

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 357**

51 Int. Cl.:

C08L 101/12 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

C08J 5/20 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

C08J 3/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2005 PCT/CA2005/001553**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.04.2006 WO06039795**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2005 E 05794996 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 1802707**

54 Título: **Mezcla ternaria de polímero aprótico - sal fundida -disolvente, procedimiento de fabricación y uso en los sistemas electroquímicos**

30 Prioridad:

12.10.2004 CA 2482003

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

14.03.2017

73 Titular/es:

**HYDRO-QUEBEC (100.0%)
75 René-Lévesque Ouest, 22e étage
Montréal, Québec H2Z 1A4, CA**

72 Inventor/es:

**ZAGHIG, KARIM;
CHAREST, PATRICK;
GUERFI, ABDELBAST;
DONTIGNY, MARTIN y
PETICLERC, MICHEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 605 357 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezcla ternaria de polímero aprótico - sal fundida -disolvente, procedimiento de fabricación y uso en los sistemas electroquímicos

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un electrolito obtenido a partir de una mezcla ternaria de polímero aprótico - sal fundida - disolvente, denominada a partir de ahora en el presente documento como PSS, y/o a partir de la mezcla cuaternaria correspondiente, denominada a partir de ahora en el presente documento como PSSS, que incorpora adicionalmente una sal de conducción iónica, así como a los procesos de preparación de dichos electrolitos, especialmente los que utilizan etapas de mezclado.

10

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento de preparación de membranas electroquímicas a partir de una mezcla ternaria, y/o a partir de la mezcla cuaternaria de la invención, así como a las membranas electroquímicas así obtenidos.

15

Otro objeto de la presente invención se basa en la preparación de sistemas electroquímicos que incluyen al menos un electrolito de acuerdo con la invención y en los sistemas electroquímicos así obtenidos.

20

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento de preparación de un dispositivo electrocrómico, y más especialmente una ventana electrocrómica, que incluye un electrolito del tipo PSS y/o del tipo PSSS de acuerdo con la invención, así como los dispositivos electrocrómicos así obtenidos.

25

El electrolito de la invención, cuando se presenta en forma transparente, homogénea y líquida, se utiliza ventajosamente en aplicaciones de tipo electrocrómico y catalítico.

Entre las numerosas aplicaciones previstas para los electrolitos y las membranas de la invención, se menciona especialmente su uso como separador y como conductor iónico en las células de tipo electrocrómico y, más concretamente, en las ventanas electrocrómicas.

30

Las ventanas electrocrómicas así obtenidas tienen especialmente un interés particular debido a su eficacia energética en un amplio intervalo de temperatura de funcionamiento, su comodidad de uso por control de la luz y su estética arquitectónica.

35

Técnica anterior

Los electrolitos de sal fundida se describen especialmente en la publicación Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte, de M. Armand et al., publicada en Electrochimica Acta 49 (2004)4583-4588. Los electrolitos descritos en dicho documento están destinados para su uso en baterías de litio y no contienen ni polímero, ni disolvente, ni aparece ninguna menciona la transparencia.

40

Los electrolitos basados en polímeros de poliéter multiramificados se describen en la solicitud de patente europea de la empresa Dai-ichi-Kogyo Seiyaku Co. con el número EP-A-1.249.461, estos electrolitos no contienen ninguna sal fundida y no son transparentes.

45

Los electrolitos obtenidos a partir de polímeros de tres ramas se describen en la patente de Hydro-Québec US-A-6.280.882, publicada el 28 de agosto de 2001. Son transparentes, pero no contienen ninguna sal fundida.

Los electrolitos obtenidos a partir de polímeros de 4 ramas se describen en la solicitud internacional WO 03/063287, a nombre de Hydro-Québec. Los polímeros citados tienen terminaciones híbridas de acrilato (preferentemente metacrilatos) y alcoxi (preferentemente, alcoxi con de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente aún metoxi o etoxi), o incluso vinilo. Una rama al menos de dicho polímero, de cuatro ramas, y siendo susceptibles al menos dos ramas(s) de producir reticulación. Estos polímeros se transforman en una matriz polimérica, opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico, por reticulación. Los electrolitos así obtenidos contienen opcionalmente una sal de litio, no contienen sal, pero son transparentes.

55

La patente emitida en Estados Unidos con el número 6.245.847 describe un electrolito que comprende un material compuesto de polímero no aprótico, un disolvente y una sal orgánica inmovilizada en el polímero, y sus aplicaciones en celdillas electroquímicas, supercondensadores o ventajas y pantallas electrocrómicas. En este caso, el polímero es inerte, tiene el papel de una matriz para obtener la película. Otro inconveniente de esta tecnología se encuentra en el hecho de que, a pesar del uso de una película polimérica, sigue resultando que el líquido se puede mover dentro de la matriz de polímero, lo que reduce la seguridad del sistema electroquímico.

60

La patente emitida en Estados Unidos con el número 5.484.670 describe un electrolito binario de ion lio que contiene una sal de litio y una baja proporción de una sal de litio de un polímero aniónico, así como la mención de su

65

utilización en baterías primarias o secundarias y en los dispositivos y en dispositivos fotocromicos y solares. Sin embargo, estas mezclas tienen inconvenientes en lo que respecta a su nivel de conductividad a baja temperatura.

5 La patente emitida en Estados Unidos con el número 5.643.490 describe una composición de electrolito con polímero sólido que comprende un polímero orgánico que tiene una estructura de una sal de alquilo de amonio cuaternario, una sal de amonio de un heterociclo cuaternario que contienen nitrógeno y una sal metálica. Este material electrolítico es de tipo sólido y no se refiere a la tecnología de sales de litio.

10 La patente emitida en Estados Unidos con el número 6.853.472 describe un electrolito binario que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a aproximadamente -40 grados centígrados, que comprende al menos un colorante redox bifuncional disuelto en un disolvente líquido iónico. La diferencia más significativa es que se trata de una solución electrolítica que sigue en forma líquida.

15 La solicitud de patente de Estados Unidos con el número 20050103706 describe un captador que comprende una membrana de polímero iónico que tiene al menos un primer ion unido de forma iónica con un segundo ion y un líquido iónico situado en la membrana.

20 La membrana utilizada es una película de tipo Nafion® y, por tanto, no hay ningún elemento polímero como tal, y las aplicaciones consideradas son diferentes.

25 La demanda internacional publicada con el número WO 01/52338 describe composiciones electrolíquidas que se caracterizan por que incluyen, en forma de mezcla homogénea, uno o varios polímeros, que tienen el papel de matriz, una o varias sales conductores uno o varias sales fundidas. En dicho documento, el polímero mencionado se utiliza como matriz de soporte para forma un separador.

30 La publicación de T. Kubo et al. Current state of art for NOC-AGC electrochromic windows for architectural and automotive application, en la revista Solid States Ionics 165(2003) páginas 209 a 216, presente la síntesis de donante-aceptor de tipo electrocromico orgánico (EC) que permiten aumentar la resistencia a la radiación ultravioleta. Se describen en el mismo dos tipos de ventanas electrocromicas (ECW). La primera ventana se obtiene con un material de violágeno-ferroceno y el otro con un electrodo de carbono. El autor, en las páginas 97 a 104 del mismo documento, también describe un contraelectrodo de carbono para ventanas electrocromicas que tiene una durabilidad significativa debido a la incorporación del contraelectrodo. Estas ventas electrocromicas se diferencian de las que son objeto de la presente invención en que el separador utilizado es binario, basado en polímero y disolvente, en forma de gel. Estas ventanas del arte anterior tienen inconvenientes en lo que respecta a la seguridad y rapidez de respuesta del proceso de coloración-decoloración.

35 Existía, por tanto, la necesidad de novedosos electrolitos ventajosamente en forma líquida y que permiten obtener nuevos sistemas electroquímicos con las propiedades mejoradas, especialmente de funcionamiento a baja temperatura.

40 Existe también necesidad de dispositivos electrocromicos que no tengan al menos uno de los inconvenientes de los dispositivos de la técnica anterior y que tengan propiedades interesantes, especialmente en coloración-decoloración, estabilidad y seguridad.

45 Breve descripción de las figuras

- La Figura 1: ilustra la presión de vapor del electrolito líquido LiBF₄ 1,5 M en la mezcla (EC+ GBL), comparada con la de dos sales fundidas evaluadas por separado, entre 25 y 40° centígrados. Las curvas ponen de relieve el aspecto de seguridad de la película PPS.
- 50 Las Figuras 2 a 5: ilustran los diferentes métodos de fabricación de PSS a partir de una mezcla ternaria de polímero, sales fundidas y disolvente (plastificante), añadida a la sal de litio para tener una conducción iónica en la que el polímero y/o la sal fundida y/o el disolvente (plastificante) está(n) salado(s).
- 55 La Figura 6: ilustra la técnica de expansión de PSS a partir de una mezcla preparada de acuerdo con uno de los métodos ilustrados en las Figuras 2 a 5, usando un expansor con la técnica de Doctor Blade™, el PSS se expande sobre un soporte de tipo PP.
- La Figura 7: ilustra la técnica de expansión de PSS a partir de una mezcla preparada de acuerdo con uno de los métodos ilustrados en las Figuras 2 a 5, usando un expansor con la técnica de Doctor Blade™ combinada con un equipo de heces electrónicos para reticulación (en este caso, no es necesario disponer de un iniciador), el PSS se expande sobre un soporte de tipo PP.
- 60 La Figura 8: ilustra la técnica de expansión de PSS a partir de una mezcla preparada de acuerdo con uno de los métodos ilustrados en las Figuras 2 a 5 y utilizando un expansor con la técnica de Doctor Blade™ combinada con una lámpara UV para la reticulación (en este caso, se añade un fotoiniciador a la mezcla), el PSS se expande sobre un soporte de tipo PP.
- 65 La Figura 9: ilustra la técnica de expansión de PSS a partir de una mezcla preparada de acuerdo con uno de los métodos ilustrados en las Figuras 2 a 5, utilizando un expansor con la técnica de Doctor

- Blade™ combinada con una lámpara IR para la reticulación (en este caso, se añade un termoiniciador a la mezcla), el PSS se expande sobre un soporte de tipo PP.
- La Figura 10: ilustra la formación in situ de PSS bien por calentamiento térmico o por infrarrojo o mediante UV o sus combinaciones.
- 5 La Figura 11: ilustra la estructura de una ventana electrocrómica de acuerdo con la invención compuesta por un sustrato de vidrio o plástico (1), una película de óxido transparente (2), una película PSS (3), un contraelectrodo (4) y un sellante (6).
- La Figura 12: ilustra la curva de carga-descarga Li4Ti5O12, en presencia de una película o de una membrana PSS.

10 Descripción detallada de la invención

Definiciones preliminares

15 En el marco de la presente invención, un polímero aprótico se define como un polímero o como una mezcla de polímeros con la capacidad de contribuir a la disociación de las sales.

Preferentemente, el término polímero aprótico se refiere a cualquier polímero o a cualquier mezcla de polímeros que tienen:

- 20
- en el caso de las mezclas ternarias de la invención, una disponibilidad a disociar las sales fundidas; y/o
 - en el caso de las mezclas cuaternarias de la invención, una disponibilidad a disociar las sales fundidas y las sales iónicas; y
 - una disponibilidad para garantizar el transporte por saltos de iones liberados por la disociación.

25 Más especialmente, se entiende por polímeros apróticos los que se introducen en un generador como separador y/o como aglutinante del cátodo, que permiten al sistema suministrar una corriente cuando se aplica una tensión.

30 Por ejemplo, el sistema Li/separador PA/Material compuesto del cátodo (LiV2O5-PAcarbono). Este sistema muestra una tensión en estado de carga de 3,3 voltios, y puede suministrar picos de corriente de 7 mA/cm² a 60 grados centígrados. Comparativamente con un sistema con un polímero no aprótico (PVDF), no suministra ninguna corriente sin adición de disolvente a la pila. PA es la abreviatura de polímero aprótico.

