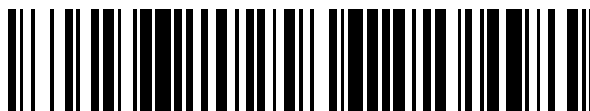


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 665**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/0566 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2011** **PCT/JP2011/067632**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012** **WO2012017999**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2011** **E 11814624 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017** **EP 2602856**

54 Título: **Solución de electrolito no acuoso y batería de electrolito no acuoso que usa la misma**

30 Prioridad:

05.08.2010 JP 2010176280

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.06.2017

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:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 620 665 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

Solución de electrolito no acuoso y batería de electrolito no acuoso que usa la misma

Campo técnico

La presente invención se refiere a una nueva solución electrolítica no acuosa, que usa un derivado de bis(sulfonato) de metileno, 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 solución electrolítica no acuosa que usa la solución electrolítica.

Antecedentes en la técnica

En los últimos años, con la proliferación de diversos dispositivos electrónicos móviles de tipo compacto tales como un terminal electrónico móvil representado por un teléfono móvil, un PC de tipo portátil o similar, la batería secundaria ha desempeñado un importante papel como fuente de energía del mismo.

Se usa ampliamente una batería secundaria de litio como fuente de energía de dispositivos electrónicos, por ejemplo, de un teléfono móvil, un PC de tipo portátil o similar, una fuente de energía para un automóvil eléctrico o un almacenamiento de energía, o similar, y está principalmente compuesta por un electrodo positivo, una solución electrolítica no acuosa y un electrodo negativo.

Como electrodo positivo que compone la batería secundaria de litio se conocen, por ejemplo LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiFePO_4 o similar. Se ha informado que, en la batería secundaria de litio que usa estos, cuando alcanza alta temperatura en un estado cargado, dado que un disolvente no acuoso en la solución electrolítica no acuosa está sujeto localmente a descomposición oxidativa parcialmente en la interfase entre un material de electrodo positivo y la solución electrolítica no acuosa, una sustancia descompuesta o un gas generado por esta descomposición inhibe una reacción electroquímica original de la batería y, como resultado, disminuye el rendimiento de la batería tal como las características de ciclo.

Además, como electrodo negativo se conocen, por ejemplo, litio metálico, un compuesto metálico que es capaz de almacenar y descargar litio (por ejemplo, una sustancia metálica elemental, un óxido, una aleación con litio o similar), un material de carbono, o similar y, particularmente, se ha usado casi siempre ampliamente una batería secundaria de litio que usa un material de carbono tal como coque, grafito artificial, grafito natural, que es capaz de almacenar y descargar litio.

Se ha informado que la batería secundaria de litio que usa un material de carbono altamente cristalizado, por ejemplo, de 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 solución electrolítica no acuosa se descompone reductivamente en una superficie del electrodo negativo en la carga, y una sustancia descompuesta o un gas generado por el mismo inhibe una reacción electroquímica original de una batería. Además, se conoce que la batería secundaria de litio que usa, por ejemplo, un metal de litio o una aleación del mismo, una sustancia metálica elemental o un óxido que usa estaño, silicio o similar, como material de electrodo negativo, tiene una alta capacidad inicial aunque, sin embargo, debido a que el material de electrodo negativo se vuelve polvo fino en el ciclo, la descomposición reductiva del disolvente no acuoso se produce a una velocidad acelerada, en comparación con un electrodo negativo hecho del material de carbono, dando como resultado una disminución en la eficacia de carga-descarga en el primer ciclo acompañado con un aumento de la capacidad irreversible inicial de la batería, y acompañando a las mismas una gran disminución en el rendimiento de la batería tal como la capacidad de la batería o las características de ciclo.

De este modo, la generación de polvo fino del material de electrodo negativo o la acumulación de una sustancia descompuesta del disolvente no acuoso inhibe el almacenamiento y las descargas de litio sin problemas al electrodo negativo y, como resultado, tiene un problema de disminución significativa en las características de la batería tales como las características de ciclo.

Como se ha descrito anteriormente, una batería secundaria de litio habitual tenía una causa de disminución del rendimiento de la batería, por inhibición de la transferencia de un ion de litio, o la formación de burbujas en la batería, mediante una sustancia o un gas descompuesto generado en la descomposición de la solución electrolítica no acuosa en el electrodo positivo o el electrodo negativo.

Por otra parte, la tendencia de multifuncionalización de los dispositivos electrónicos montados con una batería secundaria de litio ha sido progresivamente más y más, y se encuentra ahora en la tendencia de aumentar la cantidad de consumo de energía. Junto con esto, el cambio a una mayor capacidad de la batería secundaria de litio ha sido progresivamente más y más, y ha sido un problema que el volumen ocupado por la solución electrolítica no acuosa en el interior la batería se haga menor, por ejemplo, mediante la mejora del aumento de la densidad del electrodo, la disminución del volumen de espacio útil y el espacio muerto en el interior de la batería o similar, y de ese modo la descomposición de una pequeña cantidad de la solución electrolítica no acuosa influye en gran medida en la disminución del rendimiento de la batería.

Aún más, en los últimos años, como nueva fuente de energía para un automóvil eléctrico o un automóvil eléctrico híbrido, se ha realizado el desarrollo de un dispositivo de almacenamiento eléctrico, denominado capacitor de capa doble eléctrica usando un electrodo de carbón activado o similar para un electrodo, en vista de la densidad de salida; denominado capacitor híbrido (que utiliza tanto capacidad por almacenamiento y descarga de litio, como capacidad de capa doble eléctrica) combinando el principio de acumulación de electricidad de una batería secundaria de ion de litio y el capacitor de capa doble eléctrica, en vista de satisfacer tanto la densidad de energía como la densidad de salida, y en el presente se requiere la mejora de las características de ciclo o similar.

Para mejorar las características de la batería de solución electrolítica no acuosa, se ha requerido mejorar no solo las características del electrodo negativo o el electrodo positivo, sino también las características de la solución electrolítica no acuosa que desempeña el papel de transferencia del ion de litio.

En la actualidad, como solución electrolítica no acuosa de la batería secundaria de tipo solución electrolítica no acuosa se usa una solución no acuosa, donde se mezcla una sal de litio (una sal de electrolito), por ejemplo, de 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 sin protones.

La solución electrolítica no acuosa, donde se disuelve, por ejemplo, LiBF_4 , LiPF_6 o similar en un disolvente no acuoso, se conoce que es estable a alta tensión debido a que, por ejemplo, tiene una alta conductividad eléctrica, que exhibe transferencia de ion de litio, y una alta tensión de descomposición oxidativa de LiBF_4 o LiPF_6 . Por lo tanto, tal batería secundaria de tipo solución electrolítica no acuosa contribuye a sacar a relucir las características de tener alta tensión y alta densidad de energía (BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 1).

Sin embargo, la solución electrolítica no acuosa compuesta por un disolvente no acuoso disuelto con LiBF_4 o LiPF_6 como sal de litio tiene un problema de generación de fluoruro de hidrógeno (HF) causado por la descomposición de la sal de litio en un entorno de alta temperatura de 60 °C o superior, debido a la inferior estabilidad térmica de estos electrolitos. Este fluoruro de hidrógeno causa un fenómeno de descomposición, por ejemplo, de un material de carbono de un electrodo negativo en una batería o similar, por lo tanto tenía un problema de no solo disminuir la capacidad de la batería causada por la disminución de la eficacia de carga-descarga en el primer ciclo o similar, acompañado por el aumento en la capacidad irreversible inicial de una batería secundaria provista con tal solución electrolítica no acuosa, sino también de aumentar la resistencia interna de la batería en un entorno de alta temperatura, y disminuir significativamente el rendimiento de la batería tal como la vida de ciclo de carga-descarga.

Además, como disolvente orgánico sin protones para disolver la sal de litio en la solución electrolítica no acuosa se usan principalmente, por ejemplo, carbonatos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, y carbonato de dimetilo y, entre ellos, es preferible un disolvente mixto que combina un disolvente de alta constante dieléctrica, que tiene alta solubilidad del electrolito, y un disolvente de baja viscosidad. Esto es debido a que el disolvente de alta constante dieléctrica tiene alta viscosidad y un transporte de iones muy lento, y de ese modo se requiere disminuir la viscosidad del mismo para aumentar el transporte de iones y aumentar la conductividad iónica. Específicamente, se usa un disolvente mixto compuesto por un éster de carbonato cíclico, por ejemplo, de carbonato de etileno, carbonato de propileno o similar, como disolvente de alta constante dieléctrica, y un éster de carbonato de cadena lineal, por ejemplo, de carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo o similar, como disolvente de baja viscosidad, y una solución electrolítica que comprende esto proporciona una alta conductividad iónica.

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

Por ejemplo, en el electrodo negativo de grafito, el potencial para que se inserte un ion de litio está en la vecindad de 0,3 V (frente a Li^+/Li), y a este potencial, se descomponen la mayoría de los disolventes orgánicos. Por lo tanto, se genera una reacción de descomposición reductiva de la solución electrolítica que usa carbonato de etileno o similar en la vecindad de 1,0 V, en la carga inicial. Debido a que un producto descompuesto de la solución electrolítica forma un revestimiento superficial sobre el electrodo negativo de grafito, y suprime la descomposición reductiva de la solución electrolítica en o posterior al segundo ciclo, la eficacia de carga-descarga en o posterior al segundo ciclo alcanza casi un 100 %. Sin embargo, debido a la generación de capacidad irreversible causada por la formación del revestimiento superficial en la carga inicial, se han completado investigaciones y desarrollos dirigidos a disminuir la capacidad irreversible mencionada anteriormente de la batería optimizando la solución electrolítica (BIBLIOGRAFÍA DE NO PATENTE 1).

Como se ha descrito anteriormente, la batería secundaria de tipo solución electrolítica no acuosa tiene el problema de disminuir la eficacia de carga-descarga inicial acompañado por el aumento en la capacidad irreversible inicial de

la batería, así como el problema de disminuir la capacidad eléctrica o aumentar la resistencia interna, por almacenamiento a alta temperatura o carga-descarga repetida, y de ese modo se han propuesto diversos aditivos para mejorar la estabilidad o diversas características de batería de la batería secundaria de tipo solución electrolítica no acuosa.

5 Por ejemplo, en una batería secundaria que usa un electrodo negativo hecho de grafito que tiene alta cristalinidad, se han propuesto, por ejemplo, una solución electrolítica no acuosa que contiene carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno o similar (BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 2 y BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 3), una solución 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 PATENTE 4).

10 Debido a que una solución electrolítica que contiene un compuesto de carbonato cíclico que tiene un grupo insaturado tal como carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno o un compuesto de sultona tal como 1,3-propanosultona y butanosultona, forma un revestimiento estable que suprime la descomposición reductiva de la solución electrolítica en la superficie del electrodo negativo, mediante polimerización/descomposición reductora de
15 estos aditivos en la superficie del electrodo negativo, se puede evitar una reacción secundaria tal como la descomposición del disolvente, que se hubiera producido en la superficie del electrodo negativo, cubriendo la superficie del electrodo negativo con esta capa de revestimiento reactivo, dando como resultado la mejora del problema de la disminución o similar de la eficacia de carga-descarga en el primer ciclo, acompañado por el aumento de la capacidad irreversible inicial de la batería. Por lo tanto, la solución electrolítica que contiene estos aditivos proporciona cierto grado de efecto, incluso en el caso de usar cualquier electrodo negativo aunque, sin
20 embargo, en particular para un electrodo negativo hecho de grafito natural o grafito artificial altamente cristalino, el carbonato de vinileno exhibe un efecto de supresión de pelado de la capa de grafito, y por lo tanto se ha usado ampliamente como aditivo para la solución electrolítica de una batería que tiene estos como electrodo negativo.

Por otra parte, se han informado aditivos que forman un revestimiento sobre el electrodo negativo distintos del compuesto de sultona o el compuesto de carbonato cíclico que tiene un grupo insaturado mencionados
25 anteriormente. Se incluyen una solución 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 PATENTE 5, BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 6, BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 7 y BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 8); una solución 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
30 (BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 9 y BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 10); una solución electrolítica de contiene, por ejemplo, un compuesto de sulfonato que contienen flúor (BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 11 y BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 12); o similar.

Sin embargo, por ejemplo, el derivado de éster de disulfonato, el derivado de éster de sulfonato, el compuesto de sulfonato que contienen flúor o similar mencionados anteriormente no tienen suficiente capacidad de formación de
35 revestimiento en el electrodo negativo, y tienen el problema de no formar un revestimiento suficiente para suprimir la descomposición reductora de la solución electrolítica no acuosa, así como no tienen la suficiente durabilidad del revestimiento. Como resultado, la capacidad irreversible inicial aumenta, para generar un problema de disminución en la eficacia de carga-descarga en el primer ciclo. Incluso añadiendo el derivado de éster de disulfonato en exceso a la solución electrolítica no acuosa para mejorar esta cuestión, aumenta la resistencia del componente de
40 revestimiento generada en la superficie del electrodo negativo que, por el contrario, aumenta el problema de conducir a la disminución del rendimiento de la batería. Por lo tanto, la adición de estos aditivos a la solución electrolítica no fue suficiente para mejorar el equilibrio total de las características de batería y el coste de la solución electrolítica no acuosa, así como el aspecto medioambiental, etapa de producción o similar.

Además, en la preparación de la solución electrolítica no acuosa, existe el problema de que la sal de litio de la
45 solución electrolítica no acuosa reaccione con la humedad del interior del sistema y se descomponga para generar un ácido libre tal como fluoruro de hidrógeno (HF), debido a que el aumento de temperatura de la propia solución electrolítica no acuosa se debe a la generación de calor en la disolución y confección de la sal de litio anterior. En particular, en el caso de la confección de la solución electrolítica no acuosa que contiene el compuesto de sultona o el derivado de éster de disulfonato o similar mencionado anteriormente, existe el problema del aumento del ácido
50 libre en la solución electrolítica no acuosa, como resultado de la promoción de la reacción secundaria anterior por aumento de la temperatura en la confección, o la descomposición o similar del compuesto de sultona o el derivado de éster de disulfonato o el propio compuesto de sulfonato que contienen flúor, y de ese modo fue necesario prevenir el aumento de temperatura de la solución electrolítica no acuosa, y prevenir el deterioro de la solución electrolítica no acuosa.

