminio, se secó y luego se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo similar a una banda, y luego, se preparó un grupo de electrodos oponiendo el electrodo positivo y un electrodo negativo, mediante la disposición del lado de polipropileno de un separador compuesto por una película bicapa de polipropileno-polietileno microporoso, en el lado de electrodo positivo.

45

50

55

(Ejemplo comparativo 19)

Se preparó una batería laminada de manera similar a como en los ejemplos 307 a 314, excepto en que se usó la disolución a la que no se le ha añadido el derivado de metilendisulfonato relevante para la presente invención, el agente formador de película de electrodo negativo y el inhibidor de burbujas (la disolución electrolítica no acuosa No. 7-9 (a la que no se le han añadido los compuestos)), como disolución electrolítica no acuosa, y se realizó la evaluación de la batería. En la tabla 28, se muestran conjuntamente los resultados de evaluación de las características de ciclo a 45°C de la batería laminada.

60

65

[Tabla 28]

	No. de disolución electrolítica no acuosa	Etilenbis- sulfonato/EC+PC (razón en peso)	Material activo de electrodo positivo / separador / material activo de electrodo negativo	Resultados de evaluación en batería laminada (tasa de retención de capacidad tras 100 ciclos a 25°C (%))
Ejemplo 291	7-1	0,007	LiCoO ₂ / separador de polietileno microporoso/ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	89,2
Ejemplo 292	7-2	0,007		89,4
Ejemplo 293	7-3	0,007		89,3
Ejemplo 294	7-4	0,007		89,7
Ejemplo 295	7-5	0,007		89,7
Ejemplo 296	7-6	0,007		89,6
Ejemplo 297	7-7	0,007		89,4
Ejemplo 298	7-8	0,007		89,6
Ejemplo comparativo 17	7-9	-		
Ejemplo 299	7-1	0,007	LiMn _{1,95} Al _{0,05} O ₄ /separador de polietileno microporoso/ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	88,1
Ejemplo 300	7-2	0,007		88,4
Ejemplo 301	7-3	0,007		88,3
Ejemplo 302	7-4	0,007		88,7
Ejemplo 303	7-5	0,007		88,5
Ejemplo 304	7-6	0,007		88,6
Ejemplo 305	7-7	0,007		88,2
Ejemplo 306	7-8	0,007		88,5
Ejemplo comparativo 18	7-9	-		
Ejemplo 307	7-1	0,007	Li[Mn _{0,2} Ni _{0,6} Co _{0,2}]O ₂ / separador bicapa de polipropileno- polietileno microporoso/ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	88,1
Ejemplo 308	7-2	0,007		88,4
Ejemplo 309	7-3	0,007		88,3
Ejemplo 310	7-4	0,007		88,7
Ejemplo 311	7-5	0,007		88,6
Ejemplo 312	7-6	0,007		88,8
Ejemplo 313	7-7	0,007		88,2
Ejemplo 314	7-8	0,007		88,5
Ejemplo comparativo 19	7-9	-		

Tal como queda claro a partir de los resultados de la tabla 28, se entiende que las baterías laminadas que usan la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención (ejemplos 291 a 314) muestran una tasa de retención de capacidad significativa tras el ciclo, en comparación con el uso de las baterías de los ejemplos comparativos 17 a 19.

Además, se entiende que una batería que usa la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención presenta altas características de batería sin depender de la clase del material activo de electrodo positivo, incluso en el caso en el que se usa un óxido de litio y titanio como material activo de electrodo negativo. Más aún, se entiende que una batería que usa la disolución electrolítica no acuosa de la presente invención presenta altas características de batería sin depender de la clase del material activo de electrodo positivo.

La disolución electrolítica no acuosa de la presente invención está caracterizada por habersele añadido el derivado de metilenbis-sulfonato relevante para la presente invención, y cuando se usa en una batería, potencia la eficiencia de carga-descarga en el primer ciclo y las características iniciales, así como potencia las características de ciclo. Este efecto es significativo en un ciclo prolongado, es decir, en el caso en el que el número de ciclos se vuelve de varios cientos o más, y se sugiere que da como resultado una alta tasa de retención de capacidad de una batería.