35 El polímero o la mezcla de polímeros, presente en la mezcla ternaria o cuaternaria, se selecciona ventajosamente en la familia de polímeros de tipo poliéter de 3 ramas (preferentemente los descritos en la patente de HydroQuébec US-A-6 280 882), de 4 ramas (preferentemente los descritos en la solicitud de patente de Hydra-Québec WO. 03/063287), polímeros vinílicos de tipo EG, preferentemente los descritos en la solicitud de patente DKS EP-A1.249.461 y de mezclas de al menos dos de estos últimos.

40 Polímeros de 3 ramas

Como se ilustra en el documento Relationship between Structural Factor of Gel Electrolyte and Characteristics of Electrolyte and Lithium-ion Polymer Battery Performances, de Hiroe Nakagawa et al., The 44th Symposium en Japón, Nov 4-6, 2003, resumen 3D26, los polímeros de tres ramas tienen la forma de un peine de 3 ramas. Las 3 ramas sensiblemente paralelas de estos polímeros preferentemente están fijadas en el centro y en ambos extremos de un esqueleto de pequeño tamaño, que incluyen preferentemente 3 átomos, preferentemente 3 átomos de carbono, en la cadena.

50 En el caso de una cadena de 3 átomos de carbonos, cada uno de estos átomos está unido a una rama.

Entre estos polímeros de 3 ramas, y en el marco de la presente invención, se prefiere los que presentan un peso molecular promedio (MW) que varía de 1.000 a 1.000.000, más preferentemente aún aquellos cuyo peso molecular promedio varía de 5.000 a 100.000.

55 La solicitud de patente WO. 03/063287 describe una familia opcionalmente de polímeros de cuatro ramas.

Dichos polímeros tienen la forma de un peine de 4 ramas. Las 4 ramas sensiblemente paralelas de estos polímeros se fijan respectivamente entre ambas extremidades (preferentemente fijos en la cadena de forma simétrica) y los dos extremos y con ambas extremidades de una cadena de pequeño tamaño, constituido preferentemente de una cadena que incluye 4 átomos que son preferentemente 4 átomos de carbono.

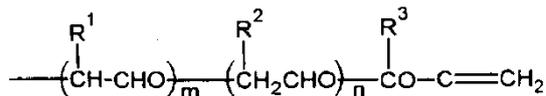
60 En el caso de una cadena de 4 átomos de carbonos, cada átomo está unido a una rama.

Ese tipo de polímeros poseen preferentemente terminaciones híbridas, más preferentemente aún, terminaciones híbridas de acrilato (preferentemente metacrilato) y alcoxi (preferentemente con de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente aún metoxi o etoxi), o incluso vinilo, una rama al menos de dicho polímero de cuatro ramas (y

preferentemente al menos dos ramas) que son susceptible(s) de ocasionar una reticulación.

Preferentemente, el polímero de cuatro ramas es uno de los definidos en las columnas 1 y 2 de la patente americana US-A-6.190.804. Este polímero es preferentemente un polímero en estrella de tipo poliéter que tiene al menos cuatro ramas que tienen terminaciones que contienen las funciones siguientes: acrilato o metacrilato y alcoxi, aliloxi y/o viniloxi, por lo menos una, y preferentemente por lo menos dos de dichas funciones son activas para permitir la reticulación. La tensión de estabilidad de una composición electrolítica de acuerdo con la invención que comprende el polímero es muy superior a 4 voltios.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el polímero de 4 ramas es un polímero tetrafuncional preferentemente de elevado punto molecular que responden a la fórmula (1):



en la que R¹ y R² representan, cada uno de ellos, un átomo de hidrógeno o un alquilo inferior (preferentemente de 1 a 7 átomos de carbono); R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; m y n representan cada uno de ellos un número entero mayor o igual a 0; en cadena de alto punto molecular, m+n > 35; y cada uno de los grupos R¹, R², R³ y cada uno de los parámetros m y n pueden ser idénticos o diferentes en las 4 cadenas de alto punto molecular.

Entre estos polímeros de cuatro ramas, los que tienen un peso molecular promedio comprendo entre 1.000 y 1.000.000, más preferentemente aun los que tienen un peso molecular promedio comprendido de 5.000 a 100.000 son especialmente interesantes.

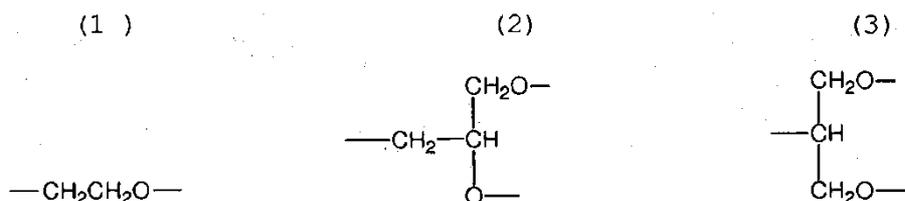
De acuerdo con una realización referente, se retienen los poliéteres de tipo estrella de al menos cuatro ramas con una terminación híbrida (acrilato o metacrilato y alcoxi, aliloxi, viniloxi). Su tensión de estabilidad es claramente superior a 4 voltios.

La solicitud de patente DKS EP-A-1.249.461 describe el método utilizado para preparar esta familia preferente de compuestos poliméricos de poliéter. Se obtienen haciendo reaccionar óxido de etileno y propanol-1-epoxi-2,3 con el material de partida, o haciendo reaccionar el propanol-1-epoxi-2,3 con etilenglicol como material de partida para producir un compuesto polimérico. Esta etapa va seguida por la introducción de grupos funcionales polimerizables y/o no polimerizables en cada extremo de un esqueleto y de cadenas laterales en el compuesto polimérico resultante.

Los compuestos que tienen uno o varios restos de hidrógeno activo y alcóxido también se pueden utilizar como material.

Los ejemplos de restos de hidrógeno activos para el compuesto que tiene uno o varios restos hidrógeno activos incluyen el grupo de hidroxilos, que tienen preferentemente de 1 a 5 restos de hidrógenos activos. Los ejemplos específicos de los compuestos que tienen uno o varios restos hidrógeno activos incluyen monometil éter de trietilenglicol, etilenglicol, glicerina, diglicerina, pentaeritritol y sus derivados.

Los ejemplos específicos de alcóxido incluyen también CH₃ONa, t-BuOK y sus derivados. Los compuestos de polímero de poliéter de la invención tienen la unidad de estructura representada por la fórmula (1) así como la unidad de estructura representada por la fórmula (2) y/o la unidad de estructura representada por la fórmula (3). El número de unidades de estructura representado por la fórmula (1) en una molécula es de 1 a 22.800, más ventajosamente de 5 a 11.400, y más ventajosamente aún de 10 a 5.700. El número de unidades de estructura de la fórmula (2) o (3) (pero cuando ambas están incluidas, es el número total) es de 1 a 13.600, más ventajosamente de 5 a 6.800, y más ventajosamente aún de 10 a 3.400 así como en una molécula.

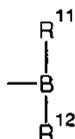


Los ejemplos de grupos funcionales polimerizables introducidos en cada extremo molecular incluyen los restos (met)acrilato, los grupos alilo y los grupos vinilo, y lo ejemplos de grupos funcionales no polimerizables incluyen los grupos alquilo o los grupos funcionales que comprenden átomos de boro.

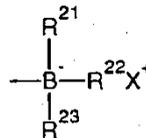
Como los grupos alquilo anteriores, son ventajosos los grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, son más ventajosos los que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y los grupos metilo son especialmente ventajosos.

Los ejemplos de grupos funcionales que comprenden átomos de boro incluyen los representados por las siguientes fórmulas (4) o (5).

(4)



(5)



R^{11} , y R^{12} en la fórmula (4) y R^{21} , R^{22} , R^{23} en la fórmula (5) pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno representa un hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, arilo, alquenoilo, alquinilo, alralquilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, formilo, ariloxi, alquiltio, ariltio, aciloxi, sulfoniloxi, amino, alquilamino, arilamino, carbonamino, oxisulfonilamino, sulfonamida, oxicarbonilamino, ureida, acilo, oxicarbonilo, carbamoilo, sulfonilo, sulfínilo, oxisulfonilo, sulfamoilo, carboxilato, sulfonato, fosfonato, heterocíclico, $-B(R^a)(R^b)$, $-OB(R^a)(R^b)$ o $OSi(R^a)(R^b)(R^c)$. (R^a), (R^b) y (R^c) representan cada uno un hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, arilo, alquenoilo, alquinilo, alralquilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, formilo, ariloxi, alquiltio, ariltio, aciloxi, sulfoniloxi, amino, alquilamino, arilamino, carbonamino, oxisulfonilamino, sulfonamida, oxicarbonilamino, ureida, acilo, oxicarbonilo, carbamoilo, sulfonilo, sulfínilo, oxisulfonilo, sulfamoilo, carboxilato, sulfonato, fosfonato, heterocíclico o derivados de los mismos. R^{11} , y R^{12} en la fórmula (4) y R^{21} , R^{22} , R^{23} en la fórmula (5) pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, y el anillo puede tener sustituyentes. Cada grupo también puede estar sustituido por grupos sustituibles. Además, X^+ en la fórmula (5) representa un ion metálico alcalino, y es ventajosamente un ion litio.

Los extremos de las cadenas moleculares en el polímero de poliéter pueden ser, todos ellos, grupos funcionales polimerizables, grupos funcionales no polimerizables, o pueden incluir los dos.

El peso molecular promedio (M_w) de este tipo de compuesto de polímero de poliéter no está especialmente limitado, pero suele ser normalmente de aproximadamente 500 a 2 millones, y ventajosamente de aproximadamente 1.000 a 1,5 millones.

Los polímeros de estas familias preferentes, por otra parte, se seleccionan ventajosamente entre los polímeros que se pueden reticular mediante ultravioleta, infrarrojo, tratamiento térmico y/o haz de electrones (EBeam).

Estos polímeros se seleccionan preferentemente transparentes.

Entre los polímeros que pueden utilizar ventajosamente para la preparación de la mezcla ternaria de la invención, se mencionan más especialmente los que sean líquidos a temperatura ambiente. Tienen un interés especial porque no requieren un disolvente de extensión.

Por otra parte, cuando se utilizan mezclas de polímeros en las mezclas ternarias y/o cuaternarias de la invención, se requieren ventajosamente al menos un 20 % en peso de polímero aprótico en la mezcla.

En el marco de la presente invención, para la definición de las sales fundidas, se cita en sus aspectos generales, la publicación Molten Salt Techniques - Volumen 1, de D. G. Lovering y R. J. Gale, 1942, Editor Plenum Press New York C 19831984, más especialmente las páginas 2 a 5.

G. Morant y J. Hladik en *Électrochimie des sels fondus* Tomo 1 - propriétés de transport Ediciones: Paris Masson 1969, precisan más concretamente en el capítulo relativo a las propiedades de los disolventes que, dependiendo de la estructura del líquido, las sales fundidas pueden dividirse en dos grupos. El primer grupo comprende compuestos tales como los halogenuros alcalinos que están unidos principalmente por fuerzas iónicas y, el segundo grupo comprende compuestos que incluyen fundamentalmente enlaces covalentes.

Las sales fundidas son disolventes especiales, que se consideran disolventes ionizados, en los que es posible disolver fácilmente los compuestos inorgánicos y operar a temperaturas elevadas. Se trata frecuentemente de sales iónicas tales como LiCl-KCl, NaCl-KCl y LiNO₃-KNO₃. Esta definición se ha tomado de la sesión de 2003, prueba específica - sector PC - Institut National Polytechnique de Toulouse.

En el marco de la presente invención, y más especialmente en aplicaciones electrocrómicas, se entiende por sales fundidas las sales que se encuentran en estado líquido a una temperatura comprendida entre -30 y 350 grados centígrados, preferentemente entre -20 y 60 grados centígrados. Efectivamente, a temperaturas superiores a 350 grados centígrados, los polímeros presentes en las mezclas de la invención se carbonizarían.

Más concretamente aún, las sales fundidas de interés en el marco de la presente invención son las constituidas por al menos dos sales seleccionadas entre el grupo que consiste de sales de imidazolio, imidinio, piridinio, amonio, pirolio, sulfonio, fosfonio, así como por las mezclas de al menos dos de estas últimas.