55 En lo que respecta a una solución electrolítica que comprende un compuesto de tipo sulfonato, se ha desvelado la que usa un compuesto de tipo sulfonato con dos o más grupos sulfonato que tienen un grupo alquenilo como grupo de sustitución, por ejemplo, en la BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 13 (KR-A-10-2009-0040214). Un compuesto que se usa prácticamente por síntesis en el Ejemplo de esta BIBLIOGRAFÍA es una pluralidad de grupos sulfonato unidos mediante una cadena de hidrocarburo que tiene dos o más átomos de carbono, tal como, por ejemplo,
60 bis(alilsulfonil)etano, bis(2-butenilsulfonil)etano, 1,1,1-tris(alilsulfonilmetil)propano, tetraquis(alilsulfonil)neopentano. Sin embargo, una batería de litio preparada usando una solución electrolítica que contiene tal compuesto de tipo

sulfonato tenía un problema de que las características iniciales tales como eficacia de carga-descarga en el primer ciclo no mejoran tanto como cuando se compara con el caso de ninguna adición de aditivos.

En estas circunstancias, se ha realizado una investigación de la solución electrolítica no acuosa que satisface tanto el problema con respecto a la sal de litio mencionada anteriormente, y el problema con respecto al disolvente no acuoso, y en la actualidad la investigación se está emprendiendo en una combinación preferible que hace difícil que aparezca el efecto secundario negativo respectivo del elemento de composición de la solución electrolítica no acuosa (un disolvente no acuoso, una sal de litio, aditivos o similar), el uso de nuevos aditivos, la prescripción de usarlos o similar.

Bibliografías de la técnica anterior

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 1: JP-A-10-27625
 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 2: JP-A-8-045545
 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 3: JP-A-2001-6729
 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 4: JP-A-10-50342
 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 5: JP-A-2001-313071
 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 6: JP-A-2008-218425
 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 7: JP-A-2003-217654
 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 8: WO 2008/133112
 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 9: JP-A-2007-080620
 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 10: JP-A-2007-095380
 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 11: JP-A-2003-331920
 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 12: JP-A-2006-339020
 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE 13: KR-A-10-2009-0040214

BIBLIOGRAFÍA DE NO PATENTE

BIBLIOGRAFÍA DE NO PATENTE 1: "Litio ion battery, these 15 years and future technology", CMC publishing, 25 de diciembre de 2008, edición de primer ejemplar, página 54, líneas 1 a 8.

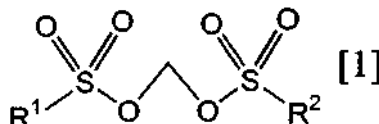
Descripción del problema técnico de la invención

La presente invención se ha propuesto en vista de las circunstancias mencionadas anteriormente, y es un objeto de la presente invención proporcionar una solución electrolítica no acuosa que comprende un derivado de bis(sulfonato) de metileno, que mejora la eficacia 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 solución electrolítica no acuosa.

Solución técnica

La presente invención incluye <1> una solución electrolítica no acuosa que comprende los siguientes apartados (1) a (3):

- (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 una sal de electrolito,
- (3) un derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la siguiente fórmula general [1];



(en donde R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo de sustitución, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquililo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 15 átomos de carbono o un grupo heterociclo, que puede tener un grupo de sustitución);

<2> un método para producir una solución electrolítica no acuosa, caracterizado por disolver una sal de litio en un disolvente no acuoso, y a continuación disolver el derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la fórmula general [1] anterior; y

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

Efecto ventajoso

Debido a que la solución electrolítica no acuosa de la presente invención permite suprimir la descomposición reductora de la solución electrolítica y tiene un buen efecto de formación de revestimiento, que reduce de ese modo la capacidad irreversible inicial, proporciona buenas eficacia de carga-descarga de la batería en el primer ciclo, características iniciales y estabilidad a alta temperatura. Por consiguiente, el uso de esta como la solución electrolítica no acuosa para una batería secundaria de litio permite proporcionar una batería de solución electrolítica no acuosa que tiene no solo buenas características de almacenamiento a alta temperatura sino que también es capaz de suprimir la generación de gas en el interior de la batería. Además, debido a que es capaz de mantener la capacidad inicial en la producción de la batería, incluso repitiendo el ciclo de carga-descarga, permite proporcionar una solución electrolítica no acuosa que tiene buenas características de ciclo.

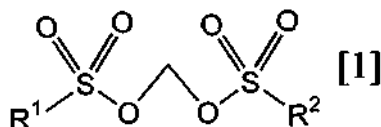
El método de producción para la solución electrolítica no acuosa de la presente invención permite proporcionar una buena solución electrolítica no acuosa, debido a que se suprime la generación de un ácido libre, y se previene el deterioro de la solución electrolítica no acuosa, manteniendo de ese modo la calidad de la misma.

Descripción de realizaciones

En primer lugar, se ofrecerá una explicación de la solución electrolítica no acuosa de la presente invención.

1. Derivado de bis(sulfonato) de metileno

El derivado de bis(sulfonato) de metileno que se usa en la presente invención es el representado por la siguiente fórmula general [1] (en lo sucesivo en la presente memoria se puede abreviar como el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención):



(en donde R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo de sustitución, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquinilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 15 átomos de carbono o un grupo heterociclo, que puede tener un grupo de sustitución).

El grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo de sustitución, representado por R^1 y R^2 , en la fórmula general [1], puede ser cualquiera de cadena lineal, ramificado o cíclico, y es preferible uno de cadena lineal o uno cíclico, entre ellos, incluye el que tiene habitualmente átomos de carbono de 1 a 6 y preferiblemente de 1 a 4, e incluye específicamente, 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, y entre ellos es más preferible un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo ciclopropilo, o similar.

Como grupo de sustitución del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo de sustitución, se incluyen, por ejemplo, un grupo acilo, un grupo alcoxi, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo ariloxi, un grupo aciloxi o similar.

Como un grupo acilo, que se incluye como grupo de sustitución del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que tiene un grupo de sustitución, se incluye el que tiene habitualmente de 2 a 6 átomos de carbono, y se incluyen específicamente, por ejemplo, un grupo acetilo, un grupo propionilo, un grupo butirilo, un grupo isobutirilo, un grupo valerilo, un grupo isovalerilo, un grupo pivaloilo o similar.

El grupo alcoxi, que se incluye como grupo de sustitución del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que tiene un grupo de sustitución, puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 4, e incluye específicamente por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo terc-butoxi o similar.

Como grupo ariloxi, que se incluye como grupo de sustitución del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que tiene un grupo de sustitución, se incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 6 a 10, y se incluyen específicamente, por ejemplo, un grupo feniloxi, un grupo naftiloxi o similar.

El grupo aciloxi, que se incluye como grupo de sustitución del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que tiene un grupo de sustitución, puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el obtenido a partir de un ácido carboxílico que tiene átomos de carbono de habitualmente 2 a 6 y preferiblemente de 2 a 3, e incluye específicamente, por ejemplo, un grupo obtenido a partir de un ácido carboxílico saturado alifático, por ejemplo, un grupo acetiloxi, un grupo propioniloxi, un grupo butiriloxi, un grupo isobutiriloxi, un grupo valeriloxi, un grupo isovaleriloxi, un grupo pivaloiloxi o similar; un grupo obtenido a partir de un ácido carboxílico insaturado alifático, por ejemplo, un grupo acriloiloxi, un grupo propioloiloxi, un grupo metacriloiloxi, un grupo crotoniloxi, un grupo isocrotoniloxi, un grupo pentenoiloxi, un grupo hexenoiloxi o similar.

Como ejemplo específico preferible del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que tiene un grupo de sustitución, se incluyen, por ejemplo, un grupo cianometilo, un grupo 2-cianoetilo, un grupo metoximetilo, un grupo 2-metoxietilo o similar.

El grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R^1 y R^2 , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye aquel en donde una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y más preferiblemente de 1 a 2, está sustituida con un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo o similar), e incluye específicamente, 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 ($-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$), un grupo perfluoropentilo, un grupo 6-fluorohexilo, un grupo perfluorohexilo, un grupo perfluoroheptilo, un grupo perfluorooctilo, 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 ($-\text{CH}_2(\text{CCl}_2)_4\text{H}$), un grupo percloropentilo, un grupo 6-clorohexilo, un grupo perclorohexilo, un grupo percloroheptilo, un grupo perclorooctilo, 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 perbromooctilo, 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-yodoheptilo, un grupo peryodoheptilo, un grupo peryodooctilo, y entre ellos, es preferible un grupo trifluorometilo.

El grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R^1 y R^2 , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y más preferiblemente de 1 a 2, e incluye específicamente, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentiloxi, un grupo isopentiloxi, un grupo sec-pentiloxi, un grupo terc-pentiloxi, un grupo neopentiloxi, un grupo n-hexiloxi, un grupo isohexiloxi, un grupo sec-hexiloxi, un grupo terc-hexiloxi, un grupo neohexiloxi, un grupo ciclopropoxi, un grupo ciclobutoxi, un grupo ciclopentiloxi, un grupo ciclohexiloxi o similar, y entre ellos, son preferibles un grupo metoxi y un grupo etoxi y similar.

El grupo alquinilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R^1 y R^2 , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 2 a 8 y preferiblemente de 2 a 4, e incluye específicamente, 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, y entre ellos, es preferible un grupo 2-propinilo.

Como grupo aralquilo representado por R^1 y R^2 , se incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 7 a 15 y preferiblemente de 7 a 10, y se incluyen específicamente, 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, y entre ellos, es preferible un grupo bencilo.

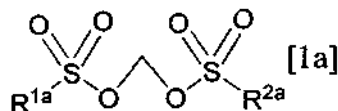
Como grupo heterociclo del grupo heterociclo, que puede tener un grupo de sustitución, representado por R^1 y R^2 está, por ejemplo, un ciclo de 5 miembros o un ciclo de 6 miembros, se incluye el que contiene de uno a tres heteroátomos, por ejemplo, átomo o átomos de nitrógeno, átomo o átomos de oxígeno, átomo o átomos de azufre y similares, y se incluyen específicamente, un grupo heterocicloalifático, por ejemplo, un grupo tienilo, un grupo pirrolilo o similar.

Como grupo de sustitución del grupo heterociclo con un grupo de sustitución, se incluyen un grupo alquilo y un grupo etilendioxi, y el grupo alquilo puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 3, e incluye específicamente, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo,

un grupo n-propilo, un grupo isopropilo o similar.

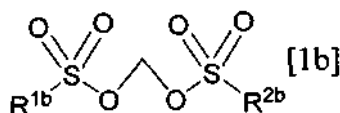
Como ejemplo específico preferible del grupo heterociclo con un grupo de sustitución, se incluyen, por ejemplo, un grupo 4-metil-2-tienilo, un grupo 3,4-etilendioxitienilo o similar.

5 Un derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención es preferiblemente el representado por la siguiente fórmula general [1a]:



10 (en donde R^{1a} y R^{2a} representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono con un grupo alcoxi que tiene 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono con un grupo ciano, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono con un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono con un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 15 átomos de carbono, un grupo heterociclo de 5 a 6 miembros que contiene un átomo de nitrógeno y/o un átomo de azufre).

Un derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención es preferiblemente el representado por la siguiente fórmula general [1b]:



20 (en donde R^{1b} y R^{2b} representan cada uno independientemente 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 alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono con un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono con un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 15 átomos de carbono o un grupo heterociclo de 5 a 6 miembros que contiene un átomo de azufre).

30 El grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono representado por R^{1a} , R^{2a} , R^{1b} y R^{2b} en la fórmula general anterior, un grupo alquilo del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono con el grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono representado por R^{1a} y R^{2a} , y un grupo alquilo del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono con el grupo ciano representado por R^{1a} y R^{2a} , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, y entre ellos, es preferible el de cadena lineal o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 6 y preferiblemente 1 a 4, y se incluye el mismo que se ilustra a modo de ejemplo del grupo alquilo del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo de sustitución, representado por R^1 y R^2 .

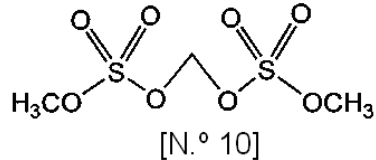
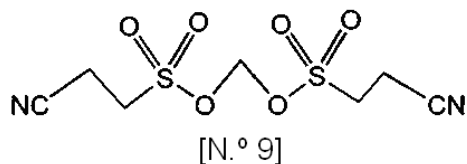
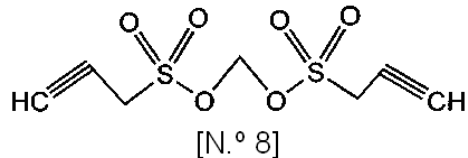
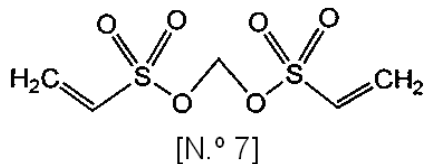
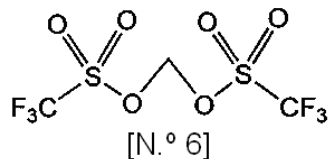
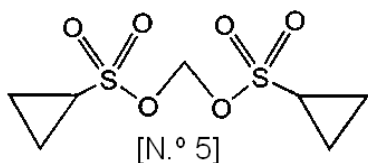
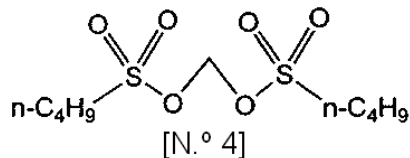
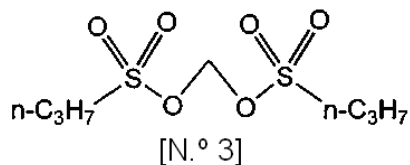
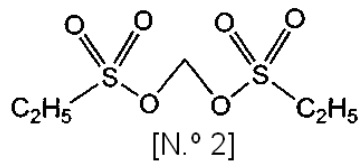
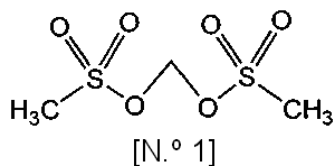
35 Un grupo alcoxi del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono con el grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 4, e incluye específicamente, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo terc-butoxi, o similar. Como ejemplo específico preferible del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono con el grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, se incluyen, por ejemplo, un grupo metoximetilo, un grupo 2-metoxietilo, o similar.