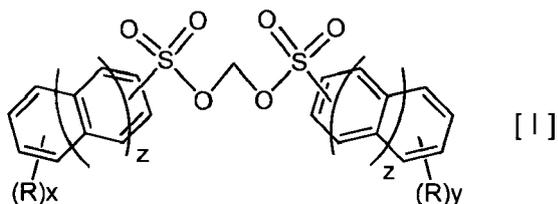
REIVINDICACIONES

1. Disolución electrolítica no acuosa que comprende los siguientes componentes (1) a (3),

5 (1) un disolvente no acuoso que comprende al menos uno seleccionado de un éster de carbonato cíclico, un éster de carbonato de cadena lineal y un éster de ácido carboxílico cíclico,

(2) una sal de litio que puede disolverse en el disolvente no acuoso, como sal de electrolito,

10 (3) un derivado de metilenbis-sulfonato representado por la siguiente fórmula general [1]:



15 (en la que (x+y) restos de R, representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquenoilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquenoiloxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquinoilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquinoiloxilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilsililo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcocarbonilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, un grupo aciloxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo feniloxilo o un grupo nitro; z es 0 ó 1 y cuando z es 0, x e y son cada uno números enteros de 0 a 5, y cuando z es 1, x e y son cada uno números enteros de 0 a 7).

25 2. Disolución electrolítica no acuosa según la reivindicación 1, que comprende además al menos uno seleccionado de un agente de formación de película de electrodo negativo y/o un inhibidor de burbujas.

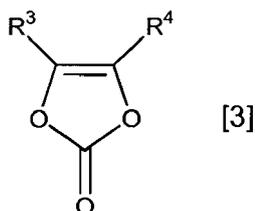
30 3. Disolución electrolítica no acuosa según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende el derivado de metilenbis-sulfonato representado por la fórmula general [1], en un intervalo del 0,01 al 1% en peso en la disolución electrolítica no acuosa.

35 4. Disolución electrolítica no acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el disolvente no acuoso es el que comprende al menos un éster de carbonato cíclico seleccionado de carbonato de etileno y carbonato de propileno.

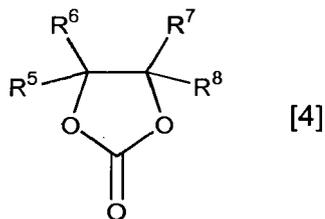
40 5. Disolución electrolítica no acuosa según la reivindicación 4, en la que la razón del derivado de metilenbis-sulfonato/el éster de carbonato cíclico (razón en peso) está en un intervalo de 0,001 a 0,05.

45 6. Disolución electrolítica no acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la sal de litio es al menos una sal de litio seleccionada del grupo de LiPF₆, LiBF₄, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, borato de bis[oxalato-O,O']litio y borato de difluoro[oxalato-O,O']litio.

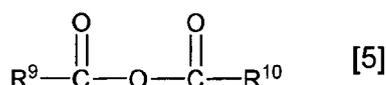
7. Disolución electrolítica no acuosa según la reivindicación 2, en la que el agente de formación de película de electrodo negativo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un derivado de carbonato de vinileno representado por la siguiente fórmula general [3], un éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [4], un compuesto representado por la fórmula general [5], un compuesto representado por la fórmula general [5'] y un compuesto representado por la fórmula general [6]:



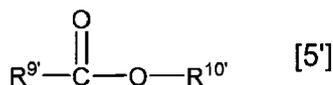
50 (en la que R³ y R⁴ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono),



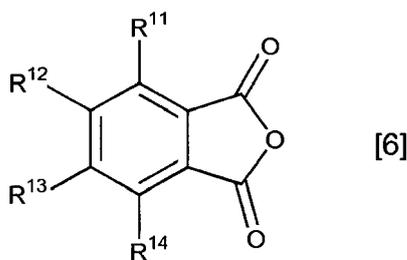
5 (en la que R⁵ a R⁸ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono),



10 (en la que R⁹ y R¹⁰ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y uno cualquiera de R⁹ y R¹⁰ representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, además, R⁹ y R¹⁰ junto con un átomo de carbono, al que se unen, pueden formar un anhídrido de ácido alifático cíclico),

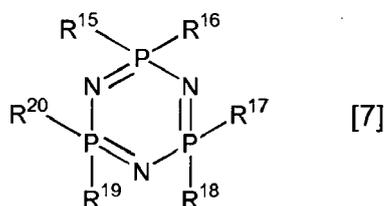


20 (en la que R^{9'} representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y R^{10'} representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y uno cualquiera de R^{9'} y R^{10'} representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono),



30 (en la que R¹¹ a R¹⁴ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y al menos uno de R¹¹ a R¹⁴ representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono).

35 8. Disolución electrolítica no acuosa según la reivindicación 2, en la que el inhibidor de burbujas es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, ϵ -caprolactona y un derivado de fosfaceno cíclico representado por la siguiente fórmula general [7]:



(iv) un separador que tiene polietileno como componente principal.