5 Como ejemplos preferentes, se citan las sales solubles hidrófobas descritas en el documento US-A-5.683.832 y las descritas en el documento Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte de M. Armand et al., publicado en Electrochimica Acta 49 (2004) páginas 4583-4588, así como las mezclas de al menos dos de estas últimas.

10 Estas sales fundidas se incluyen en las mezclas ternarias de polímero - sales fundidas - disolvente (PSS) de la invención. Estas mezclas, así como las correspondientes mezclas cuaternarias obtenidas por adición de una sal de conducción iónica, se encuentran de forma homogénea y líquida a temperatura ambiente.

15 En el marco de las mezclas ternarias que son objeto de la presente invención, se entiende por disolvente cualquier disolvente que tenga la capacidad de:

- disolver las sales fundidas presentes en las mezclas ternarias;
- disolver las sales fundidas y las sales de conducción iónica presentes en las mezclas cuaternarias; y
- disolver opcionalmente el polímero aprótico.

20 Se trata preferentemente de un disolvente orgánico o de una mezcla de disolventes orgánicos y, aún más preferentemente, de los seleccionados entre el grupo constituido por metanol, dimetilformamida, tetrahidrofurano, etanol, propanol, N-metil pirrolidona, y los disolventes cíclicos: carbonato cíclico, éster de alquilo cíclico y éteres como carbonato de propileno, carbonato de dietilo, dimetilcarbonato, etilencarbonato y gamma butirólactona, y mezclas de al menos dos de estas últimos.

25 En el marco de la presente invención, se entiende por sal de conducción iónica, y como complemento de la definición dada para el polímero aprótico, una sal que garantiza la conducción iónica liberando electrones que van del ánodo al cátodo.

30 Preferentemente, la sal de conducción iónica se selecciona entre el grupo constituido por LiN(SO₂CF₃)₂: LiTFSI, LiN(SO₂C₂F₅)₂: BETI, LiC(SO₂CF₃)₃, LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄, LiSO₃CF₃, LiAsF₆, LiBOB, LiDCTA, y LiI.

35 Se han obtenido resultados excelentes con LiTFSI.

En el marco de la presente invención, se entiende por polímero conductor electrónico un polímero que tiene el papel de un material activo representado por un electrodo en un sistema electroquímico en el que garantiza la conducción electrónica.

40 En el marco de la presente invención, se entiende por membrana electroquímica una película obtenida mediante la aplicación sobre el sustrato a revestir de una capa de un líquido viscoso que comprende una mezcla ternaria y/o cuaternaria de acuerdo con la invención.

45 En el caso en que se utiliza un polímero aprótico no reticulable, es necesario añadir un segundo disolvente para solubilizar el polímero, después realizar, por ejemplo, un tratamiento térmico.

En el caso en que se utiliza un polímero de alto peso molecular, es necesario añadir un segundo disolvente para solubilizar el polímero.

50 Después del tratamiento, la película se forma en la superficie del sustrato y se adhiere.

La presente invención tiene por objeto principal una mezcla ternaria de polímero aprótico - sal fundida - disolvente (PSS).

55 De acuerdo con una realización ventajosa de la invención, las mezclas ternarias de la invención son homogéneas y líquidas a temperatura ambiente.

60 En estas mezclas, el polímero aprótico se selecciona entre el grupo constituido por polímeros apróticos y mezclas de al menos 2 de estos últimos, y por mezclas de polímeros que comprenden al menos un 20 % en peso de un polímero aprótico.

De acuerdo con una variante ventajosa, los polímeros presentes en las mezclas de la invención tienen un peso molecular promedio (MW) comprendido entre 1.000 y 1.000.000, más preferentemente aún comprendido entre 5.000 y 100.000.

65

Estas mezclas tienen preferentemente una transparencia superior al 80 % por ciento, midiéndose dicha transparencia con un equipo marca Variant de tipo UV-IR de IR cercano, una placa de vidrio mineral de 2 mm de espesor como referencia de transparencia del 100 % y una muestra para medición compuesta de:

- 5 – cuando un polímero reticulable está presente en la mezcla ternaria, de una película sólida a temperatura ambiente y que tiene un espesor comprendido en el intervalo de 20 a 100 micrómetros, dicha película se obtiene por expansión y por reticulación de dicha mezcla ternaria; o
- cuando ningún polímero reticulable está presente en la mezcla ternaria, de una película de gel de mezcla ternaria, con un espesor comprendido en el intervalo de 10 a 30 micrómetros (preferentemente comprendido entre 20 y 30 micrómetros), dicho gel se aplica entre dos placas de vidrio transparente.

Entre las mezclas preferidas, se pueden citar las que tienen una transparencia superior al 90 %.

Ventajosamente, el polímero aprótico es de tipo reticulable.

- 15 De acuerdo con una variante ventajosa de la invención, el polímero reticulable tiene un porcentaje de enlaces reticulables superior al 80 %.

- 20 Preferentemente, se conservarán los polímeros reticulables que tengan un porcentaje de enlaces reticulables entre 5 y 50 %, más preferentemente aún con un porcentaje de enlaces reticulables comprendido entre 10 y 30 %.

- 25 De acuerdo con una realización especialmente ventajosa de la invención, el polímero reticulable se selecciona entre el grupo constituido por polímeros de tipo poliéter de 3 ramas, de 4 ramas, los polímeros vinílicos de tipo EG (EO-GD es decir, óxido de etileno-2,3 epoxi-1-propanol) y las mezclas de al menos dos de estos polímeros.

- 25 Otra variante de la invención se refiere a las mezclas ternarias en que el polímero no es reticulable.

- 30 Polímeros de ese tipo se seleccionan ventajosamente entre el grupo constituido por polímeros de tipo poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(metacrilato de metilo) PMMA y mezclas de al menos dos de estos últimos.

- 30 De acuerdo con otra variante de la invención, el polímero aprótico está compuesto por una mezcla de al menos un polímero reticulable y al menos un polímero no reticulable. Más ventajosamente aún, una mezcla de ese tiempo comprende al menos un PMMA.

- 35 Ventajosamente, el polímero aprótico está compuesto por una mezcla de al menos un polímero reticulable y al menos un polímero no reticulable; preferentemente para los sistemas electroquímicos, la relación de polímero reticulable a polímero no reticulable es de aproximadamente 50: 50 mientras que, en el caso de las ventanas electrocrómicas, esta relación es de aproximadamente 80: 20.

- 40 De acuerdo con una variante preferida de la invención, la sal fundida presente en la mezcla ternaria se selecciona entre las que están fundidas a una temperatura comprendida entre -40 y 350 grados centígrados. Aún más preferentemente, dicha sal fundida se selecciona entre las que están fundidas a una temperatura comprendida entre -20 y 60 grados centígrados.

- 45 A título ilustrativo, se seleccionará para conformar la sal fundida al menos dos sales seleccionados en el grupo constituido por las sales de imidazolio, imidinio, piridinio, amonio, pirolio, sulfonio y fosfonio, y por las mezclas de al menos dos de estos últimos.

- 50 De forma preferida, se seleccionarán las sales fundidas en el grupo formado por las sales solubles hidrófobas anteriormente descritas, y esto, para minimizar la absorción de las moléculas de agua que puede inducir burbujas en el sistema.

- 55 De acuerdo con una variante preferida de la invención, el disolvente presente en la mezcla ternaria se selecciona entre el grupo constituido por los disolventes orgánicos preferentemente seleccionados en el grupo constituido por disolventes de tipo EC, PC, DMC, DEC, EMC, GBL, VC, VB, por disolventes inorgánicos tales como KOH, NaOH y por mezclas de al menos dos de estos últimos.

- 60 De acuerdo con una realización referente, el disolvente retenido será una mezcla de un disolvente orgánico y un disolvente mineral.

- 60 Preferentemente, el disolvente conservado es de tipo orgánico y presenta un punto de ebullición superior a 125° centígrados, en condiciones normales de temperatura y de presión.

- 65 Entre las mezclas ternarias de la invención se pueden mencionar como de especial interés las que contienen, en peso:

- a. del 1 al 98 %, preferentemente del 5 al 70 % en moles de polímero aprótico;
- b. del 1 al 98 %, preferentemente del 5 al 70 % en moles de sal fundida; y
- c. del 1 al 98 %, preferentemente del 7 al 70 % en moles de disolvente, siendo la suma del peso de los componentes de la mezcla ternaria igual a un 100 %.

5 Entre estas mezclas ternarias, son aún más interesantes aquellas que se caracterizan por una viscosidad comprendida entre 1 y 5.000 cP, más preferentemente las que tienen una viscosidad entre 5 y 500 cP.

10 La viscosidad de las mezclas ternarias de la invención se mide a 25 grados centígrado mediante un viscosímetro de Cambridge applied system, citado en la publicación Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte, M. Armand et al. en Electrochimica Acta 49 (2004) 4583-4588

15 Las mezclas ternarias de la invención tienen numerosas aplicaciones, especialmente en las ventanas electrocrómicas, y debido a sus propiedades ventajosas de conductividad, seguridad, transparencia y funcionamiento a baja temperatura.

El segundo objeto de la presente invención está constituido por una mezcla cuaternaria que comprende una mezcla ternaria tal como se ha definido en el primer objeto de la presente invención y una sal de conducción iónica.

20 De acuerdo con una realización ventajosa de la presente invención, la sal de conducción iónica se selecciona preferentemente entre el grupo de sales alcalinotérreas, preferentemente en el grupo formado por sales de litio, preferentemente las seleccionadas entre el grupo que consiste de sales de litio del tipo LiTFSI, LiFSI, LiBOB, LiTFSI, LiDCTA, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiPF₆, LiBF₄, Lil y mezclas de al menos dos de estas últimas.

25 De forma especialmente ventajosa, las mezclas cuaternarias de la invención se caracterizan por una concentración de sal de conducción que varía de 0,01 a 3 M (M: molar). Más preferentemente aún, esta concentración de sal de conducción varía de 0,5 M a 2, 5 molar.

De acuerdo con otra variante interesante de la invención, la mezcla cuaternaria contiene, en peso:

- d. del 1 al 98 %, preferentemente del 5 al 70 % en moles de polímero;
- e. del 1 al 98 %, preferentemente del 5 al 70 % en moles de sal fundida;
- f. del 1 al 98 %, preferentemente del 7 al 70 % en moles de disolvente; y
- g. del 1 al 98 %, preferentemente del 7 al 70 % en moles de sal de conducción iónica,

35 siendo la suma del peso de los componentes de la mezcla cuaternaria igual a un 100 %.

Más preferentemente, la mezcla cuaternaria se caracteriza por una viscosidad comprendida, preferentemente, entre 1 y 5.000 cP, más preferentemente aún entre 5 y 500 cP.

40 La viscosidad de la mezcla cuaternaria también se determina a 25 grados centígrados y mediante el viscosímetro de Cambridge applied system en la publicación Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte, M. Armand et al. en Electrochimica Acta 49 (2004) 4583-4588.

45 De acuerdo con una realización ventajosa, el polímero se puede reticular por al menos uno de los métodos siguientes: UV, IR, térmico y haz de electrones.

50 Las mezclas ternarias de la invención tienen aplicación como separadores poliméricos en sistemas electroquímicos, tienen especialmente ventajas tales como conductividad, seguridad, funcionamiento a baja temperatura y transparencia en el caso en que los sistemas sean ventanas electrocrómicas.

55 Las mezclas cuaternarias son mezclas ternarias a las que se ha añadido una o varias sales de conducción iónica con el fin de aumentar la conducción iónica de la mezcla para aplicaciones que requieren respuestas muy rápidas (supercondensadores, baterías de potencia, ventanas electrocrómicas de respuesta ultrarrápida).

60 El tercer objeto de la presente invención está constituido por un procedimiento de preparación de una mezcla ternaria de acuerdo con el primer objeto anteriormente definido o una mezcla cuaternaria de acuerdo con el segundo objeto anteriormente definido, preferentemente, por mezclado, en un orden no relevante, de los componentes de dicha mezcla ternaria o cuaternaria.

Una de las ventajas de las mezclas de la presente invención se refiere a su capacidad para poderse preparar en un solo mezclado y dar como resultado una sola fase homogénea.