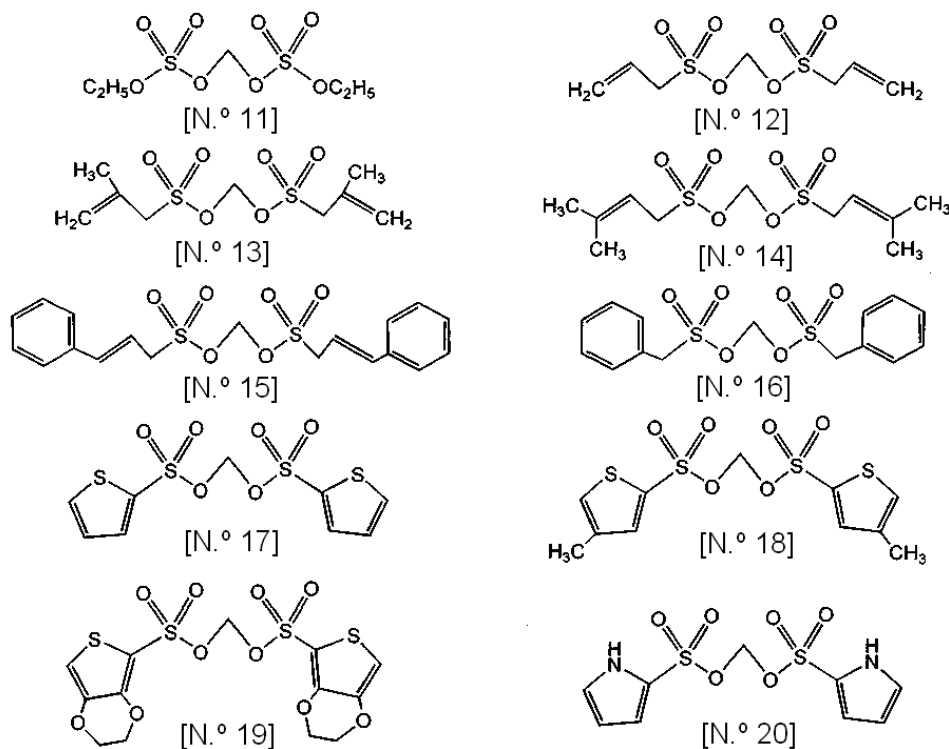
45 El grupo haloalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, representado por R^{1a} , R^{2a} , R^{1b} y R^{2b} , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye aquel en donde una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y más preferiblemente de 1 a 2, está sustituida con un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo o similar), el mismo que se muestra a modo de ejemplo como el grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R^1 y R^2 .

50 El grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, representado por R^{1a} y R^{2a} , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 6, preferiblemente 1 a 4 y más preferiblemente 1 a 2, y se incluye el mismo que se ilustra a modo de ejemplo del grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R^1 y R^2 .

- El grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R^{1a} , R^{2a} , R^{1b} y R^{2b} , un grupo alqueno del grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, con el grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, representado por R^{1a} , R^{2a} , R^{1b} y R^{2b} , y un grupo alqueno del grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, con el grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, representado por R^{1a} , R^{2a} , R^{1b} y R^{2b} , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, y entre ellos, es preferible el de cadena lineal, o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 2 a 8 y preferiblemente de 2 a 4, y se incluye el mismo que se ilustra a modo de ejemplo del grupo alqueno del grupo alqueno que tiene 2 a 8 átomos de carbono, que puede tener un grupo de sustitución, representado por R^1 y R^2 .
- Un grupo alquilo del grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, es el que tiene átomos de carbono de preferiblemente 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 2, e incluye al mismo que se muestra a modo de ejemplo del grupo alquilo del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo de sustitución, representado por R^1 y R^2 en la fórmula general [1]. Como ejemplo específico preferible del grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono con el grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, se incluyen, por ejemplo, un grupo 2-metilalilo, un grupo 3-metil-2-butenilo, o similar.
- Como grupo arilo del grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono con el grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, se incluye el que tiene átomos de carbono de 6 a 10, y se incluyen específicamente, por ejemplo, un grupo fenilo, y un grupo naftilo o similar. Como ejemplo específico preferible del grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono con un grupo arilo de 6 a 10 átomos de carbono, se incluye, por ejemplo, un grupo cinamilo (grupo 3-fenil-2-propenilo) o similar.
- El grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R^1 y R^2 , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 2 a 8 y preferiblemente 2 a 4, y se incluye el mismo que se ilustra a modo de ejemplo del grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, representado por R^1 y R^2 .
- Como grupo aralquilo que tiene de 7 a 15 átomos de carbono, representado por R^{1a} , R^{2a} , R^{1b} y R^{2b} , se incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 7 a 15 y preferiblemente de 7 a 10, y se incluye el mismo que se ilustra a modo de ejemplo del grupo aralquilo representado por R^1 y R^2 .
- Como grupo heterociclo de 5 a 6 miembros que contiene un átomo de nitrógeno y/o un átomo de azufre, representado por R^{1a} y R^{2a} , un grupo heterociclo del grupo heterociclo de 5 a 6 miembros que contiene un átomo de nitrógeno y/o un átomo de azufre, con el grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y un grupo heterociclo del grupo heterociclo de 5 a 6 miembros que contiene un átomo de nitrógeno y/o un átomo de azufre, con un grupo etilendioxo, se incluye el que contiene, por ejemplo, heteroátomos de 1 a 3 átomos o átomos de nitrógeno y/o átomo o átomos de azufre, como heteroátomos, y se incluyen específicamente un grupo heterocicloalifático, por ejemplo, un grupo tienilo, un grupo pirrolilo o similar.
- Un grupo alquilo del grupo heterociclo de 5 a 6 miembros, que contiene un átomo de nitrógeno y/o un átomo de azufre, que tiene el grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono representado por R^{1a} y R^{2a} , puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 3, e incluye específicamente, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo o similar. Como ejemplo específico preferible del grupo heterociclo de 5 a 6 miembros, que contiene un átomo de nitrógeno y/o un átomo de azufre, que tiene un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, se incluye, por ejemplo, un grupo 4-metil-2-tienilo o similar.
- Como ejemplo específico preferible del grupo heterociclo de 5 a 6 miembros, que contiene un átomo de nitrógeno y/o un átomo de azufre, con el grupo etilendioxo representado por R^{1a} y R^{2a} , se incluye, por ejemplo, un grupo 3,4-etilendioxo-tienilo o similar.
- Como grupo heterociclo de 5 a 6 miembros que contiene un átomo de azufre, representado por R^{1b} y R^{2b} , se incluye el que contiene de 1 a 3 átomos o átomos de azufre, como heteroátomos, y específicamente se incluye un grupo heterocicloalifático tal como, por ejemplo, un grupo tienilo.
- El derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención (un compuesto representado por las fórmulas generales [1], [1a] y [1b]) es preferiblemente el que tiene una estructura de simetría bilateral.
- Como ejemplo específico del derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la fórmula general [1], se incluyen, por ejemplo, bis(metanosulfonato) de metileno, bis(etanosulfonato) de metileno, bis(n-propanosulfonato) de metileno, bis(n-butanosulfonato) de metileno, bis(ciclopropanosulfonato) de metileno, bis(trifluorometanosulfonato) de metileno, bis(vinilsulfonato) de metileno, bis(2-propinilsulfonato) de metileno, bis(2-cianoetanosulfonato) de metileno, bis(metoxisulfonato) de metileno, bis(etoxisulfonato) de metileno, bis(alilsulfonato) de metileno, bis(2-metilalilsulfonato) de metileno, bis(3-metil-2-butenilsulfonato) de metileno, bis(cinamilsulfonato) de metileno, bis(bencilsulfonato) de metileno, bis(2-tienilsulfonato) de metileno, bis(4-metil-2-tienilsulfonato) de metileno, bis(3,4-etilendioxitienilsulfonato) de metileno, bis-(2-pirrolilsulfonato) de metileno o similar.

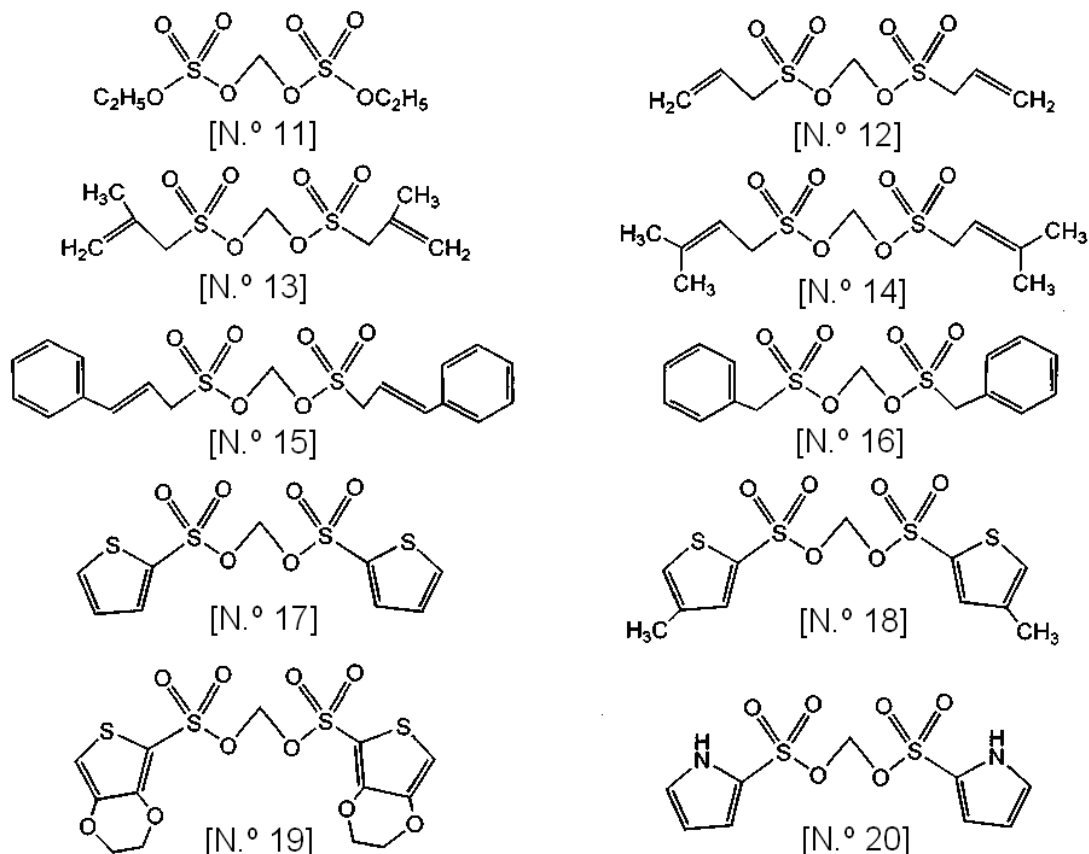
Como ejemplo específico preferible de la fórmula general [1], se incluyen, por ejemplo, los siguientes compuestos n.º 1 a 6, n.º 8 a 11, y n.º 16 a 20, o similares. Además, el derivado de bis(sulfonato) de metileno que se usa en la presente invención no estaría limitado por las siguientes ilustraciones a modo de ejemplo.





Entre estos compuestos, los compuestos n.º 1, 2, 4, y 17 son más preferibles. El derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la fórmula general [1] puede ser suficiente para usar al menos uno, y se pueden combinar dos o más tipos según sea apropiado.

- 5 En cuanto al derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención que se disuelve en la solución electrolítica no acuosa de la presente invención, en cualquier caso de uso solo o en forma de una mezcla, la concentración del mismo está en un intervalo de habitualmente un 0,01 a un 2 % en peso, y preferiblemente de un 0,05 a un 1 % en peso, con respecto a la solución electrolítica no acuosa. Por otra parte, una concentración del derivado de bis(sulfonato) de metileno inferior a un 0,01 % en peso puede producir un caso donde el efecto de mejora de las características de carga-descarga o similares, en
- 10



Entre estos compuestos, los compuestos n.º 1, 2, 4, 7, 12, 13, 15 y 17 son más preferibles. El derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la fórmula general [1] puede ser suficiente para usar al menos uno, y se pueden combinar dos o más tipos según sea apropiado.

- 5 En cuanto al derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención que se disuelve en la solución electrolítica no acuosa de la presente invención, en cualquier caso de uso solo o en forma de una mezcla, la concentración del mismo está en un intervalo de habitualmente un 0,01 a un 2 % en peso, y preferiblemente de un 0,05 a un 1 % en peso, con respecto a la solución electrolítica no acuosa. Por otra parte, una concentración del derivado de bis(sulfonato) de metileno inferior a un 0,01 % en peso puede producir un caso donde el efecto de mejora de las características de carga-descarga o similares, en particular, el efecto de mejora de las características de ciclo no sea suficiente, mientras que una concentración superior a un 2 % en peso puede producir un caso donde las características de la batería disminuyan significativamente, cuando la temperatura de la batería sea tan alta como 85°C o mayor en un estado cargado total de 4,2 V, así como también se genera formación de burbujas causada por la generación de gas en el interior de la batería a tal temperatura elevada.

15 2. Disolvente no acuoso

- Como disolvente no acuoso que se usa 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 (en lo sucesivo en la presente memoria se puede abreviar como el disolvente no acuoso pertinente para la presente invención), y entre ellos, el que contiene al menos un éster de carbonato cíclico, o el que contiene al menos un éster de carbonato de cadena lineal es preferible y, en particular, el que contiene al menos un éster de carbonato cíclico es más preferible.

Como éster de carbonato cíclico, se incluye, por ejemplo, un éster de carbonato cíclico tal como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, y entre ellos, son preferibles carbonato de etileno y carbonato de propileno, y particularmente es más preferible carbonato de etileno. Estos se pueden usar solos o por mezcla de dos o más tipos según sea apropiado.