65 Preferentemente, esta mezcla se realiza a temperatura ambiente y a presión controlada (argón, nitrógeno o helio). La mezcla se lleva a cabo ventajosamente en un mezclador de rodillos.

El cuarto objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una membrana a partir de una mezcla ternaria de acuerdo con el primer objeto y/o a partir de una mezcla cuaternaria de acuerdo con el segundo objeto, y/o a partir de una mezcla ternaria o cuaternaria, tal como la preparada por aplicación de uno de los procedimientos descritos en el tercer objeto de la invención.

5 Uno de los procedimientos ventajosamente utilizado para la preparación de las membranas electroquímicas de la invención se describe en las patentes CA-A-2.471.395, CAA-2.418.257 y EP-A-1.339.642, a partir de una mezcla ternaria objeto de la invención, o a partir de una mezcla cuaternaria objeto de la invención o a partir de una mezcla ternaria o cuaternaria, tal como la preparada por aplicación de uno de los procedimientos que son objeto de la invención.

10 De acuerdo con una realización ventajosa, este procedimiento de la invención se utiliza para la preparación de una membrana electroquímica de polímero no salada (es decir, que no contiene ningún tipo de sal de conducción iónica tal como las sales alcalinotérreas o las sales de litio, descritas en la definición de las mezclas cuaternarias) humedecida con una mezcla SS (disolvente-sal fundida) salada, es decir, que incluye al menos una sal de conducción iónica tales como una sal alcalinotérrica o de litio, preferentemente una de las sales de litio específicamente descritas en el segundo objeto de la invención, después de su introducción en uno de los electrodos.

20 De acuerdo con otra realización preferida, la membrana de polímero no salado se humedece en una mezcla de SS no salado, después de su introducción en uno de los electrodos.

De acuerdo con otra realización ventajosa para aplicar el procedimiento, la membrana de polímero salado se humedece en una mezcla de SS salado, después de su introducción en uno de los electrodos.

25 De acuerdo con otra variante, la membrana de polímero salado se humedece en una mezcla de SS no salado, después de su introducción en uno de los electrodos.

30 Preferentemente, la sal de conducción iónica está disuelta en la sal fundida. Más preferentemente aún, la sal de conducción iónica está disuelta en el disolvente.

De acuerdo con otra forma preferida de preparación de la membrana, la membrana de polímero salda o no salada se dispone sobre uno de los electrodos y se adhiere al mismo.

35 Un quinto objeto de la presente invención se refiere a la preparación de un sistema electroquímico que comprende al menos dos electrodos y al menos un electrolito constituido a partir de una mezcla PSS (polímero - sal fundida - disolvente) y/o una mezcla PSSS (polímero - sal fundida - sal de conducción iónica) de acuerdo con la invención.

40 De acuerdo con una realización ventajosa, los sistemas electroquímicos preparados contienen al menos un ánodo, al menos un cátodo y al menos un electrolito PSS y/o PSSS.

De acuerdo con una forma de aplicación preferente, el procedimiento se utiliza para preparar un sistema electroquímico, preferentemente un sistema electroquímico como se representa en la Figura 11 y que representa una ventana electrocrómica.

45 Aún más preferentemente, este procedimiento se utiliza para la preparación de un sistema electroquímico que incluye al menos un electrodo de intercalación y al menos un electrodo de doble capa.

50 Así, de forma preferente, se cita un procedimiento de preparación de un generador de tipo batería cuyo ánodo se selecciona entre el grupo formado por electrodos de tipo litio, aleación de litio, carbono, grafito, óxido metálico y un cátodo de LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ y las mezclas de al menos dos de estos últimos.

Un sexto objeto de la presente invención consiste en los sistemas electroquímicos obtenidos por aplicación de los procedimientos de acuerdo con el quinto objeto de la invención.

55 Un séptimo objeto de la presente solicitud está formado por un procedimiento de preparación de un dispositivo electroquímico, preferentemente un dispositivo electroquímico tal como una ventana electrocrómica.

60 Los sistemas electrocrómicos consideradas en el marco de la presente invención son especialmente los constituidos por:

- un sustrato sólido transparente, preferentemente un sustrato de vidrio o plástico;
- una película de óxido transparente;
- una película PSS y/o PSSS;
- 65 – un contraelectrodo;

- y un sellador.

De acuerdo con una realización ventajosa de este objeto de la invención, la preparación de estos sistemas electroquímicos se realiza por aplicación de las siguientes etapas:

- 5
- preparación de un sustrato sólido transparente, preferentemente de vidrio o de plástico con una capa conductora transparente;
 - preparación de un cátodo a base de un óxido transparente y conductor;
 - 10 - preparación de un electrolito transparencia de tipo PSS y/o PSSS que tiene una transparencia preferentemente superior al 80 % o de un electrolito no transparente (en el caso de aplicaciones que no sean ventanas electrocrómicas);
 - preparación de un ánodo (contraelectrodo) a base de un óxido transparente, o a base de un polímero conductor o a base de un carbono sobre un sustrato de un sólido transparente, preferentemente de vidrio o plástico, que tiene una capa conductora transparente;
 - 15 - montaje de los elementos previamente preparados; y
 - sellado de los extremos (perímetros) de los sustratos con un sellador seleccionado preferentemente entre el grupo formado por las colas comercializadas con el nombre comercial Torr-Seal low vapor pressure resin de la empresa Variant.

20 Un procedimiento de ese tipo está especialmente bien adaptado a la preparación de ventanas electrocrómicas.

De acuerdo con una variante ventajosa de aplicación del procedimiento de la invención para la preparación de un sistema electrocrómico, una mezcla terciaria o cuaternaria se extiende sobre uno de los electrodos y después se coloca sobre el otro electrodo.

25 De acuerdo con otra realización ventajosa, el procedimiento de preparación de un dispositivo (preferentemente, una ventana) electrocrómico de la invención se aplica cuando el cátodo está constituido por un óxido metálico seleccionado del grupo constituido por: WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , $LiTi_5O_{12}$, polímero conductor electrónico, y mezclas de al menos dos de estas últimos.

30 De acuerdo con otra variante de aplicación del procedimiento, el ánodo está constituido por un óxido metálico seleccionado del grupo constituido por: $IrOx$, $LiVOx$, $NiOx$, $NiOxHy$ (donde x está comprendido entre 0,1 y 0,2), Ta_2O_5 , Sb_2OS_5 , polímero conductor electrónico (que pueden sustituir óxidos tales como la polianilina, también denominada PANI) y las mezclas de al menos dos de estos últimos.

35 Ventajosamente, la mezcla PSS se introduce en el dispositivo en el espacio que separa los dos electrodos, este espacio está comprendido preferentemente entre 5 y 500 micrómetros, y más preferentemente aún esta distancia está comprendida entre 10 y 50 micrómetros.

40 De acuerdo con otra variante ventajosa, dicho dispositivo se calienta a temperaturas comprendidas entre 25 y 100° centígrados, preferentemente a 80° centígrados durante 1 hora, y esto, para permitir la reticulación del polímero presente en la mezcla ternaria o cuaternaria.

45 De acuerdo con otra realización, dicho dispositivo contiene una membrana de polímero situada entre los dos electrodos, y la mezcla SS se introduce en el dispositivo electroquímico precintado.

50 Así, preferentemente se cita un procedimiento de preparación de un generador de tipo batería cuyo ánodo se selecciona entre el grupo formado por electrodos de tipo litio, aleación de litio, carbono, grafito, óxido metálico y un cátodo de $LiFePO_4$, $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$ y mezclas de al menos dos de estas últimos.

55 Los dispositivos de este tipo han mostrado especialmente un alto rendimiento a baja temperatura.

De esta forma, se han podido preparar dispositivos electroquímicos cuyo rendimiento electroquímico a -20 grados centígrados corresponde a un 80 % del rendimiento electroquímica para el mismo dispositivo a temperatura ambiente.

60 Un octavo objeto de la presente invención está constituido por los dispositivos electroquímicos y por los dispositivos electrocrómicos obtenidos mediante la aplicación de uno de los procedimientos definidos en el séptimo objeto de la presente invención.

Los dispositivos de ese tipo se caracterizan por una transparencia superior a 80 grados centígrados, un estado incoloro y de 1-3 % en estado coloreado, y una buena ciclabilidad a temperatura ambiente.

65 Un noveno objeto de la presente solicitud está constituido por el uso de una mezcla ternaria o cuaternaria objeto de la invención o una equivalente obtenida mediante uno de los procedimientos de la invención en una de las

aplicaciones siguientes: electrolito para un sistema electroquímico, preferentemente para una ventana electrocrómica y como generador electroquímico.

Descripción de las realizaciones preferidas de la invención

La adición de sales fundidas a la mezcla aumenta de forma sorprendente los rendimientos del dispositivo electroquímico con respecto a la conductividad y a la seguridad. Estas propiedades se ponen de manifiesto por los resultados indicados en la Figura 1. Esta Figura muestra la presión de vapor del electrolito líquido de LiTFSI 1,5 M en EC+ GBL comparado con el de cada una de las dos sales fundidas, entre 25 y 40° centígrados. El líquido y sus sales fundidas tienen una presión de vapor baja, sin embargo, a temperaturas superiores a 40 grados centígrados, el electrolito líquido admite presiones de vapor muy altas, lo que limita su aplicación en el ámbito de la electrocrómica. Sin embargo, las sales fundidas tienen una presión de vapor baja y prácticamente constante en función de la temperatura, lo que convierte a este tipo de sales fundidas en un elemento de seguridad para ventanas electrocrómicas.

El tercer componente es un disolvente que tiene el papel de plastificante y que se encuentra ventajosamente en forma sólida a temperatura ambiente, como el carbonato de etileno (EC), o líquido como el carbonato de propileno (PC), carbonato de vinilo (VC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC) o las mezclas de al menos dos de estas dos de estos últimos. Para mantener el objetivo de seguridad del dispositivo, el punto de ebullición debe ser, preferentemente, superior a 125 grados centígrados.

La presencia de estos disolventes en la mezcla (PSS) tiene un doble papel. El primer papel es aumentar la conductividad iónica del PSS, el segundo papel es la optimización de la viscosidad de la mezcla PSS para facilitar su dispersión sobre el soporte del electrodo para obtener una película homogénea.

Las mezclas ternarias y cuaternarias de la invención tienen ventajosamente una transparencia superior al 80 % por ciento, midiéndose dicha transparencia con un equipo marca Variant de tipo UV-IR de IR cercano, una placa de vidrio mineral de 2 mm de espesor como referencia de transparencia del 100 % y una muestra para medición compuesta de:

- cuando un polímero reticulable está presente en la mezcla ternaria o cuaternaria, de una película sólida a temperatura ambiente y que tiene un espesor entre 20 y 100 micrómetros, dicha película se obtiene por expansión y por reticulación de dicha mezcla ternaria; donde
- cuando no está presente ningún polímero reticulable en la mezcla ternaria o cuaternaria, de una película de gel de mezcla ternaria, con un espesor comprendido entre 10 y 30 micrómetros (preferentemente entre 20 y 30 micrómetros), dicho gel se aplica entre dos placas de vidrio transparente.

1. Procedimiento de fabricación de electrolito para ventanas electrocrómicas

En el marco de la presente invención, por ventana electrocrómica se designa un sistema electroquímico que cambia de color reversiblemente cuando se aplica una tensión baja.

De acuerdo con la invención, la fabricación de electrolitos de tipo PSS especialmente adaptados a la fabricación de ventanas electrocrómicas se puede realizar especialmente mediante la aplicación de uno de los métodos detallados a continuación, la extensión sobre el cual se realiza indistintamente por aplicación de uno de los métodos que D. Gabas describe en Coatings Technology Handbook, páginas 19 a 180.

1-a Membrana seca

Se utiliza un polímero de tipo de 4 ramas en forma líquida a temperatura ambiente, tal como el Elexcel®TA-E210 comercializado por la empresa DKS.

La extensión del polímero 4 ramas se efectúa con o sin una sal de litio, mediante un equipo de extensión que funciona en atmósfera controlada, y que se ha modificado para la extensión de la membrana salada (Figura 6). La membrana se extiende sobre un soporte de PP (polipropileno), el espesor de la membrana está comprendido entre 15 y 20 micrómetros.