- 25 Como éster de carbonato de cadena, se incluye, por ejemplo, un carbonato de cadena que tiene de 3 a 9 átomos de carbono, se incluyen específicamente 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 ellos, por ejemplo, son preferibles carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo o similar. Estos se pueden usar solos o por mezcla de dos o más tipos según sea apropiado.
- Como éster de ácido carboxílico cíclico, se incluye un compuesto de lactona que tiene de 3 a 9 átomos de carbono, se incluyen específicamente, por ejemplo, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, ϵ -caprolactona, o similar, y entre ellos, es preferible γ -butirolactona o γ -valerolactona. Estos se pueden usar solos o por mezcla de dos o más tipos según sea apropiado.
- El disolvente no acuoso pertinente para la presente invención se puede usar solo o se puede usar en combinación de dos o más tipos según sea apropiado, y sobre todo es más preferible el uso en combinación de dos o más tipos de los disolventes no acuosos.
- Como combinación preferible en el caso de usar el disolvente no acuoso pertinente para la presente invención en combinación de dos o más tipos, se incluyen una combinación, por ejemplo, de al menos un éster de carbonato cíclico y "Otro disolvente no acuoso".
- Como "Otro disolvente no acuoso" que se combina 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 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 se incluyen específicamente, 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 ellos, por ejemplo, son preferibles 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, se incluyen específicamente, por ejemplo, dimetoximetano, dimetoxietano, dietoximetano, dietoxietano, etoximetoximetano, etoximetoxietano, o similar, y entre ellos, es preferible dimetoxietano o dietoxietano.
- Como combinación preferible del disolvente no acuoso pertinente para la presente invención, se incluyen dos tipos 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 tipos 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 estas, la combinación de un éster de carbonato cíclico y un éster de carbonato de cadena lineal es preferible debido a que mejora las características de ciclo a baja temperatura, y una combinación de un éster de carbonato cíclico y un éster de ácido carboxílico cíclico es preferible debido a que mejora las características de descarga a baja temperatura. Entre ellas, la combinación de un éster de carbonato cíclico y un éster de carbonato de cadena lineal es más preferible.
- En cuanto a cada contenido de un éster de carbonato cíclico y un éster de carbonato de cadena lineal, que es una combinación preferible del disolvente no acuoso, el éster de carbonato cíclico: éster de carbonato de cadena lineal (proporción 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.
- En cuanto a cada contenido de un éster de carbonato cíclico y un éster de ácido carboxílico cíclico, que es una combinación preferible del disolvente no acuoso, el éster de carbonato cíclico: éster de ácido carboxílico cíclico (proporción 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, en cuanto a 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 preferible del disolvente no acuoso, el éster de carbonato cíclico: éster de carbonato de cadena lineal: éster de ácido carboxílico cíclico (proporción 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 pertinente para la presente invención puede incluir además otro disolvente no acuoso, y en ese caso, es preferible 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 disolventes no acuosos totales, sea habitualmente un 80 % en volumen o mayor. Además, el contenido del éster de carbonato cíclico en el disolvente no acuoso pertinente para la presente invención, contenido en los disolventes no acuosos totales, es habitualmente un 10 % en volumen o mayor, preferiblemente un 15 % en volumen o mayor y más preferiblemente un 20 % en volumen o mayor, como límite inferior; y habitualmente un 60 % en volumen o menor, preferiblemente un 50 % en volumen o menor y más preferiblemente un 40 % en volumen o menor, como límite superior; con respecto a los disolventes no acuosos totales.
- Por ejemplo, a continuación se muestra un ejemplo preferible de cada contenido, en el caso donde se combinan el disolvente no acuoso pertinente para la presente invención (aquí, una combinación del éster de carbonato cíclico y el éster de carbonato de cadena lineal se toma como ejemplo) y un éster de cadena lineal, como otro disolvente no acuoso. Es decir, el éster de carbonato cíclico: éster de carbonato de cadena lineal: éster de cadena lineal (proporción 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 pertinente para la presente invención, la proporción en peso del derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la fórmula general [1] pertinente para la presente invención, con respecto al éster de carbonato cíclico (proporción de derivado de bis(sulfonato) de metileno/éster de carbonato cíclico) está en un intervalo de habitualmente 0,0005 a 0,07, y preferiblemente de 0,001 a 0,05. La proporción sobre este límite superior puede promover una reacción secundaria, y de ese modo se requiere precaución.

3. Sal de electrolito (sal de litio)

- Como sal de electrolito que se usa en la solución electrolítica no acuosa de la presente invención, se usa una sal de litio (en lo sucesivo en la presente memoria, se puede abreviar como la sal de electrolito pertinente para la presente invención), y no se limita de forma especial, siempre que se pueda usar por disolución en el disolvente no acuoso pertinente 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 perhalogénico tal como LiClO_4 , LiBrO_4 , LiIO_4 , y entre ellas, el fluoruro inorgánico es preferible y, particularmente, son más preferible es LiPF_6 , LiBF_4 .

- Como sal de litio orgánica, se incluyen, una sal de ácido sulfónico orgánico tal como, por ejemplo, LiCF_3SO_3 ; una sal de litio orgánica que contienen flúor sustituida con un grupo perfluoroalquilo, tal como sal de imida de ácido perfluoroalquilo 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 metida de ácido perfluoroalquilsulfónico tal como, por ejemplo, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$; una sal de fluorofosfato sustituida con un 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 sustituido con un 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 ellas, la sal de ácido orgánico sulfónico, la sal de imida de ácido perfluoroalquilo sulfónico son preferibles, y particularmente, LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ son más preferibles.

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

- Entre las sales de electrolito pertinentes para la presente invención, como sal de electrolito particularmente preferible, 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 electrolito más preferibles incluyen LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, borato de bis[oxalato-O,O']litio. Estas sales de electrolito se pueden usar solas o se pueden usar en combinación de dos o más tipos según sea apropiado.
- Como combinación adecuada de estas sales de electrolito, 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 ellas, 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 es más preferible.

- En el caso de uso de una mezcla de LiPF_6 y al menos una seleccionada 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 las sales de electrolito, la proporción de mezcla (proporción molar) está en un intervalo de habitualmente 70:30 a 99:1, y preferiblemente de 80:20 a 98:2. El uso de sales de electrolito combinado en tal proporción proporciona un efecto de mejora adicional de diversas características de la batería. Por otra parte, el caso donde la proporción de LiPF_6 es menor de 70:30 puede disminuir

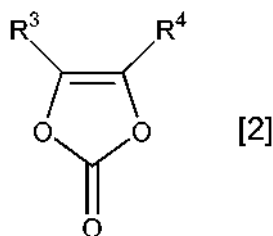
las características de ciclo a baja temperatura.

Además, en el caso de uso de una mezcla de dos o más tipos de los electrolitos, la concentración molar de las sales de litio totales de un soluto en la solución 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 ocasionar el caso donde la conductividad iónica de la solución electrolítica no acuosa se vuelva insuficiente. Por otra parte, una concentración demasiado alta de las sales de litio puede disminuir la conductividad iónica debido a un aumento en la viscosidad, así como ocasionar una deposición fácil a baja temperatura.

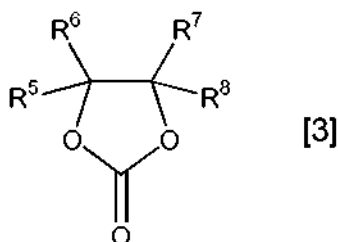
4. Agente formador de película del electrodo negativo

La solución electrolítica no acuosa de la presente invención puede contener además un agente formador de película del electrodo negativo. El agente formador de película del electrodo negativo forma un revestimiento sobre una superficie del electrodo negativo, haciendo que esté contenido en la solución electrolítica no acuosa, y de ese modo suprime, por ejemplo, una reacción secundaria tal como la descomposición del disolvente no acuoso en la solución electrolítica, y permite obtener una disminución en la capacidad reversible inicial.

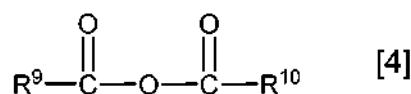
Como agente formador de película del electrodo negativo, se incluye al menos uno seleccionado del grupo compuesto, por ejemplo, por un derivado de carbonato de vinileno representado por la siguiente fórmula general [2], un éster de carbonato cíclico representado por la siguiente fórmula general [3], un compuesto representado por la siguiente fórmula general [4], un compuesto representado por la siguiente fórmula general [4'] y un compuesto representado por la siguiente fórmula general [5] (en lo sucesivo la presente memoria se puede abreviar como el agente formador de película del electrodo negativo pertinente para la presente invención). Estos se pueden usar solos o se pueden usar en combinación de dos o más tipos según sea apropiado:



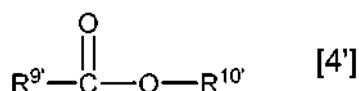
(en donde R³ y R⁴ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono);



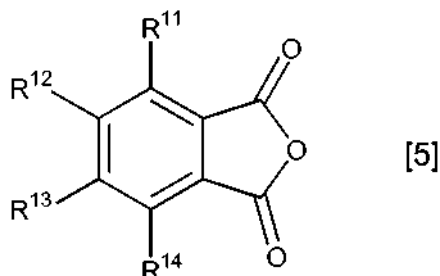
(en donde R⁵ a R⁸ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono; con la condición de que al menos uno de R⁵ a R⁸ sea el grupo haloalquilo);



(en donde 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 están unidos, pueden formar un anhídrido de ácido alifático cíclico);



5 átomos de carbono o un grupo alquenoilo 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);



10 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, 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).

15 un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, o similar.

20 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
25 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, o similar.

30 donde una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno de un grupo alquilo, que tiene átomos de carbono de
habitualmente 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, está sustituida con 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
incluyen específicamente, 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
35 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
40 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
45 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-heptadecafluorodecilo $(-\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$, un grupo
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecaclorodecilo $(-\text{CH}_2)_2(\text{CCl}_2)_7\text{CCl}_3$, un grupo

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecabromodecilo $(-(\text{CH}_2)_2(\text{CBr}_2)_7\text{CBr}_3)$, un grupo perfluorodecilo, perclorodecilo, un grupo perbromodecilo, un grupo perfluoroundecilo, un grupo percloroundecilo, un grupo perbromoundecilo, un grupo perfluorododecilo, un grupo perclorododecilo, un grupo perbromododecilo o similar.

- 5 En las fórmulas generales [3] a [5], 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 de habitualmente 2 a 12 y preferiblemente de 2 a 6, e incluye específicamente, 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 5-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.
- 10
- 15 En la fórmula general [4], un anhídrido de ácido alifático cíclico, que se forma con R^9 y R^{10} junto con un átomo de carbono, al que están unidos, puede ser aquel en donde todos los átomos de hidrógeno del anhídrido de ácido están sustituidos con un átomo de flúor, incluye un anhídrido de ácido alifático cíclico, que tiene átomos de carbono de habitualmente 3 a 8, y preferiblemente de 3 a 5, no sustituido con un átomo de flúor, un anhídrido de ácido, que tiene átomos de carbono de habitualmente 3 a 8, y preferiblemente de 3 a 5, sustituido con un átomo de flúor o similar. El
- 20 anhídrido de ácido alifático cíclico, no 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 ellos, anhídrido succínico, anhídrido glutárico son preferibles. 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 ellos, anhídrido tetrafluorosuccínico, anhídrido hexafluoroglutárico son preferibles.
- 25

Como un ejemplo específico de un derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [2], incluido como el agente formador de película del electrodo negativo, se incluyen, por ejemplo, carbonato de vinileno, carbonato de fluorovinileno, carbonato de metilvinileno, carbonato de fluorometilvinileno, carbonato de etilvinileno,

30 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 ellos, es preferible el carbonato de vinileno.

Como ejemplo específico del éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [3], se incluyen, por ejemplo, carbonato de fluoroetileno, carbonato de difluoroetileno, carbonato de fluoropropileno, carbonato de difluoropropileno, carbonato de monofluorometiletileno, carbonato de difluorometiletileno, carbonato de trifluorometiletileno, carbonato de cloroetileno, carbonato de dicloroetileno, carbonato de cloropropileno, carbonato de dicloropropileno, o similar, y entre ellos, son preferibles carbonato de fluoroetileno, carbonato de difluoroetileno.

35

Como un ejemplo específico del compuesto representado por la fórmula general [4], son preferibles 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 tetrafluoroglutacónico, anhídrido tetrafluoroitacónico, anhídrido hexafluoroglutárico; un anhídrido alifático cíclico tal como, por ejemplo, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido glutacónico, anhídrido itacónico.

40

Como ejemplo específico del compuesto representado por la fórmula general [4], son preferibles un éster de metilo de ácido carboxílico fluorado tal como, por ejemplo, fluoroacetato de metilo, pentafluoropropionato de metilo, heptafluoro-n-butirato de metilo, nonafluorovalerato de metilo; un éster de etilo de ácido carboxílico fluorado tal como, por ejemplo, fluoroacetato de etilo, pentafluoropropionato de etilo, heptafluoro-n-butirato de etilo, nonafluorovalerato de etilo.

45

Como ejemplo específico del compuesto representado por la fórmula general [5], por ejemplo, son preferibles a anhídrido ftálico, anhídrido 3-fluoro ftálico, anhídrido 4-fluoro ftálico, anhídrido tetrafluoroftálico o similar.

50

Como el agente formador de película del electrodo negativo, se puede usar al menos uno seleccionado de los compuestos representados por las fórmulas generales [2] a [5] anteriores, y se pueden usar dos o más tipos en combinación según sea apropiado. Como agente formador de película del electrodo negativo, como combinación preferible, en el caso donde se usan dos o más tipos seleccionados de las fórmulas generales [2] a [5] anteriores, se incluyen, por ejemplo, una combinación del derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [2] y el compuesto representado por la fórmula general [4] anterior; una combinación del éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [3] y el compuesto representado por la fórmula general [4]; una combinación del derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [2], el éster de carbonato cíclico representado

55

por la fórmula general [3] y el compuesto representado por la fórmula general [4]; una combinación del derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [2], el éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [3] y el compuesto representado por la fórmula general [5]; o similar.

5 Como ejemplos específicos preferibles de una combinación del derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [2], y el compuesto representado por la fórmula general [4], se incluyen, por ejemplo, una combinación de carbonato de vinileno y anhídrido trifluoroacético, una combinación de carbonato de vinileno y anhídrido hexafluoroglutarico o similar.

10 Como ejemplos específicos preferibles de una combinación del éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [3], y el compuesto representado por la fórmula general [4], se incluyen, por ejemplo, una combinación de carbonato de fluoroetileno y anhídrido tetrafluorosuccínico, una combinación de carbonato de difluoroetileno y anhídrido hexafluoroglutarico o similar.