Una vez se ha realizado la extensión, la reticulación se realiza en línea mediante UV como se representa en la Figura 8, por infrarrojo como se representa en la Figura 9 o con haz de electrones como se representa en la Figura 7.

La reticulación mediante ultravioleta se realiza ventajosamente por adición de un agente de reticulación de tipo foto iniciador o termoiniciador, con un aporte energético, preferentemente durante aproximadamente 5 segundos.

La reticulación térmica o infrarroja se realiza también por adición de un agente de reticulación.

En el caso de una reticulación por haz de electrones, no es indispensable añadir un agente de reticulación.

5 Una vez reticulada, la membrana seca se introduce en una mezcla de baño de sal fundida y de disolvente (SS).

El electrolito PSS transferido por comunicación sobre el soporte de PP está depositado ahora ventajosamente sobre uno de los electrodos de cualquier dispositivo electrónico, tal como una ventana electrocrómica. El PP se despeg

10 fácilmente del PSS.

1-b Membrana obtenida a partir de una mezcla líquida

En este procedimiento, los tres componentes polímero, sal fundida y disolvente, se mezclan conjuntamente en presencia de un iniciador y de acuerdo con las secuencias de reacción ilustradas en las Figuras 2 a 5.

15 La mezcla así obtenida se extiende sobre un soporte de PP después de la reticulación (UV o IR, o térmico o haz de electrones). El electrolito PSS se transfiere y adapta a un electrolito del dispositivo electrocrómico.

2. Procedimiento de fabricación del dispositivo electrónico

20 2a - Con una membrana seca humedecida en una mezcla de SS

La Figura 11 muestra el esquema de un dispositivo electrocrómico de acuerdo con la invención. El electrolito PSS está unido a uno de los electrodos, bien ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) o bien al electrodo de carbono. Este tipo de tecnología electrocrómica funciona de la misma forma que un supercondensador híbrido, que se describe en la patente de Hydro-Québec EP-A-1.339.642.

Las reacciones electroquímicas aplicadas durante el funcionamiento son las siguientes:

30 WO_3 (transparente) + xLi + xe⁻ Li_xWO₃ (azul)

C + FSI⁻ C ... FSI⁻ + e⁻

35 2b - Montaje con la membrana seca

La membrana seca se dispone sobre uno de los electrodos. Tras el montaje, el dispositivo se precinta, se deja un orificio en la celda electrocrómica para introducir la mezcla de SS.

40 Una vez que se ha introducido el SS en la célula prevista, el orificio se precinta posteriormente con una cola sin presión de vapor tal como Torr Seal.

2c - Montaje sin membrana de polímero

45 Tras el precintado del dispositivo de la Figura 10, se deja abierto un orificio para introducir la mezcla de PSS y el agente reticulante. La distancia de vacío entre los electrodos varía entre 15 y 50 micrómetros, tras la introducción de la mezcla por el orificio, el precintado del orificio es muy rápido cuando se utiliza un sellador de tipo Tor Seal.

50 El dispositivo se calienta a 80 grados centígrados o se expone a la radiación de una lámpara IR durante aproximadamente 1 hora. El electrolito así formado es transparente.

2d - Por extensión del PSS sobre el electrodo

55 La mezcla de SPP se extiende por el método del docteur Blade o extrusión y se coloca sobre el electrodo y después se deposita en el contraelectrodo. Análogamente, el PSS se expande sobre el contraelectrodo y después se dispone sobre el electrodo de trabajo.

A continuación, el dispositivo se precinta.

60 Ejemplos

Los ejemplos siguientes se proporcionan a título meramente ilustrativo, y no deberían interpretarse como una limitación cualquiera del objeto de la presente invención.

ES 2 605 357 T3

Ejemplo, 1: preparación de una membrana basada en sal fundida de propil-metil-imidazolio

5 15 gramos de polímero de 4 ramas (El Excel®-PA-210 comercializado por la empresa DKS Japón) se mezcla con 0,15 gramos del fotoiniciador de tipo KT046 comercializado por la empresa Sartomer (Isacure). La mezcla se extendió sobre un soporte de polipropileno (PP) de 24 micrómetros de espesor.

Tras el paso durante 5 segundos bajo una lámpara UV, que emite una energía de 10 mW, se obtiene una película de polímero de 20 micrómetros. La película de polímero se seca al vacío durante 24 horas.

10 Esta película se sumerge, durante 5 minutos, en un recipiente de acero inoxidable que contiene una solución de 20 gramos de SS: sal fundida (propilmetilimidazol + LiTFSI 1 M) y del disolvente (VC: carbonato de vinilo). La relación entre la sal fundida y el disolvente es de 90: 10 en peso.

15 El PP se desprende de forma natural de la membrana polimérica, se forma una membrana PSS1.

Esta membrana es conductora debido a la sal de LiTFSI y su transparencia medida según el método anteriormente definido es mayor del 80 %.

20 Ejemplo 2: preparación de una membrana basada en sal fundida de propil-metil-imidazolio

15 gramos de polímero de 4 ramas (Elexcel®-PA-210 de DKS Japón) se mezcla con 100 ppm de un iniciador térmico de tipo Akzo® 16, la mezcla se extiende sobre un soporte de PP de 24 micrómetros de espesor; después se secada a 80 grados centígrados durante una hora.

25 Se obtiene una película de 25 micrómetros de polímero reticulado. La película de polímero se seca al vacío a 80 grados centígrados durante 24 horas, después se sumerge, durante 5 minutos, en un recipiente de acero inoxidable que contiene una solución de 20 gramos de SS: sal fundida (propilmetilimidazol + LiTFSI 1 M) y del disolvente (GBL: gamma-butirolactona).

30 El PP se desprende de forma natural de la membrana polimérica, se forma una membrana PSS2. Esta membrana es conductora debido a la sal de LiTFSI y es de tipo transparente.

Su transparencia, medida de acuerdo con el método anteriormente utilizado es superior al 80 %.

35 Ejemplo 3: preparación de una membrana basada en sal fundida de propil-metil-imidazolio con reticulación por haz de electrones

40 20 gramos del polímero de 4 ramas (Elexcel®-A210 de DKS Japon) se homogeneizaron, y a continuación se expandieron sobre un soporte de PP pasado por una máquina de haz de electrones durante tres minutos, con una intensidad de 5 Mrad.

45 Se obtiene una película de 25 micrómetros de polímero reticulado, esta película de polímero se seca al vacío a 80 grados centígrados durante 24 horas, después se sumerge, durante 5 minutos, en un recipiente de acero inoxidable que contiene una solución de mezcla de 20 gramos de SS: sal fundida (propilmetilimidazol + LiTFSI 1 M) y del disolvente (EC + GBL: carbonato de etileno + gamma-butirolactona). La relación entre la sal fundida y el disolvente es de 90: 10 en peso.

50 El PP se desprende de forma natural de la membrana polimérica, se forma una membrana PSS3. Esta membrana es conductora debido a la sal de LiTFSI y es de tipo transparente. Su transparencia también es superior al 80 % por ciento.

Ejemplo 4: preparación de una membrana salada basada en sal fundida de hexil-metil-imidazolio

55 15 gramos de polímero de 4 ramas (Elexcel®-A210 de DKS Japon) se mezcla con 4,47 gramos de LiTFSI y 0,15 gramos de foto iniciador de tipo Perkadox®, la mezcla se extiende sobre un soporte de PP.

Tras pasar durante 5 segundos bajo una lámpara UV que libera una energía de 10 mW (colocación a una distancia de 6 pulgadas (15,24 cm) de la lámpara), se obtiene una película de polímero de 23 micrómetros reticulada.

60 La película de polímero se seca al vacío a 80 grados centígrados durante 24 horas, a continuación, se sumerge, durante 5 minutos, en un recipiente de acero inoxidable en una solución de mezcla de 20 gramos de SS: sal fundida (hexil-metilimidazolio) y disolvente (PC: carbonato de propileno). La relación entre la sal fundida y el disolvente es de 90: 10 en peso.

65 El PP se desprende de forma natural de la membrana polimérica, se forma una membrana PSS4. Esta membrana es conductora debido a la sal de LiTFSI y tiene alta transparencia, es decir, una medida superior al 80 %.

Ejemplo 5: preparación de una membrana, basada en sal fundida de propil-metil-imidazolio, directamente a partir de PSS1

5 En un montaje de pila botón, el PSS1 preparado en el ejemplo 1 se dispone sobre un disco de litio de 18 mm de diámetro.

10 Un cátodo de tipo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de 16 mm de diámetro se dispone sobre el PSS1, se utiliza una pila Mac para cargar y descargar la pila botón a una tensión de C/24 (en 24 horas). La Figura 12 muestra los dos ciclos sucesivos carga-descarga, la capacidad del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ es de 140 mAh/g, la reversibilidad del cátodo demuestra que la membrana PSS1 es electroquímicamente activa debido a la sal de litio.

Ejemplo 6: preparación de una membrana, basada en sal fundida de propil-metil-imidazolio, directamente a partir de PSS2

15 En un montaje de pila botón, el PSS2 preparado en el ejemplo 2 se dispone sobre un disco de litio de 18 mm de diámetro.

20 Un cátodo de tipo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de 16 mm de diámetro se dispone sobre el PSS2, se utiliza una pila Mac para cargar y descargar la pila botón a una tensión de C/24 (en 24 horas). La capacidad del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ es de 143 mAh/g, la reversibilidad del cátodo demuestra que la membrana PSS1 es electroquímicamente activa debido a la sal de litio.

Ejemplo 7: preparación de una membrana basada en sal fundida de hexil-metil-imidazolio a partir de PSS3

25 En un montaje de pila botón, el PSS3 preparado en el ejemplo 3 se dispone sobre un disco de litio de 18 mm de diámetro.

Un cátodo de tipo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de 16 mm se dispone sobre el PSS3, se utiliza una pila Mac para cargar y descargar la pila botón a una tensión de C/24 (en 24 horas).

30 La capacidad del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ es de 135 mAh/g, la reversibilidad del cátodo demuestra que la membrana PSS3 es electroquímicamente activa debido a la sal de litio.

Ejemplo 8: preparación de una membrana basada en sal fundida de hexil-metil-imidazolio a partir de PSS4

35 En un montaje de pila botón, el PSS4 obtenido en el ejemplo 4 se dispone sobre un disco de litio de 18 mm de diámetro.

40 Un cátodo de tipo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de 16 mm de diámetro se dispone sobre el PSS4, se utiliza una pila Mac para cargar y descargar la pila botón a una tensión de C/24 (en 24 horas).

La capacidad del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ es de 141 mAh/g, la reversibilidad del cátodo demuestra que la membrana PSS4 es electroquímicamente activa debido a la sal de litio.

45 Ejemplo 9: preparación de una membrana basada en sal fundida de hexilmetil-imidazolio mediante polimerización in situ

50 En un montaje de pila botón, 1 ml de mezcla de la mezcla de polímeros de 4 ramas + sal fundida (LiTFSI 1 M +emid) + VC en la proporción de 10:80:10 en peso se introduce en una película de PP poroso dispuesta sobre litio de 18 mm de diámetro, un cátodo de tipo $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Tras precintado de la pila botón, esta se introduce en un horno cuya temperatura se mantiene a 80 grados centígrados durante una hora, la pila botón se extrae del recipiente a 80 grados y se introduce en una estufa a 24 grados centígrados.

55 Se utiliza una pila Mac para cargar y descargar, a 25 grados centígrados, la pila botón a una tensión de C/24 (en 24 horas). La capacidad del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ es de 132 mAh/g, la reversibilidad del cátodo demuestra que la membrana PSS1 es electroquímicamente activa debido a la sal de litio.

60 Conclusión: resulta que las ventanas electrocrómicas de la invención tienen excelentes propiedades y especialmente de coloración/decoloración, estabilidad y seguridad.

REIVINDICACIONES

1. Composición caracterizada por que comprende:

- 5 - al menos un 20 % en peso de un polímero aprótico reticular adecuado para formar una película, siendo dicha película de polímero un poliéter de tres ramas, un poliéter de cuatro ramas, un copolímero de óxido-2,3-epoxi-1-propanol etileno, o una mezcla de estos;
- una sal fundida constituida por una sal de un catión orgánico que es imidazolio, imidinio, piridinio, amonio, pirolio, sulfonio, fosfonio, o una mezcla de estos;
- 10 - un disolvente orgánico que tenga un punto de ebullición superior a 125 °C en condiciones normales de temperatura y de presión, siendo dicho disolvente carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC), γ -butirolactona (GBL), carbonato de vinilo (VC), butirato de vinilo (VB), o una mezcla de estos; y
- opcionalmente, una sal de conducción iónica.

15 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que es homogénea y líquida a temperatura ambiente, y por que el polímero aprótico reticular tiene un peso molecular medio de 1.000 a 1.000.000.

20 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que tiene una transparencia superior al 80 %, midiéndose dicha transparencia con un equipo marca Variant de tipo UV-IR de IR cercano, una placa de vidrio mineral de 2 mm de espesor, como referencia de transparencia 100 % y una muestra a medir que es sólida a temperatura ambiente y que tiene un espesor de 20 a 100 micrómetros, estando dicha muestra en forma de película obtenida por expansión y por reticulación de dicha composición.

25 4. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que tiene una transparencia superior al 90 %.

5. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero aprótico reticular tiene un porcentaje de enlaces reticulables superior al 80 %.

30 6. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero aprótico reticular tiene un porcentaje de enlaces reticulables comprendido entre 5 y 50 %.

7. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero aprótico reticular tiene un porcentaje de enlaces reticulables comprendido entre 10 y 30 %.

35 8. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la sal fundida es una sal que se funde a una temperatura comprendida entre -40 y 350 °C.

40 9. Composición de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada por que la sal fundida es una sal que se funde a una temperatura comprendida entre -20 y 60 °C.

10. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la sal fundida es una mezcla de al menos dos sales fundidas.

45 11. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero aprótico reticular se puede reticular por al menos uno de los métodos siguientes: UV, IR, térmico y haz de electrones.

12. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que comprende, en moles:

- 50 a. del 5 al 70 % en moles de polímero;
- b. del 5 al 70 % en moles de sal fundida; y
- c. del 7 al 70 % en moles de disolvente orgánico;

siendo la suma del peso de los componentes de la composición igual a un 100 %.

55 13. Composición de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizada por que tiene una viscosidad entre 1 y 5.000 cP.

14. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que comprende además una sal de conducción iónica.

60 15. Composición de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada por que la sal de conducción iónica es una sal de litio que es bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio (LiTFSI), bis(oxalato)borato de litio (LiBOB), dicianotriazol de litio (LiDCTA), perclorato de litio (LiClO₄), trifluorometanosulfonato de litio (LiCF₃SO₃), hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), tetrafluoroborato de litio (LiBF₄), yoduro de litio (LiI), o una mezcla de estos.

65

16. Composición de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada por que la concentración de sal de conducción iónica varía de 0,01 a 3 M.

5 17. Composición de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada por que la concentración de sal de conducción iónica varía de 0,5 a 2,5 M.

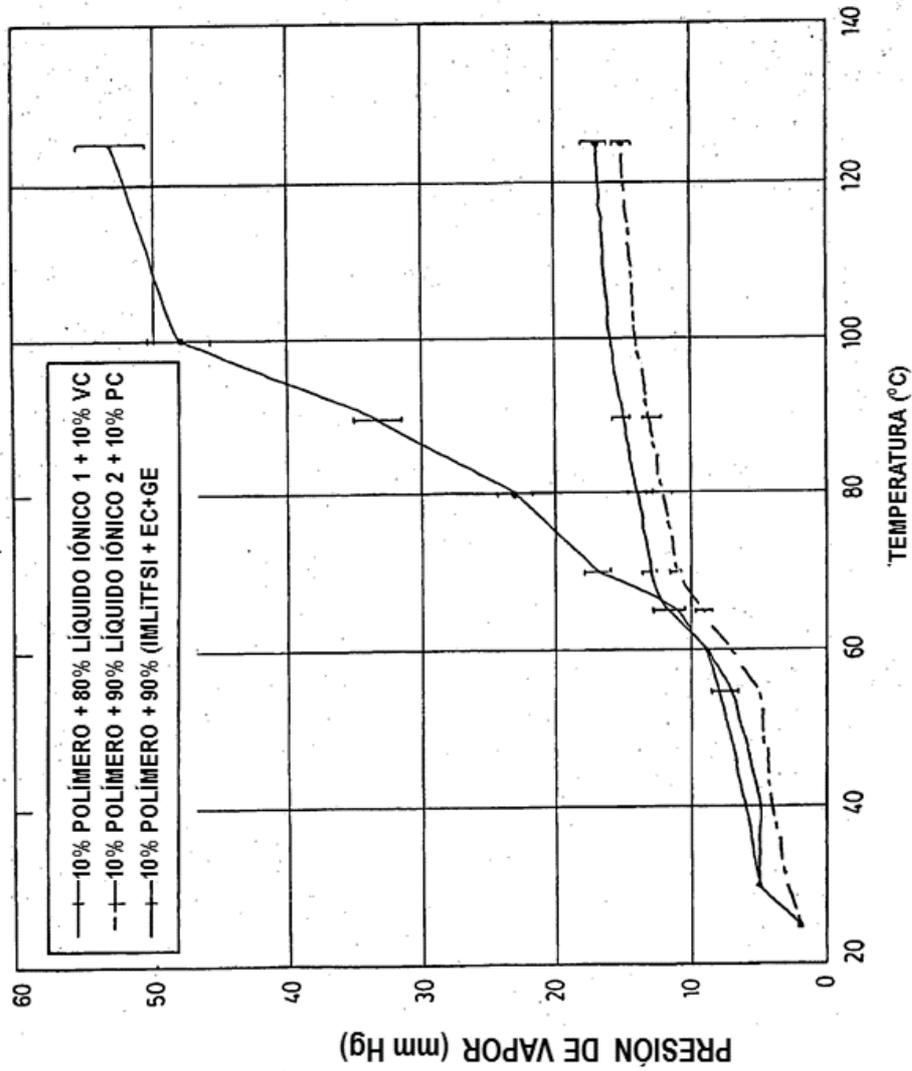
18. Composición de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada por que comprende, en moles:

10 del 5 al 70 % de polímero aprótico reticular;
del 5 al 70 % de sal fundida;
del 7 al 70 % de disolvente orgánico; y
del 7 al 70 % de sal de conducción iónica,

15 siendo la suma total en moles de los componentes de la composición igual a un 100 %.

19. Composición de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada por que tiene una viscosidad entre 1 y 5.000 cP.

FIG. 1



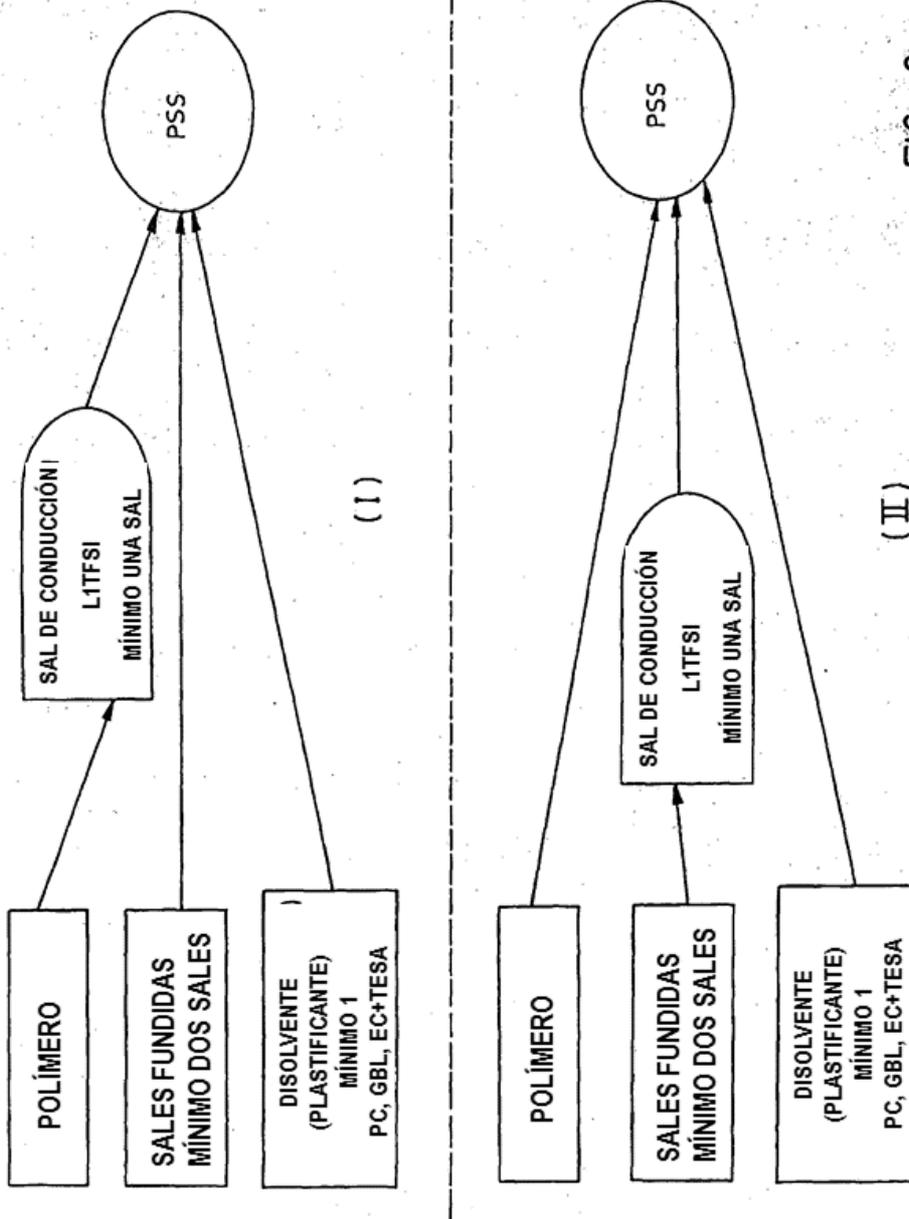


FIG. 2

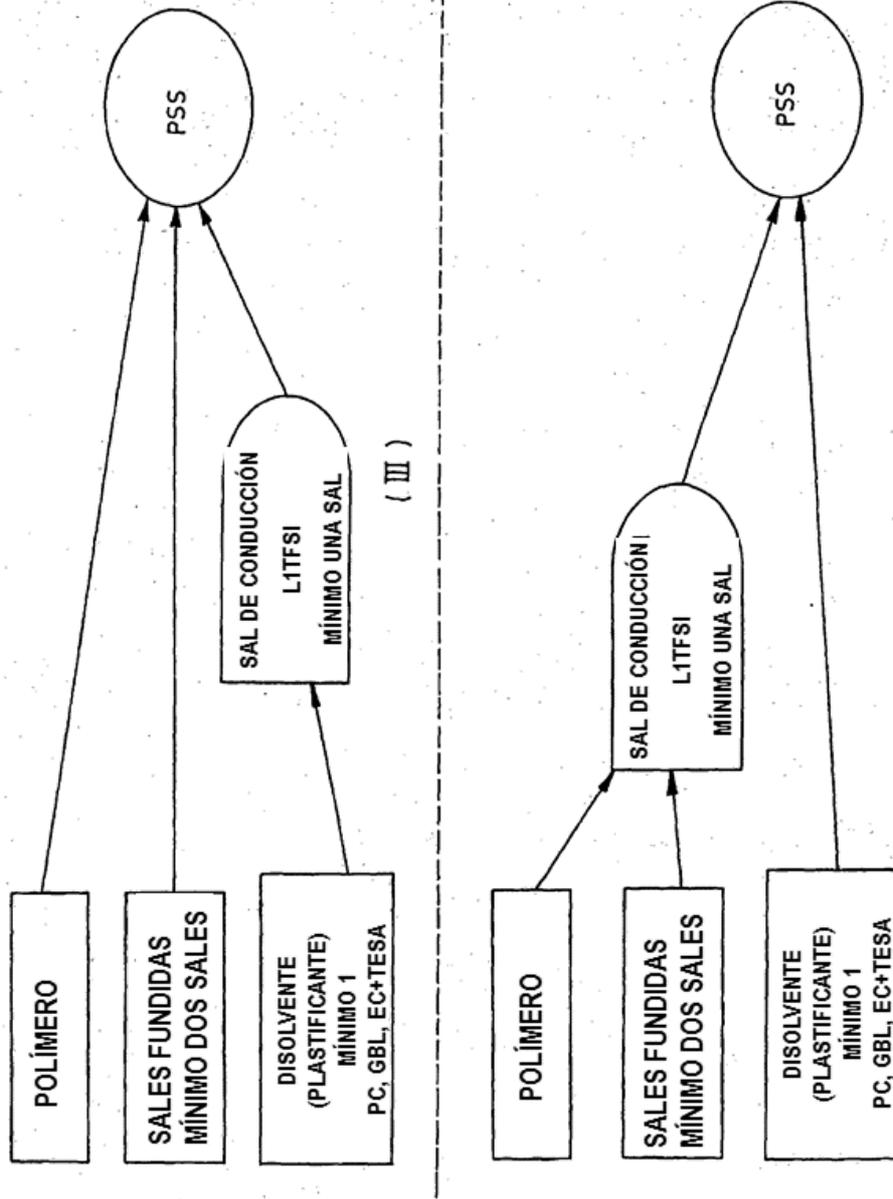


FIG. 3

(IV)