15 Como ejemplos específicos preferibles de una combinación del derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [2], el éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [3], y el compuesto representado por la fórmula general [4], se incluyen, por ejemplo, una combinación de carbonato de vinileno, carbonato de fluoroetileno y anhídrido tetrafluorosuccínico o similar.

Como ejemplos específicos preferibles de una combinación del derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [2], el éster de carbonato cíclico 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, carbonato de fluoroetileno y anhídrido tetrafluoroftálico o similar.

20 El contenido del agente formador de película del electrodo negativo que se disuelve en la solución electrolítica no acuosa de la presente invención está, en cualquiera de los casos de uso solo o en una mezcla, en un intervalo de un 0,1 a un 15 % en peso, con respecto a la solución electrolítica no acuosa.

25 Además, en el caso de usar el derivado de carbonato de vinileno representado por la fórmula general [2] como agente formador de película del electrodo negativo, el contenido de carbonato de vinileno está en un intervalo de habitualmente un 0,1 a un 5 % en peso, y preferiblemente de un 0,1 a un 3 % en peso, con respecto a la solución electrolítica no acuosa de la presente invención.

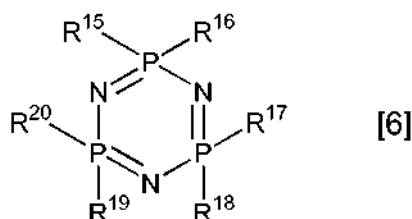
30 En el caso de usar el éster de carbonato cíclico representado por la fórmula general [3] como el agente formador de película del electrodo negativo, el contenido del éster de carbonato cíclico está en un intervalo de habitualmente un 0,1 a un 15 % en peso, y preferiblemente de un 0,5 a un 15 % en peso, con respecto a la solución electrolítica no acuosa de la presente invención.

En el caso de usar el compuesto representado por la fórmula general [4] o el compuesto representado por la fórmula general [5], el contenido del compuesto está en un intervalo de habitualmente un 0,1 a un 2 % en peso, y preferiblemente de un 0,1 a un 1 % en peso, con respecto a la solución electrolítica no acuosa de la presente invención.

35 5. Inhibidor de formación de burbujas

40 La solución electrolítica no acuosa de la presente invención puede contener además un inhibidor de formación de burbujas. El inhibidor de formación de burbujas, al estar contenido en la solución electrolítica no acuosa, permite suprimir la generación de gas en el almacenamiento a una temperatura elevada de 60 °C o mayor en un estado cargado completo, por ejemplo, de 4,2 a 4,3 V, así como permite mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura.

45 Como inhibidor de formación 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 fosfazeno cíclico representado por la siguiente fórmula general [6] (en lo sucesivo en la presente memoria, se puede abreviar como el inhibidor de formación de burbujas pertinente para la presente invención). Se puede usar solo o se pueden usar dos o más tipos en combinación, según sea apropiado.



(en donde 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 alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo haloalcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, que puede contener un átomo de halógeno).

5 Como el átomo de halógeno representado por R^{15} a R^{20} en la fórmula general [6], se incluyen, por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, o similar, y entre ellos, un átomo de flúor es preferible.

El grupo alquilo 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 de habitualmente 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, e incluye específicamente, 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 el grupo haloalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, representado por R¹⁵ a R²⁰, se incluye aquel donde una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno de un grupo alquilo, que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 4, está sustituida con 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 incluyen específicamente, 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 (-CH₂(CF₂)₄H), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octacloropentilo (-CH₂(CCl₂)₄H), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octabromopentilo (-CH₂(CBr₂)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-heptadecafluorodecilo (-CH₂)₂(CF₂)₇CF₃), un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-heptadecaclorodecilo (-CH₂)₂(CCl₂)₇CCL₃), un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-heptadecabromodecilo (-CH₂)₂(CBr₂)₇CBr₃), un grupo perfluorodecilo, un grupo perclorodecilo, un grupo perbromodecilo, o similar.

El grupo alcoxi 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 de habitualmente 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, e incluye específicamente, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentiloxi, un grupo isopentiloxi, un grupo sec-pentiloxi, un grupo terc-pentiloxi, un grupo neopentiloxi, un grupo n-hexiloxi, un grupo isohexiloxi, un grupo sec-hexiloxi, un grupo terc-hexiloxi, un grupo neoheptiloxi, un grupo n-heptiloxi, un grupo isoheptiloxi, un grupo sec-heptiloxi, un grupo terc-heptiloxi, un grupo neoheptiloxi, un grupo n-octiloxi, un grupo isooctiloxi, un grupo sec-octiloxi, un grupo terc-octiloxi, un grupo neooctiloxi, un grupo n-noniloxi, un grupo isononiloxi, un grupo sec-noniloxi, un grupo terc-noniloxi, un grupo neononiloxi, un grupo n-deciloxi, un grupo isodeciloxi, un grupo sec-deciloxi, un grupo terc-deciloxi, un grupo neodeciloxi, un grupo ciclopropoxi, un grupo ciclobutoxi, un grupo ciclopentiloxi, un grupo ciclohexiloxi, un grupo cicloheptiloxi, un grupo ciclooctiloxi, un grupo ciclononiloxi, un grupo ciclodeciloxi, o similar.

55 Como el grupo haloalcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, representado por R¹⁵ a R²⁰, se incluye aquel donde una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno de un grupo alcoxi, que tiene átomos de carbono de
60 habitualmente 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, está sustituida con 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 incluyen específicamente, por ejemplo, un grupo fluorometoxi, un grupo clorometoxi, un grupo bromometoxi, un grupo yodometoxi, un grupo trifluorometoxi, un grupo triclorometoxi, un grupo tribromometoxi, un grupo 2-fluoroetoxi, un grupo 2-cloroetoxi, un grupo 2-bromoetoxi, un grupo pentafluoroetoxi, un grupo pentacloroetoxi, un grupo
60 pentabromoetoxi, un grupo pentayodoetoxi, un grupo 3-fluoropropoxi, un grupo 3-cloropropoxi, un grupo 3-bromopropoxi, un grupo trifluoropropoxi, un grupo tricloropropoxi, un grupo tribromopropoxi, un grupo di(trifluorometil)metoxi, un grupo di(triclorometil)metoxi, un grupo di(tribromometil)metoxi, un grupo

heptafluoropropoxi, un grupo heptacloropropoxi, un grupo 4-fluorobutoxi, un grupo 4-clorobutoxi, un grupo 4-bromobutoxi, un grupo nonafluorobutoxi, un grupo nonaclorobutoxi, un grupo nonabromobutoxi, un grupo 5-fluoropentiloxi, un grupo 5-cloropentiloxi, un grupo 5-bromopentiloxi, un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentiloxi ($-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octacloropentiloxi ($-\text{CH}_2(\text{CCl}_2)_4\text{H}$), un grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octabromopentiloxi ($-\text{CH}_2(\text{CBr}_2)_4\text{H}$), un grupo perfluoropentiloxi, un grupo percloropentiloxi, un grupo perbromopentiloxi, un grupo 6-fluorohexiloxi, un grupo 6-clorohexiloxi, un grupo 6-bromohexiloxi, un grupo perfluorohexiloxi, un grupo perclorohexiloxi, un grupo perbromohexiloxi, un grupo perfluoroheptiloxi, un grupo percloroheptiloxi, un grupo perbromoheptiloxi, un grupo perfluorooctiloxi, un grupo perclorooctiloxi, un grupo perbromoociloxi, un grupo perfluorononiloxi, un grupo perclorononiloxi, un grupo perbromononiloxi, un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodeciloxi ($-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$), un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecaclorodeciloxi ($-(\text{CH}_2)_2(\text{CCl}_2)_7\text{CCl}_3$), un grupo 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecabromodeciloxi ($-(\text{CH}_2)_2(\text{CBr}_2)_7\text{CBr}_3$), un grupo perfluorodeciloxi, un grupo perclorodeciloxi, un grupo perbromodeciloxi, 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 R^{15} a R^{20} , el que tiene de 6 a 10 átomos de carbono es preferible, se incluyen, por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo naftilo o similar.

Como el grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, que contiene un átomo de halógeno, se incluye aquel en donde una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno en el grupo arilo está sustituida con 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 incluyen específicamente, 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 fosfazeno cíclico representado por la fórmula general [6], incluido como el inhibidor de formación de burbujas, se incluyen ciclofosfazenos sustituidos con alcoxi tales como, por ejemplo, hexametoxitriciclofosfazeno, hexaetoxitriciclofosfazeno, hexapropoxitriciclofosfazeno; ciclofosfazenos sustituidos con halógeno tales como, por ejemplo, hexaclorociclotrifosfazeno, hexafluorociclotrifosfazeno, hexabromociclotrifosfazeno; ciclofosfazenos sustituidos con alcoxi y halógeno tales como, por ejemplo, etoxipentafluorociclotrifosfazeno, dietoxitetrafluorociclotrifosfazeno, fenoxipentafluorociclotrifosfazeno, metoxipentafluorociclotrifosfazeno, propoxipentafluorociclotrifosfazeno, butoxipentafluorociclotrifosfazeno, y entre ellos, los ciclofosfazenos sustituidos con halógeno, los ciclofosfazenos sustituidos con alcoxi y halógeno son preferibles, y particularmente, por ejemplo, hexafluorociclotrifosfazeno, etoxipentafluorociclotrifosfazeno, fenoxipentafluorociclotrifosfazeno son más preferibles.

Entre los inhibidores de formación de burbujas pertinentes para la presente invención, γ -butirolactona, γ -valerolactona, hexafluorociclotrifosfazeno, etoxipentafluorociclotrifosfazeno, fenoxipentafluorociclotrifosfazeno son más preferibles.

Como el inhibidor de formación de burbujas, se puede usar al menos uno de γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, ϵ -caprolactona, y el derivado de fosfazeno cíclico representado por la fórmula general [6] anterior, y en el uso de dos o más tipos, como combinación preferente de los mismos, se incluyen, por ejemplo, una combinación de γ -butirolactona y hexafluorociclotrifosfazeno; una combinación de γ -butirolactona, γ -valerolactona y hexafluorociclotrifosfazeno; una combinación de γ -butirolactona, hexafluorociclotrifosfazeno y etoxipentafluorociclotrifosfazeno; una combinación de γ -butirolactona, etoxipentafluorociclotrifosfazeno y fenoxipentafluorociclotrifosfazeno; o similar, y entre ellos la combinación de γ -butirolactona y hexafluorociclotrifosfazeno; la combinación de γ -butirolactona, hexafluorociclotrifosfazeno y etoxipentafluorociclotrifosfazeno; la combinación de γ -butirolactona, etoxipentafluorociclotrifosfazeno y fenoxipentafluorociclotrifosfazeno son más preferibles.

La concentración del inhibidor de formación de burbujas que se disuelve en la solución electrolítica no acuosa de la presente invención está, en cualquier caso de uso del mismo solo o en una mezcla, en un intervalo de habitualmente un 0,1 a un 3 % en peso, y preferiblemente de un 0,2 a un 2 % en peso, con respecto a la solución electrolítica no acuosa. La concentración inferior a un 0,1 % en peso puede provocar un caso de ocasionar un problema de que el efecto de mejoría de la supresión de la generación de gas en el almacenamiento a una temperatura elevada de 60 °C mayor, por ejemplo, en un estado cargado completo de 4,2 a 4,3 V, el efecto de mejora de las características de almacenamiento alta temperatura o similar no sean suficientes y, en particular, el efecto de mejora de la supresión de generación de gas no sea suficiente.

El caso donde el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas pertinentes para la presente invención están contenidos en la solución electrolítica no acuosa de la presente invención incluye, por ejemplo, el caso donde solamente el agente formador de película del electrodo negativo está contenido solo; el caso donde solamente el inhibidor de formación de burbujas está contenido solo; y el caso donde

el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas están contenidos juntos; y entre ellos, el caso donde el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas están contenidos juntos es preferible.

6. Solución electrolítica no acuosa de la presente invención

- 5 Como combinación preferible de la solución electrolítica no acuosa de la presente invención, se incluyen, por ejemplo, las siguientes (I) a (IV).

[Solución electrolítica no acuosa (I)]

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

- 10 [Solución electrolítica no acuosa (II)]

La solución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente 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 formador de película del electrodo negativo.

[Solución electrolítica no acuosa (III)]

- 15 La solución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente 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 formación de burbujas.

[Solución electrolítica no acuosa (IV)]

- 20 La solución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente 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 formador de película del electrodo negativo y (5) el inhibidor de formación de burbujas.

- 25 La solución electrolítica no acuosa (I) de la presente invención exhibe 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 solución electrolítica no acuosa (II) de la presente invención exhibe un efecto de mejora de las 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 solución electrolítica no acuosa (III) de la presente invención exhibe 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 el almacenamiento a una temperatura elevada de 60 °C o mayor, en un estado cargado completo de 4,2 a 4,3 V y la supresión de la formación de burbujas en la batería. La solución electrolítica no acuosa (IV) de la presente invención exhibe un efecto de mejora de las características de carga-descarga o similar, en particular, una disminución de la capacidad irreversible inicial o una mejora del efecto 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 el almacenamiento a una temperatura elevada de 60 °C o mayor, en un estado cargado completo de 4,2 a 4,3 V y la supresión de la formación de burbujas en la batería.

- 35 La solución electrolítica no acuosa de la presente invención se puede añadir a los que se añaden habitualmente a una solución electrolítica según sea apropiado, siempre que no ejerza una influencia adversa en el efecto de la presente invención, dirigido a, por ejemplo, mejorar las características de sobrecarga, mejorar la humectabilidad de la solución electrolítica no acuosa o similar.

- 40 Como lo que se puede añadir a la solución electrolítica no acuosa de la presente invención, se incluye, 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-sulfobenzoico; 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 se pueden usar solos o se pueden usar por combinación de dos o más tipos según sea apropiado.

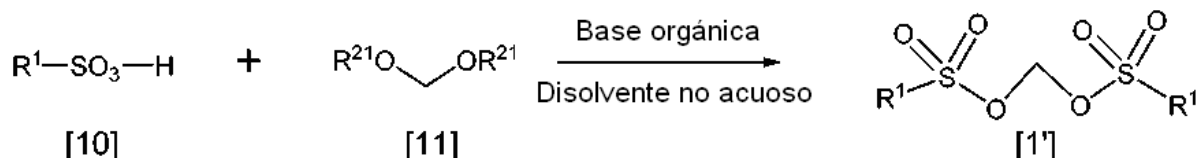
- 45 Además, con el fin de promover la impregnación en un electrodo o un separador, se puede añadir a la solución electrolítica no acuosa de la presente invención un tensioactivo tal como un éster de fosfato (por ejemplo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato del dioctilo, o similar); por ejemplo, un tensioactivo no iónico de tipo flúor que contiene un grupo fluoroalquilo (por ejemplo, Ftergent, FT-250, FT-251, FT-222F (fabricado por Neos Company Ltd.) o similar).