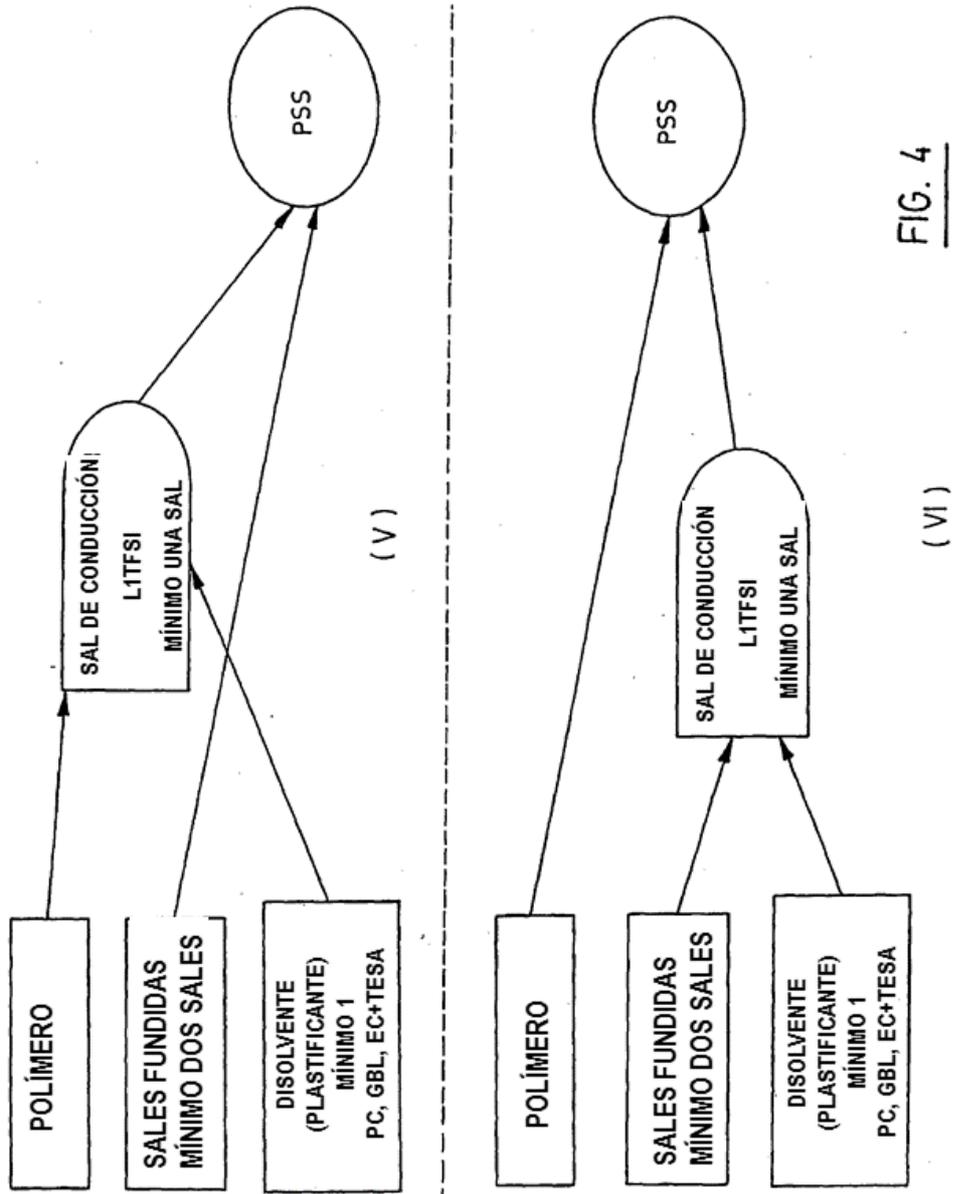
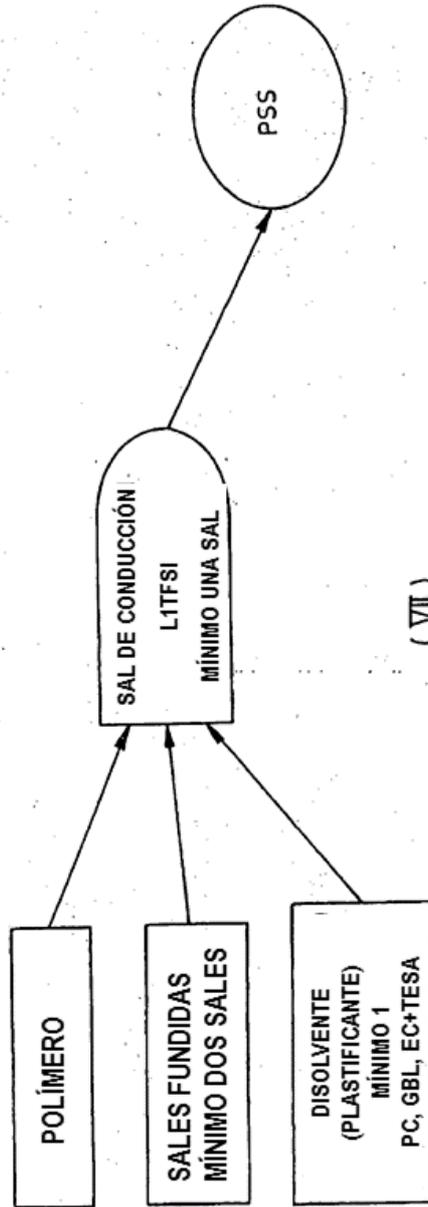


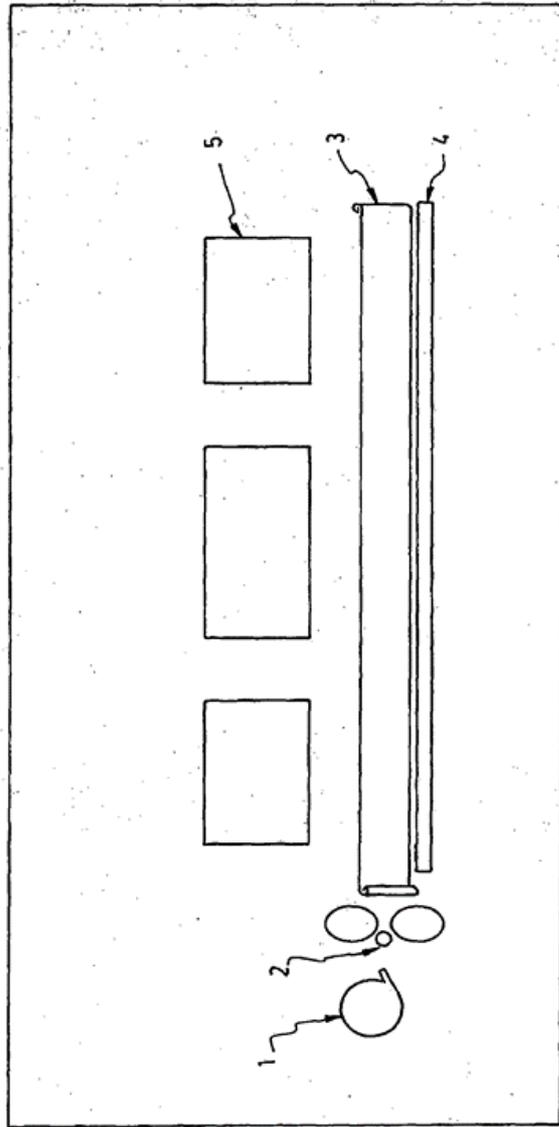
FIG. 4



(VII)

LAS SIETE POSIBLES COMBINACIONES PARA FORMAR UN PSS

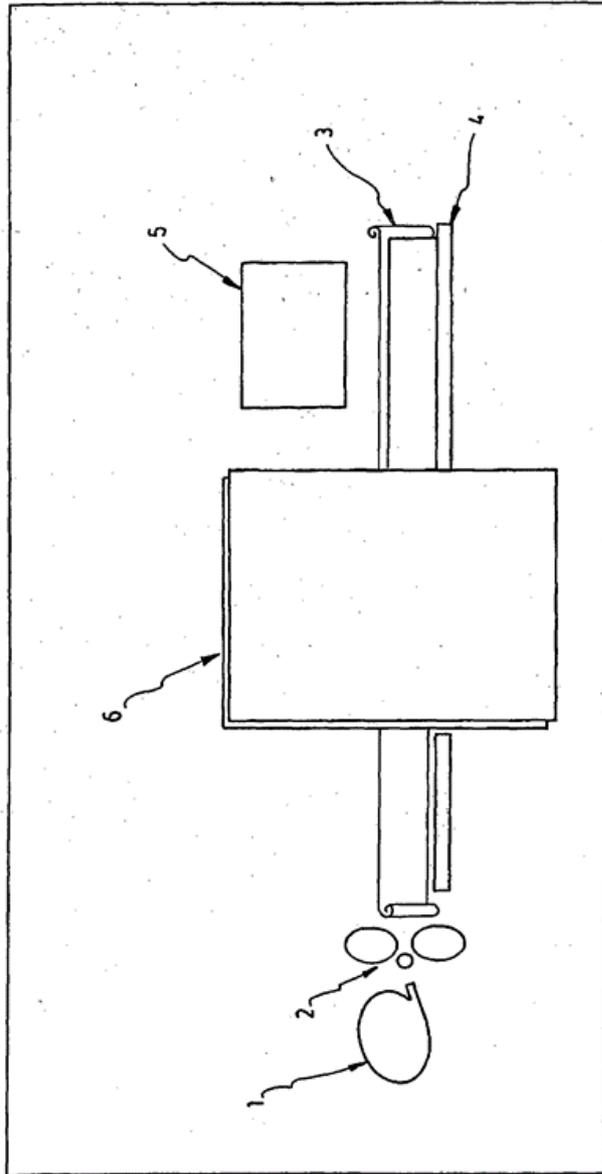
FIG. 5



MÁQUINA DE REVESTIMIENTO DE PSS

- 1 PRECURSOR DE PSS
- 2 CABEZAL DE REVESTIMIENTO (DOCTOR BLADE)
- 3 PELÍCULA DE PSS
- 4 SOPORTE DE PSS
- 5 COLOR DE SECADO