7. Síntesis del derivado de bis(sulfonato) de metileno

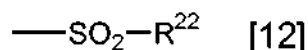
El derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la fórmula general [1] de la presente invención se puede sintetizar mediante el siguiente método aunque, sin embargo, no se debería limitar al presente método.

- 5 El derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la fórmula general [1] se puede sintetizar según un método habitual (por ejemplo, por referencia al documento de Patente WO 2008/032463 A1 o similar) según sea apropiado, y se puede producir específicamente como sigue a continuación.

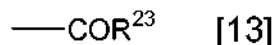
10 Como método de producción para el derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la fórmula general [1], a continuación se dará una explicación que usa un compuesto donde R^1 y R^2 son iguales que en la fórmula general [1], es decir, el derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la fórmula general [1'], a modo de un ejemplo.



{en donde dos R^{21} representan cada uno independientemente un grupo sulfonilo representado por la fórmula general [12];



- 15 (en donde R^{22} representa un átomo de halógeno, un grupo haloalquilo, un grupo alcoxi, 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 donde R^{23} representa un grupo alquilo o un grupo arilo que pueden tener un grupo de sustitución), dos R^1 son iguales que se han descrito anteriormente}.

- 20 Como átomo de halógeno representado por R^{22} en la fórmula general [12], se incluyen, por ejemplo, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, o similar.

25 Como grupo haloalquilo representado por R^{22} puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, se incluye aquel donde una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno de un grupo alquilo, que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, está sustituida con 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 incluyen específicamente, 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 ($-(CH_2(CF_2)_4H)$), 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, un grupo perfluoroundecilo, un grupo percloroundecilo, un grupo perbromoundecilo, un grupo perfluorododecilo, un grupo perclorododecilo, un grupo perbromododecilo o similar.

- 45 El grupo alcoxi representado por R^{22} puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, e

incluye específicamente, por ejemplo, el mismo que una ilustración a modo de ejemplo del grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, representado por R^{15} a R^{20} en la fórmula general [6], un grupo n-undeciloxi, un grupo isoundeciloxi, un grupo sec-undeciloxi, un grupo terc-undeciloxi, un grupo neoundeciloxi, un grupo n-dodeciloxi, un grupo isododeciloxi, un grupo sec-dodeciloxi, un grupo terc-dodeciloxi, un grupo neododeciloxi, o similar.

- 5 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 de habitualmente 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 1 a 3, e incluye específicamente, por ejemplo, el mismo que una ilustración a modo de ejemplo del grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, representado por R^3 a R^{14} en las fórmulas generales [2] a [5].

- 10 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 de habitualmente 6 a 14 y preferiblemente de 6 a 10, y se incluyen específicamente, por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo fenantrilo, un grupo antrilo, o similar.

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

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 alcoxi 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.

- 20 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 alcoxi 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.

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

- 30 Como grupo acilo incluido como un grupo de sustitución, se incluye el que se obtiene a partir de un ácido carboxílico alifático y el que se obtiene a partir de un ácido carboxílico aromático.

- 35 El grupo acilo obtenido a partir 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 de habitualmente 1 a 20 y preferiblemente de 1 a 15, e incluye específicamente, por ejemplo, un grupo acilo obtenido a partir 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 obtenido a partir de un ácido carboxílico alifático insaturado tal como, por ejemplo, un grupo acrililo, un grupo metacrililo, un grupo crotonilo, un grupo oleoilo.

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

- 45 El grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, incluido como un grupo de sustitución, puede ser cualquiera de uno de cadena lineal, ramificado o cíclico, incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6, más preferiblemente de 1 a 3, e incluye específicamente, por ejemplo, el mismo que una ilustración a modo de ejemplo del grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, representado por R^3 a R^{14} , en las fórmulas generales [2] a [5], o similar.

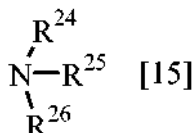
- 50 El derivado de bis(sulfonato) de metileno, como compuesto objetivo representado por la fórmula general [1'], se puede obtener, por ejemplo, por adición de un ácido sulfónico representado por la fórmula general [10], de 1 a 4 veces los moles de una base orgánica con respecto al ácido sulfónico pertinente, y de 0,2 a 0,5 veces los moles del compuesto representado por la fórmula general [11], en un disolvente adecuado, de 0 a 150 °C, y a continuación haciendo reaccionar con agitación durante 0,5 a 12 horas.

- 55 Se debería observar que el compuesto representado por la fórmula general [11] se puede hacer reaccionar con una sal, formada por el ácido sulfónico representado por la fórmula general [10] y una base orgánica, que se obtiene por

mezcla del ácido sulfónico representado por la fórmula general [10] y la base orgánica en un disolvente adecuado, con antelación, retirando el disolvente por concentración o similar, según sea necesario, a continuación depositando la sal por adición de un disolvente pobre adecuado, según sea necesario, y a continuación filtrando esto para aislar la sal.

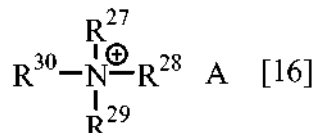
- 5 Como la base orgánica que se usa aquí, se incluye la que permite formar una sal con el ácido sulfónico representado por la fórmula general [10], y se incluyen específicamente, por ejemplo, una amina secundaria, una amina terciaria, una sal de amonio cuaternario o similar.

Como la amina secundaria y la amina terciaria, se incluye, por ejemplo, la representada por la fórmula general [15]:



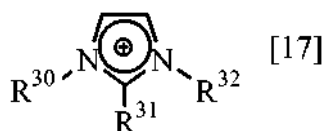
- 10 (en donde R^{24} a R^{26} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo. Además, R^{24} a R^{26} junto con un átomo de nitrógeno al que están unidos pueden formar un heterociclo, excluyendo el caso donde dos entre R^{24} a R^{26} son átomos de hidrógeno, y el caso donde la totalidad de R^{24} a R^{26} son átomos de hidrógeno).

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

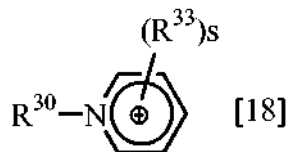


- 15 (en donde R^{27} a R^{30} representan cada uno independientemente un grupo alquilo o un grupo aralquilo; y A representa a contraión. Además, dos o tres entre R^{24} a R^{26} junto con un átomo de nitrógeno al que están unidos pueden formar un heterociclo).

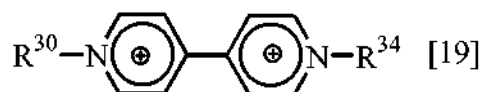
- 20 Como un ejemplo específico del caso donde, entre una parte del catión de la sal de amonio cuaternario pertinente, tres entre R^{27} a R^{30} en la fórmula general [16], junto con un átomo de nitrógeno al que están unidos forman un heterociclo, se incluye un ion imidazolio representado, por ejemplo,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



- 25 (en donde 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 el mismo que se ha indicado anteriormente), un ion piridinio representado por la fórmula general [18]:



(en donde los 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 el mismo que se ha indicado anteriormente) y un ion bipyridinio representado por la fórmula general [19]:



(en donde R^{34} representa un grupo alquilo o un grupo aralquilo; y R^{30} es el mismo que se ha indicado anteriormente. Se debería observar que en este caso, el contra anión A se vuelve dos), y entre ellos, el ion piridinio representado por la fórmula general [18] es preferible.

- 5 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 de habitualmente 1 a 12 y preferiblemente de 1 a 4, e incluye específicamente, 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
10 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,
15 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 ciclononilo, un grupo ciclodecilo, un grupo cicloundecilo, un grupo ciclododecilo, o similar, y entre ellos, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, o similar es preferible.
- 20 En la fórmula general [15], como el grupo arilo representado por R^{24} a R^{26} , se incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 6 a 14 y preferiblemente de 6 a 10, y se incluyen específicamente, por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo fenantrilo, un grupo antrilo, o similar.

En las fórmulas generales [15] y [19], como el grupo aralquilo representado por R^{22} a R^{34} , se incluye el que tiene átomos de carbono de habitualmente 7 a 15, y se incluyen específicamente, por ejemplo, un grupo bencilo, un grupo
25 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.

El heterociclo formado por R^{24} a R^{26} en la fórmula general [15] y un átomo de nitrógeno al que están unidos, y el heterociclo formado por dos o tres entre R^{27} a R^{30} en la fórmula general [16] y un átomo de nitrógeno al que están unidos, son, por ejemplo, un anillo de 5 miembros o un anillo de 6 miembros y puede incluir uno a dos heteroátomos
30 (por ejemplo, un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o similar) distinto de un átomo de nitrógeno, e incluye específicamente, por ejemplo, un anillo heteroalifático, 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 anillo heteroaromático, 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,
35 un anillo de pirrolidina, un anillo de quinolina, un anillo de indol, un anillo de isoindolina, un anillo de carbazol o similar, o similar.

El heterociclo aromático puede tener además, como 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
40 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-isobutilpiridina, 2,6-di-terc-piridina, 3-isobutylpiridina, 2-isopropilpiridina, 2-etil-6-isopropilpiridina, 2-n-propilpiridina, o similar.

Entre las bases orgánicas, es preferible una amina terciaria, y entre ellas, por ejemplo, piridina, lutidina, colidina, o similar es más preferible.

45 Como ejemplos específicos preferibles 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, dicitlopropilamina, diciclobutilamina, diciclopentilamina, diciclohexilamina, metiletilamina,
50 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 ellas son preferibles las arilaminas secundarias, y entre ellas la difenilamina es más preferible.

Como ejemplos específicos preferibles 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 ellas son preferibles las aminas cíclicas terciarias, y entre ellas son preferibles piridina, lutidina, colidina.

Como ejemplo específico preferible la parte del 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 trioctiletilamonio, un ion triheptilpentilamonio, 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 tripentilmetilamonio, 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 benciltriethylamonio, un ion benciltripropilamonio, un ion bencilo tri-n-propilamonio.

Como ejemplo específico preferible 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.

Como ejemplo específico preferible 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 ellos, por ejemplo, el ion 1-metilpiridinio o similar es preferible.

Como ejemplo específico preferible 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'-bipiridinio, o similar.

Como ejemplo específico preferible de un contraanión de la sal de amonio cuaternaria, representada por la fórmula general [16], se incluyen, un ion haluro tal como, por ejemplo, un ion cloruro, un ion bromuro, un ion clorato; un ion halógeno ácido tal como, por ejemplo, un ion yodato, un ion bromato, un ion clorato; un ion perhalógeno ácido tal como, por ejemplo, un ion peryodato, un ion perbromato, un ion perclorato; un ion haloso ácido tal como, por ejemplo, un ion clorito, un ion yodito, un ion bromito; un ion hipohaloso ácido tal como, por ejemplo, un ion hipoclorito, un ion hipoyodito, un ion hipobromito; un anión obtenido partir 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 obtenido partir 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 pivalico, 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 nonafluorovalérico, ácido nonabromoaléxico, ácido nonayodoaléxico, ácido 6,6,6-trifluorohexanoico, ácido 6,6,6-triclorohexanoico, ácido perfluorohexanoico, ácido perclorohexanoico, ácido perbromohexanoico, ácido peryodohexanoico, ácido perfluorociclohexano carboxílico; 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 obtenido partir de un 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 nonafluorobutanosulfónico, 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 se usa aquí, es preferible un disolvente no acuoso, se incluyen específicamente, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como, por ejemplo, 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, licor 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, tetrahidrofurano, dioxano; por ejemplo, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, o similar. Estos se pueden usar solos o se pueden usar en combinación de dos o más tipos según sea apropiado.

Como combinación preferible, en el caso de usar el disolvente reactivo como un 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 0,5 a 24 horas, y preferiblemente de 0,5 a 12 horas.

Además, como disolvente pobre que se usa en el caso donde se deposita una sal formada por el ácido sulfónico representado por la fórmula general [15] y una base orgánica, con antelación, se puede usar cualquier disolvente siempre que disminuya la solubilidad de la sal, es decir, deposite la sal, y se incluyen específicamente, 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, licor 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, tetrahidrofurano, dioxano; alcoholes tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol; acetonitrilo, o similar. Estos se pueden usar solos o se pueden usar en combinación de dos o más tipos, según sea apropiado. El tratamiento posterior después de la reacción se puede llevar a cabo según un método de tratamiento posterior llevado a cabo habitualmente en este campo.

8. Método para producir la solución electrolítica no acuosa de la presente invención

Es deseable que la solución electrolítica no acuosa de la presente invención se prepare por disolución de la sal de litio (una sal de electrolito) pertinente para la presente invención en el disolvente no acuoso pertinente para la presente invención, haciendo a continuación el derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la fórmula general [1] contenido preferiblemente de un 0,01 a un 1 % en peso, en la solución resultante. Es preferible usar el disolvente no acuoso que se usa en este momento y el derivado de bis(sulfonato) de metileno que se añade a la solución electrolítica no acuosa, que tiene sustancias de impureza tan bajas como sea posible por purificación, con antelación, dentro de un intervalo que no disminuya la productividad significativamente.

En el caso de usar dos o más tipos de disolventes no acuosos pertinentes para la presente invención, un ejemplo específico de un método de producción para la solución electrolítica no acuosa de la presente invención puede requerir una etapa compuesta, por ejemplo, por los siguientes apartados (A), (B) y (C), en este orden:

(A) una etapa de preparación del disolvente mixto no acuoso por combinación de dos o más tipos de los disolventes no acuosos, por ejemplo, al menos un éster de carbonato cíclico y "Otro disolvente no acuoso", y preparación del disolvente mixto no acuoso a partir de los mismos;

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

(C) una etapa para disolver el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención en la solución resultante en la etapa (B).

En el caso de contener un disolvente no acuoso, que sea sólido a 30 °C o inferior (por ejemplo, carbonato de etileno o similar), entre los dos o más tipos de los disolventes no acuosos que se mezclan en la etapa (A) anterior, es preferible contener al menos un disolvente no acuoso, que sea líquido a 30 °C o inferior. En este caso, el disolvente no acuoso, que es líquido a 30° e interior, puede ser cualquier disolvente no acuoso pertinente 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 tipos de los disolventes no acuosos que se mezclan en la etapa (A) anterior, es preferible una combinación, por ejemplo, de un éster de carbonato cíclico (que contiene al menos carbonato de etileno) y un éster de carbonato de cadena lineal (que contiene al menos uno o más tipos seleccionados de carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo).

Además, es preferible que el método de producción anterior se lleve a cabo mediante la etapa adicional compuesta por (A1), (B1) y (C1), en este orden:

(A1) una etapa de preparación de disolvente mixto no acuoso para preparar el disolvente mixto no acuoso por adición de al menos uno o más tipos seleccionados 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 un modo tal que la temperatura del líquido no exceda de 30 °C,

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

(C1) una etapa de disolución para añadir el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, en pequeñas porciones, a la solución electrolítica no acuosa, de un modo tal que esté contenido en un intervalo de un 0,01 % en masa a un 1 % en masa.

El método de producción de la presente invención puede contener además una etapa para medir la humedad y el contenido de ácido libre. En ese caso, por ejemplo, se pueden llevar a cabo las diversas mediciones siguientes, después de llevar a cabo la etapa (C) o (C1) anterior. En la medición del valor de humedad, por ejemplo, se puede usar un aparato de medición de microhumedad (valorador colorimétrico de Carl Fischer) (Nombre del producto (CA-200, fabricado por Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.)).

La medición del contenido de ácido libre se puede llevar a cabo mediante valoración por neutralización usando, por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido sódico. Específicamente, se puede llevar a cabo por operación tal como medición mediante valoración por neutralización usando una solución acuosa de hidróxido sódico, tomando una muestra de cada solución electrolítica no acuosa, en una caja seca que tiene un punto de rocío de -40 °C o inferior, sellándola y sacándola de la caja seca, y a continuación introduciéndola rápidamente en agua con hielo, y añadiendo después un indicador de azul de bromotimol, con agitación.

El método de producción para la solución electrolítica no acuosa que contiene el agente formador de película del electrodo negativo pertinente para la presente invención y/o el inhibidor de formación de burbujas pertinente para la presente invención es como sigue a continuación. Es decir, es preferible llevar a cabo una etapa compuesta por las siguientes (A2), (B2) y (C2), en este orden.

(A2) una etapa de preparación de disolvente mixto no acuoso para preparar el disolvente mixto no acuoso por adición de al menos uno o más tipos seleccionados 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 un modo tal que la temperatura del líquido no exceda de 30 °C,

(B2) una etapa de disolución de sal de litio para añadir la sal de litio a la solución mixta no acuosa, de un modo tal que la temperatura del líquido no exceda de 30 °C, en pequeñas porciones, de un modo tal que la concentración de la sal de litio total sea de 0,5 a 3 moles, con respecto a 1 l de la solución electrolítica no acuosa, donde la sal de litio se disuelve en el disolvente no acuoso,

(C2) una etapa de disolución para añadir el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, en pequeñas porciones, a la solución electrolítica no acuosa, de un modo tal que esté contenido en un intervalo de un 0,01 % en masa a un 1 % en masa, y a continuación el agente formador de película del electrodo negativo y/o el inhibidor de formación de burbujas estén contenidos en la solución electrolítica no acuosa dentro del intervalo anterior.

En la etapa (C2) anterior, en el caso de añadir tanto el agente formador de película del electrodo negativo como el inhibidor de formación de burbujas, no importa si se añade en primer lugar el agente formador de película del electrodo negativo, o se añade en primer lugar el inhibidor de formación de burbujas.

Se debería observar que, en el caso de preparar una batería que use la solución electrolítica no acuosa que contiene el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, la batería de solución electrolítica no acuosa en un estado no sellado se puede cargar previamente en una atmósfera seca, según sea necesario, para retirar el gas generado en la carga inicial del interior de la batería. De este modo, se puede proporcionar una batería de solución electrolítica no acuosa que tenga una calidad más estable y, mediante el uso de esto, se puede prevenir la disminución en las características de la batería al dejarla a alta temperatura.

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

En particular, en el caso de preparar la solución electrolítica no acuosa que contiene el derivado de bis(sulfonato) de metileno de la presente invención, la reacción secundaria anterior tiende a progresar fácilmente debido al aumento de la temperatura del líquido de la solución electrolítica no acuosa en la preparación, y por lo tanto suprimiendo el aumento de temperatura de un modo tal que la temperatura del líquido de la solución electrolítica no acuosa no exceda de 30 °C, se puede prevenir el deterioro de la solución electrolítica no acuosa, y se puede mantener de ese modo la calidad de la misma.

En la etapa (A) de mezcla del disolvente no acuoso, en la mezcla de un éster de carbonato de cadena lineal con un éster de carbonato cíclico tal como carbonato de etileno, en estado líquido, por calentamiento y fusión de un modo tal que la temperatura del líquido de la solución electrolítica no acuosa no exceda de 30 °C, es deseable que el éster de carbonato cíclico se añada en pequeñas porciones. Teniendo cuidado de que la temperatura del líquido en el interior del sistema no exceda de 30 °C, no solo se puede solucionar el problema anterior, sino que también se puede suprimir la volatilización del éster de carbonato de cadena lineal en la mezcla del disolvente mixto no acuoso, no dando como resultado ningún cambio de composición del disolvente mixto no acuoso, y de ese modo es adecuado.

En la etapa (B) de disolución de la sal de litio, como método para disolver y preparar la sal de litio en pequeñas porciones de un modo tal que la temperatura del líquido no exceda de 30 °C, es preferible, por ejemplo, añadir y

disolver en primer lugar de un 10 a un 35 % en peso del litio total en el disolvente mixto, y a continuación repetir de dos a nueve veces una operación de adición y disolución adicional de un 10 a un 35 % en peso del litio total, y finalmente añadiendo y disolviendo el litio remanente, de un modo tal que la temperatura del líquido no exceda de 30 °C.

- 5 Además, en la etapa de disolución de la sal de litio, en el caso de usar dos o más tipos de sales de litio en combinación, por ejemplo, en una combinación 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, es preferible añadir LiPF_6 que está presente en una mayor proporción, en primer lugar en pequeñas porciones, y a continuación añadir la sal de litio que está presente en una menor proporción, en pequeñas porciones, de un modo tal que la temperatura del líquido no exceda de 30 °C.

9. Batería de solución electrolítica no acuosa de la presente invención

La batería de solución electrolítica no acuosa de la presente invención se proporciona con (i) la solución electrolítica no acuosa de la presente invención, (ii) un electrodo negativo, (iii) un electrodo positivo y (iv) un separador, y entre ellas, la provista con las siguientes (i) a (iv) es preferible.

- 15 (i) la solución electrolítica no acuosa de la presente invención:
- (ii) un electrodo negativo que es capaz de almacenar y descargar litio, que comprende al menos un material activo de electrodo negativo seleccionado de los siguientes (a) a (d), como componente principal:
- (a) un material de carbono que tiene un valor de d de un plano de red cristalina (plano 002) de 0,340 nm o menor, en difracción de rayos X,
- 20 (b) un óxido de uno o más tipos de un metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al,
- (c) una aleación de uno o más tipos de metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al, y litio,
- (d) un óxido de litio-titanio;
- (iii) un electrodo positivo que comprende al menos un óxido seleccionado de los siguientes (e) a (h) o un compuesto de polianión, como componente principal de un material activo de electrodo positivo:
- 25 (e) cobaltato de litio,
- (f) un óxido complejo de litio-manganeso que tiene una estructura de espinela,
- (g) un óxido complejo de metal de transición y litio que tiene una estructura laminar, que contiene manganeso, níquel y cobalto,
- (h) una sal de fosfato de tipo olivino que contiene litio;
- 30 (iv) un separador que tiene polietileno como componente principal.

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

35 (d) un óxido de litio-titanio o similar.

- Como material de carbono que tiene un valor de d de un plano de red cristalina (plano 002) de 0,340 nm o menor, en difracción de rayos X, incluido como el material activo de electrodo negativo, se incluyen, por ejemplo, carbones descompuestos térmicamente, coques (por ejemplo, coque de brea, coque de aguja, coque de petróleo o similar), grafitos, una sustancia quemada de un compuesto de polímero orgánico (un material carbonizado obtenido por combustión, por ejemplo, de una resina de fenol, una resina de furano o similar a la temperatura adecuada), fibra de carbono, carbón activado o similar, y también puede ser un grafitizado.
- 40

- Además, el material de carbono es el que tiene un valor de d de un plano de red cristalina (plano 002) de 0,340 nm o menor, en difracción de rayos X, y entre ellos, es preferible el grafito que tiene una densidad verdadera del mismo de $1,70 \text{ g/cm}^3$ o mayor, o un material de carbono altamente cristalizado que tiene propiedades cercanas a ello. El uso de tal material de carbono permite, por ejemplo, aumentar la densidad de energía de la batería de solución 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.
- 45

Aún más, también se pueden usar conjuntamente como el material de carbono, por ejemplo, el que contiene además boro, el revestido con un metal tal como, por ejemplo, oro, platino, plata, cobre, Sn, Si, el revestido, por ejemplo, con un carbono amorfo o similar. Estos materiales de carbono se pueden usar solos o se pueden usar en combinación de dos o más tipos según sea apropiado.

- 5 Como el óxido de uno o más tipos de metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al, incluido como el material activo de electrodo negativo, se incluyen, por ejemplo, un óxido de estaño, un óxido de silicio capaz de dopar y desdopar un ion de litio o similar.

Como los uno o más tipos de metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al o la aleación de uno o más tipos de metal seleccionado de Sn, Si, Pb y Al, y litio, incluidos como el 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 preferible 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 de Patente WO 2004/100293 A1 y JP-A-2008-016424.

El metal, cuando se usa como un electrodo, puede exhibir una alta capacidad de carga, así como proporcionar una expansión y contracción de volumen relativamente pequeñas acompañadas con la carga-descarga, y es de ese modo preferible. Además, se conoce que estos metales, cuando se usan como el electrodo negativo de la batería secundaria de litio, hacen una aleación con el Li en la carga, para exhibir una alta capacidad de carga, y es de ese modo preferible, en vista de este punto también.

Aún más, también se pueden usar el material activo de electrodo negativo formado por un pilar de silicio que tiene un diámetro submicrométrico, o el material activo de electrodo negativo hecho de una fibra compuesta por silicio que se describe, por ejemplo, en los documentos de Patente WO 2004/042851 A1 y WO 2007/083155 A1.

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

30 Estos materiales activos de electrodo negativo se pueden preparar según un método de producción que se describe, por ejemplo, en los documentos de Patente JP-A-2007-018883, JP-A-2009-176752 o similar.

Como el electrodo negativo, es general una composición, que tiene el material activo de electrodo negativo anterior formado en un colector tal como papel de cobre o metal expandido. Con el fin de mejorar la propiedad adhesiva del material activo de electrodo negativo al colector se puede usar, por ejemplo, un agente de unión tal como, por ejemplo, politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), carboximetilcelulosa (CMC), terpolímero de etileno-propileno-dieno, y también se puede usar negro de humo, carbón triturado amorfo, o similar con adición como adyuvante conductor.

El electrodo negativo se puede preparar por mezcla del material activo de electrodo negativo con el agente de unión y el adyuvante conductor mencionados anteriormente, añadiendo y amasando a ello un disolvente de alto punto de ebullición tal como 1-metil-2-pirrolidona para obtener una mezcla de electrodo negativo, y a continuación revistiendo está mezcla de electrodo negativo sobre un papel de cobre o similar de un colector, secando, moldeando por compresión, y a continuación sometiendo a un tratamiento térmico a una temperatura de aproximadamente 50 °C a 250 °C, durante aproximadamente 2 a 8 horas al vacío.

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

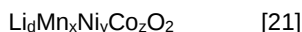
El material activo del electrodo positivo que compone el electrodo positivo se puede formar a partir de diversos materiales capaces de carga-descarga, y se incluyen, por ejemplo, el que contiene al menos uno de (e) cobaltato de litio (LiCoO_2), (f) óxido complejo de litio-manganeso que tiene una estructura de espinela, (g) óxido complejo de metal de transición y litio que tiene una estructura laminar, que contiene manganeso, níquel y cobalto, (h) sal de fosfato de tipo olivino que contiene litio.

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



(en donde 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, LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ o similar.

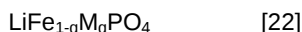
- 5 Como el (g) óxido de complejo de metal de transición y litio que tiene una estructura laminar, que contiene manganeso, níquel y cobalto, incluido como el material activo del electrodo positivo, se incluyen, por ejemplo, el óxido complejo que contiene litio representado por la fórmula general [21]:



- 10 (en donde 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, LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{1-a}\text{Ni}_a\text{O}_2$ ($0,01 < a < 1$), LiMnO_2 , $\text{Li}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$ o similar. Entre estos, con el fin de aumentar la estabilidad estructural del mismo y mejorar la seguridad a alta temperatura en una batería secundaria de litio, el que contiene manganeso es preferible, en particular, con el fin de aumentar las características de eficacia de la batería secundaria de litio, el que contiene además cobalto es más preferible, y como tal ejemplo específico preferible, se incluyen, por ejemplo,
- 15 $\text{Li}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$ o similar, que tienen una región de carga-descarga, por ejemplo, a 4,3 V o mayor.

- Además, es preferible que el óxido complejo que contiene litio contenga además una pequeña cantidad de un 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 ellos, B, Mg, Al, Sn o similar es más preferible.
- 20

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



- 25 (en donde 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 ellos, LiFePO_4 o LiMnPO_4 es preferible.

Como el material activo del electrodo positivo, puede estar contenido al menos uno seleccionado de los (e) a (h) anteriores, como componente principal, y como el otro que está contenido, 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.

- 30 En el caso de establecer una tensión de finalización de carga a una tensión de batería de 4,25 V o mayor, (g) el óxido complejo de metal de transición y litio que tiene la estructura laminar, que contiene manganeso, níquel y cobalto es más preferible, entre los materiales activos del electrodo positivo.