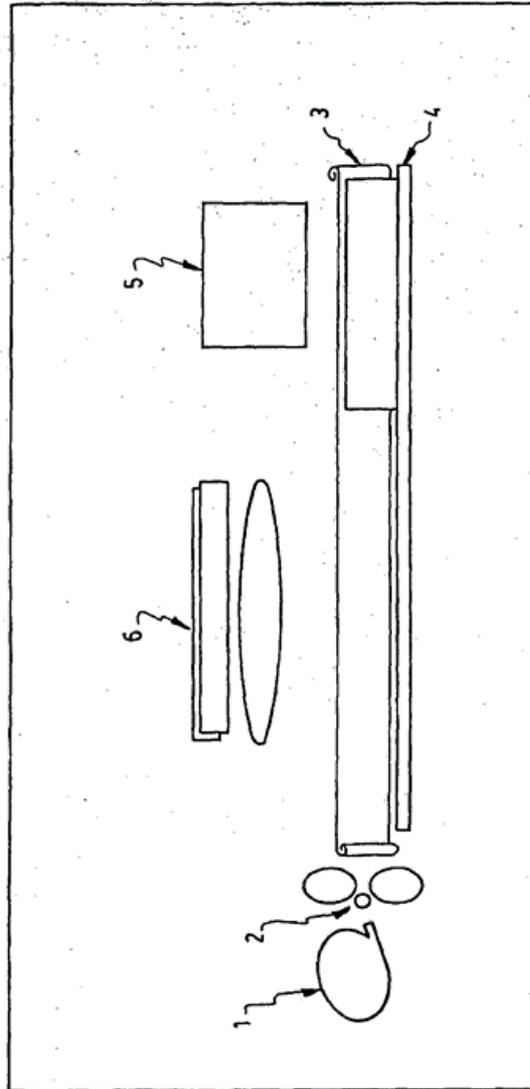
FIG. 6



RETICULACIÓN DEL PSS MEDIANTE HAZ DE ELECTRONES

- 1 PRECURSOR DE PSS
- 2 CABEZAL DE REVESTIMIENTO (DOCTOR BLADE)
- 3 PELÍCULA DE PSS
- 4 SOPORTE DE PSS
- 5 COLOR DE SECADO
- 6 MÁQUINA DE HAZ DE ELECTRONES

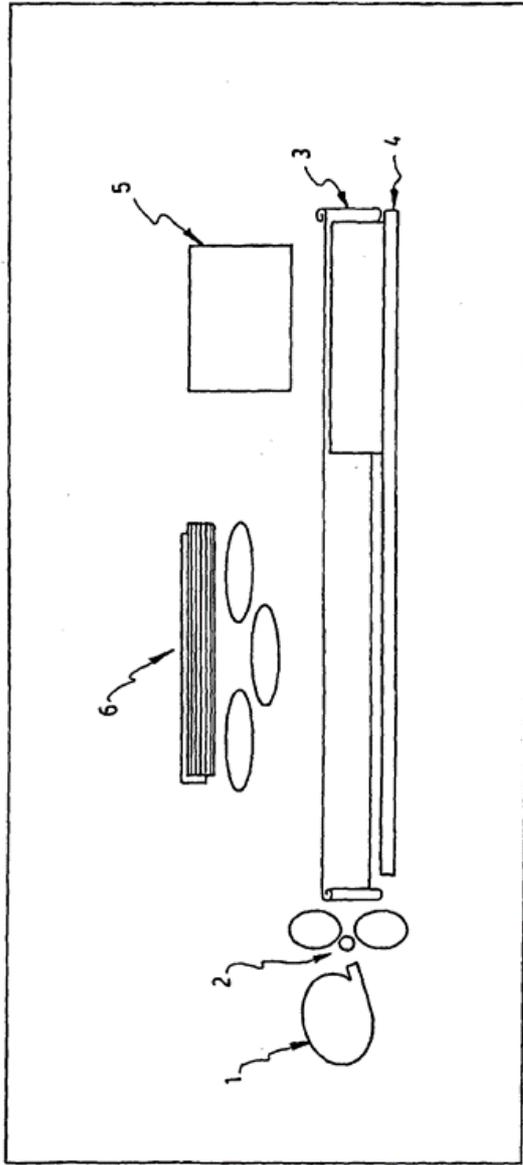
FIG. 7



RETICULACIÓN DE PSS MEDIANTE UV

- 1 PRECURSOR DE PSS
- 2 CABEZAL DE REVESTIMIENTO (DOCTOR BLADE)
- 3 PELÍCULA DE PSS
- 4 SOPORTE DE PSS
- 5 COLOR DE SECADO
- 6 LÁMPARA UV

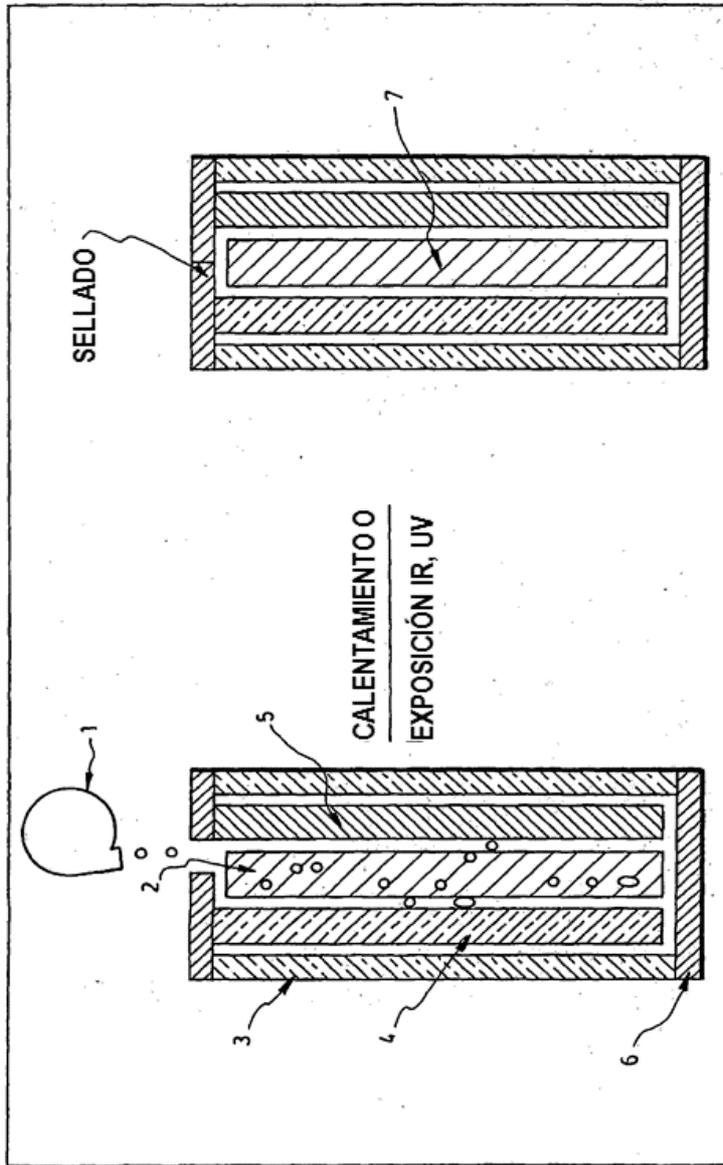
FIG. 8



RETICULACIÓN DE PSS MEDIANTE IR

- 1 PRECURSOR DE PSS
- 2 CABEZAL DE REVESTIMIENTO (DOCTOR BLADE)
- 3 PELÍCULA DE PSS
- 4 SOPORTE DE PSS
- 5 COLOR DE SECADO
- 6 LÁMPARAS IR

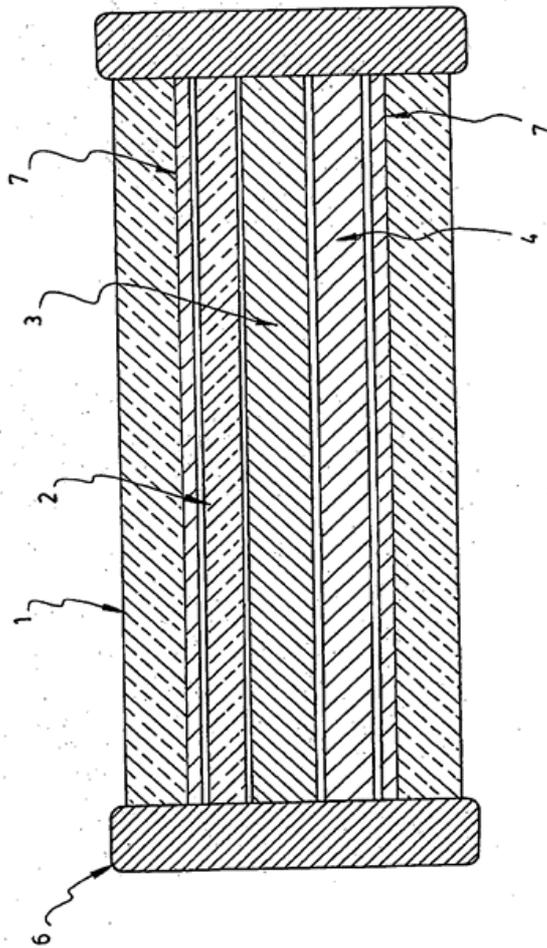
FIG. 9



PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE PSS IN SITU

- 1 PRECURSOR DE PSS
- 2 MEMBRANA DE POLÍMERO
- 3 VIDRIO CONDUCTOR
- 4 ELECTRODO TRANSPARENTE
- 5 CONTRAELECTRODO
- 6 SELLANTE (TORR SEAL)
- 7 PSS

FIG. 10



- 1 SUSTRATO DE VIDRIO O PLÁSTICO
- 2 PELÍCULA DE ÓXIDO TRANSPARENTE
- 3 PSS
- 4 CONTRAELECTRODO
- 6 SELLANTE
- 7 PELÍCULA CONDUCTORA

FIG. 11

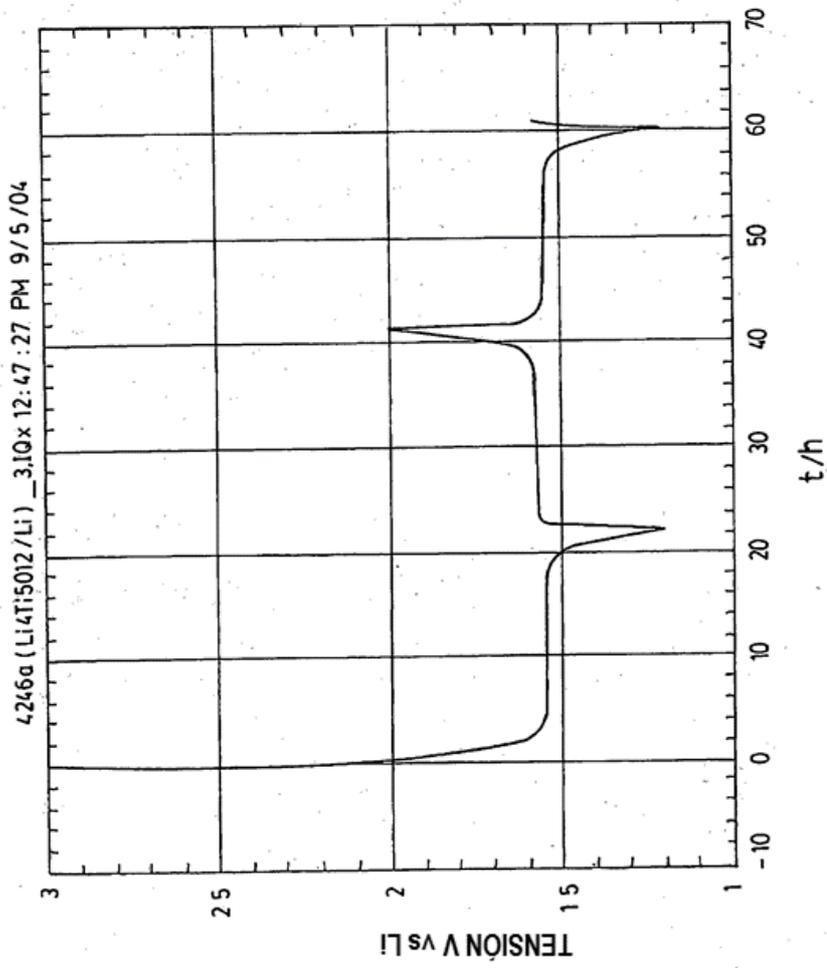


FIG. 12