- El electrodo positivo se puede preparar por mezcla del material activo del electrodo positivo con un agente conductor tal como, por ejemplo, negro de acetileno, negro de humo, y un agente de unión tal como, por ejemplo, politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), carboximetilcelulosa (CMC), terpolímero de etileno-propileno-dieno, añadiendo y amasando a ello un disolvente de alto punto de ebullición tal como 1-metil-2-pirrolidona para obtener una mezcla de electrodo positivo, y a continuación revistiendo esta mezcla de electrodo positivo sobre un colector tal como una lámina delgada hecha de aluminio, titanio, o acero inoxidable, metal expandible, secando y moldeando por compresión, y a continuación por tratamiento térmico de aproximadamente 50 °C a 250 °C durante aproximadamente 2 a 8 horas al vacío.
- 35
- 40

La densidad de la parte del electrodo positivo excluyendo el colector es habitualmente 2 g/cm³ o mayor, preferiblemente 3 g/cm³ o mayor y más preferiblemente 3,4 g/cm³ o mayor, como límite inferior, y habitualmente 4 g/cm³ o menor, como límite superior, para mejorar aún más la capacidad de la batería.

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

Como resina de poliolefina que se usa para la película de poliolefina porosa, se incluyen, por ejemplo, polietileno de alta densidad que tiene una densidad superior a 0,94 g/cm³, polietileno de densidad media que tiene una densidad en el intervalo de 0,93 g/cm³ a 0,94 g/cm³, polietileno de baja densidad que tiene una densidad inferior a 0,93 g/cm³,

un polietileno lineal de baja densidad o similar. Entre ellos, en vista de mejorar la resistencia de película de la película microporosa, se usan preferiblemente el polietileno de alta densidad y el polietileno de densidad media. Estos se pueden usar solos o en forma de una mezcla.

Es preferible que estas películas se procesen para que sean microporosas, de un modo tal que los iones se transmitan fácilmente al ser empapados con una solución electrolítica. Como método para preparar estas películas microporosas, se incluyen un "método de separación de fase" donde, por ejemplo, se forma una película mientras la microfase que separa una solución de un compuesto de polímero y un disolvente, y el disolvente se retira por extracción para obtener una película microporosa; un "método de estiramiento" donde, por ejemplo, se extruye un compuesto de polímero fundido con una fuerza elevada para formar una película y a continuación se realiza un tratamiento térmico de un modo tal que se alineen los cristales en una dirección, y aún más por estiramiento para formar espacios entre los cristales para obtener una película microporosa; o similar, y el método se selecciona según sea apropiado dependiendo de la película.

Además, como el separador, también se puede usar un electrolito de polímero. Como el electrolito de polímero, por ejemplo, también se puede usar una sustancia de polímero disuelta en una sal de litio, una sustancia de polímero hinchada con la solución electrolítica o similar aunque, sin embargo, no se debería limitar a ello.

La solución electrolítica no acuosa de la presente invención se puede usar para obtener un electrolito de polímero por hinchamiento de una sustancia de polímero, así como la solución electrolítica no acuosa se puede empapar en un separador que tiene una forma de usar una película de poliolefina porosa y un electrolito de polímero conjuntamente.

Como combinaciones preferentes de la batería de solución electrolítica no acuosa de la presente invención, se incluyen, por ejemplo, las siguientes (V) a (XII):

[Batería de solución electrolítica no acuosa (V)]

(i) la solución electrolítica no acuosa: la solución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, (2) un disolvente no acuoso y (3) una sal de litio (una solución de electrolito) (corresponde a la solución electrolítica no acuosa (I) de la presente invención),

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

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

(iv) un separador: un separador hecho de polietileno microporoso.

[Batería de solución electrolítica no acuosa (VI)]

(i) la solución electrolítica no acuosa: la solución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, (2) un disolvente no acuoso, (3) una sal de litio (una solución de electrolito) y (4) un agente formador de película del electrodo negativo (corresponde a la solución electrolítica no acuosa (II) de la presente invención),

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

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

(iv) un separador: un separador hecho de polietileno microporoso.

[Batería de solución electrolítica no acuosa (VII)]

(i) la solución electrolítica no acuosa: la solución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, (2) un disolvente no acuoso, (3) una sal de litio (una solución de electrolito) y (4) un inhibidor de formación de burbujas (corresponde a la solución electrolítica no acuosa (III) de la presente invención),

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

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

(iv) un separador: un separador hecho de polietileno microporoso.

[Batería de solución electrolítica no acuosa (VIII)]

5 (i) la solución electrolítica no acuosa: la solución electrolítica no acuosa que comprende (1) el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, (2) un disolvente no acuoso, (3) una sal de litio (una solución de electrolito), (4) un agente formador de película del electrodo negativo y (5) un inhibidor de formación de burbujas (corresponde a la solución 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 de d de un plano de la red cristalina (plano 002) en difracción de rayos X de 0,340 nm o menor, y/o (c) una aleación de uno o más tipos de metales seleccionados de Sn, Si, Pb y Al, y litio, como componente principal del material activo del electrodo negativo,

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

15 (iv) un separador: un separador hecho de polietileno microporoso.

[Batería de solución electrolítica no acuosa (IX)]

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

(ii) un electrodo negativo: un electrodo negativo que contiene (a) un material de carbono que tiene un valor de d de un plano de la 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 del material activo del electrodo negativo,

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

(iv) un separador: un separador hecho de polietileno microporoso.

[Batería de solución electrolítica no acuosa (X)]

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

35 (ii) un electrodo negativo: un electrodo negativo que contiene (a) un material de carbono que tiene un valor de d de un plano de la 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 del material activo del electrodo negativo,

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

(iv) un separador: un separador hecho de polietileno microporoso.

[Batería de solución electrolítica no acuosa (XI)]

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

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

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

(iv) un separador: un separador hecho de polietileno microporoso.

[Batería de solución electrolítica no acuosa (XII)]

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

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

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

(iv) un separador: un separador de dos capas hecho de polietileno microporoso/polipropileno microporoso.

La forma de la batería secundaria que usa la solución electrolítica no acuosa de la presente invención no se limita de forma especial, y puede tomar varias formas tales como de tipo cilindro, de tipo cuadrado, de tipo laminado de aluminio, de tipo moneda, de tipo botón.

En la preparación de una batería de solución electrolítica no acuosa que usa la solución electrolítica no acuosa de la presente invención, como material de envasado exterior de la batería, se usan un material de metal, o una película de cuerpo laminado de metal-resina (una lámina laminada de aluminio tal como papel de aluminio o similar que tiene un revestimiento de resina en ambas superficies). Como el material de metal, se incluyen, por ejemplo, una placa de acero galvanizada con níquel, una placa de acero inoxidable, una placa de acero inoxidable galvanizada con níquel, aluminio o una aleación del mismo, níquel, titanio, o similar. La forma tal como una forma de tipo cilindro circular, de tipo cilindro cuadrado, de tipo caja delgada se puede determinar según sea apropiado dependiendo de las aplicaciones de la batería. Teniendo en cuenta la productividad y las propiedades de sellado, es preferible que se use en una forma de un metal que se pueda fabricar para estas formas.

Como método de sellado del envase exterior de metal, se puede adoptar cualquier método usado habitualmente en este campo, y se incluyen, por ejemplo, una soldadura por láser, calafateo, una soldadura eléctrica o similar.

Además, este envase exterior de metal también se puede instalar con una estructura de transporte que tiene la función de extracción de gases en un aumento de la presión interna, un mecanismo de interrupción de corriente de una terminal de electrodo, y un elemento de PTC (coeficiente de temperatura positivo) que tiene un mecanismo de interrupción de corriente en un aumento de temperatura.

Como método para preparar el envase exterior usando una película laminada de metal-resina, se puede adoptar cualquier método usado habitualmente en este campo y se incluyen un método, por ejemplo, de laminación por vía húmeda, revestimiento por extrusión, laminación por coextrusión, laminación en seco o similar.

En el caso de envasar un cuerpo laminado de elemento de batería dispuesto con una terminal de electrodo en el envase exterior, usando la película laminada de metal-resina, se puede adoptar cualquier procedimiento de envasado siempre que se consiga el sellado final usando el envase exterior aunque, sin embargo, es preferible un método tal que la terminal de electrodo en un estado de tipo cilindro o de tipo bolsa, con antelación, tenga una parte saliente de la izquierda de la terminal del electrodo, y cargue el cuerpo de laminado de elemento de batería en el envase exterior, y a continuación selle una parte de abertura del envase exterior, de un modo tal que sobresalga la terminal del electrodo. Como método para sellar, se incluye un método para sellar térmicamente capas de resina termoplástica que se oponen en el lado más interior, mediante sellado por impulso, sellado térmico, sellado de alta frecuencia o similar aunque, sin embargo, no se debería limitar especialmente a ello.

Además, cubrir el extremo del envase exterior con un material aislante en la parte saliente de la terminal del electrodo del envase exterior, o instalar una región de fractura en una parte de la capa de metal que compone el envase exterior que permita prevenir el cortocircuito través de la capa de metal, en el caso de que se doble la terminal del electrodo, es de ese modo eficaz para mejorar la seguridad y fiabilidad de la batería.

A continuación se dará brevemente una explicación del efecto obtenido mediante un aspecto habitual de la presente invención descrito en la presente descripción, que sigue a continuación. Es decir, según la presente invención, mediante el uso de la solución electrolítica no acuosa que contiene un nuevo derivado de bis(sulfonato) de metileno no mostrado en absoluto en ningún sistema convencional, en un intervalo de cantidad de adición predeterminado de la presente invención, la solución electrolítica no acuosa tiene estabilidad a alta temperatura o un buen efecto formador de revestimiento, y por lo tanto no solo la eficacia de carga-descarga en el primer ciclo, las características iniciales a las características de almacenamiento a alta temperatura se hacen buenas sino que también se puede proporcionar una batería de solución 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 con la repetición

de un ciclo de carga-descarga, y de ese modo se puede proporcionar una batería de solución electrolítica no acuosa que tiene buenas características de ciclo.

Además, el método de producción de la solución electrolítica no acuosa de la presente invención permite suprimir la generación de ácido libre y prevenir el deterioro de la solución electrolítica no acuosa, y consigue de ese modo proporcionar una buena solución electrolítica no acuosa manteniendo la calidad de la misma.

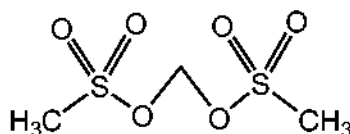
Ejemplos

A continuación se dará una explicación con mayor detalle de la presente invención, por referencia a los Ejemplos Sintéticos, los Ejemplos Experimentales, los Ejemplos Experimentales Comparativos, los Ejemplos Comparativos y los Ejemplos que se muestran a continuación aunque, sin embargo, la presente invención no se debería limitar a estos Ejemplos.

Ejemplo Sintético (derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención y un compuesto comparativo)

[Derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención]

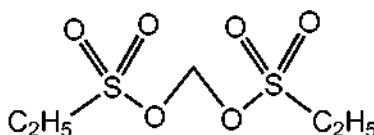
Ejemplo Sintético 1. Síntesis del compuesto n.º 1 [bis(metanosulfonato) de metileno]



En carbonato de dimetilo (10 ml), se hicieron reaccionar bis(clorosulfato) de metileno ($\text{ClSO}_2\text{OCH}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$) (1,5 g, 6,1 mmol), y una sal de piridinio de ácido metanosulfónico (2,1 g, 12,0 mmol) sintetizada según un método que se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4649209 con agitación a 55 °C durante 3 horas. Después de la finalización de la reacción, se retiró por filtración una sal de clorosulfonato de piridinio depositada y se concentró a presión reducida para obtener un sólido delgado de color pardo oscuro. Mediante purificación usando recristalización después de tratamiento de adsorción con carbón activado, se obtuvo bis(metanosulfonato) de metileno con un rendimiento de un 48 % (0,6 g, 2,9 mmol), como sustancia objetivo. El resultado de la medición con RMN ^1H se muestra a continuación.

RMN ^1H (CD_3CN); δ = 5,80 (s, 2H), 3,19 (s, 6H).

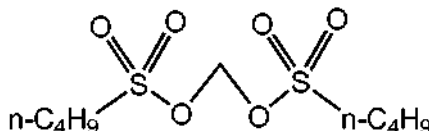
Ejemplo Sintético 2. Síntesis del compuesto n.º 2 [bis(etanosulfonato) de metileno]



Se obtuvo bis(etanosulfonato) de metileno con un rendimiento de un 41 % (0,6 g, 2,5 mmol) por tratamiento de una forma similar que en el Ejemplo Sintético 1, excepto en que se usó una sal de etanosulfonato de piridinio (2,3 g, 12,0 mmol) en lugar de una sal de metanosulfonato de piridinio (2,1 g, 12,0 mmol) en el Ejemplo Sintético 1. El resultado de la medición con RMN ^1H se muestra a continuación.

RMN ^1H (CDCl_3); δ = 5,82 (s, 2H), 3,31-3,26 (c, 4H), 1,50-1,46 (t, 6H).

Ejemplo Sintético 3. Síntesis del compuesto n.º 4 [bis(n-butanossulfonato) de metileno]

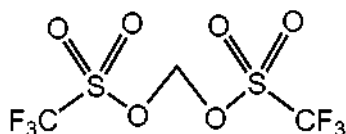


Se obtuvo bis(n-butanossulfonato) de metileno con un rendimiento de un 55 % (1,0 g, 3,3 mmol) por tratamiento de una forma similar que en el Ejemplo Sintético 1, excepto en que se usó una sal de n-butanossulfonato de piridinio (2,6 g, 12,0 mmol) en lugar de una sal de metanosulfonato de piridinio (2,1 g, 12,0 mmol) en el Ejemplo Sintético 1.

El resultado de la medición con RMN ^1H se muestra a continuación.

RMN ^1H (DMSO); δ = 5,86 (s, 2H), 3,44-3,49 (m, 4H), 1,68-1,73 (m, 4H), 1,37-1,44 (m, 4H), 0,87-0,92 (t, 6H).

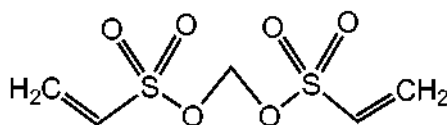
Ejemplo Sintético 4. Síntesis del compuesto n.º 6 [bis(trifluorometanosulfonato) de metileno]



- 5 En n-hexano (10 ml), se hicieron reaccionar diyodometano (1,0 g, 3,7 mmol), y trifluorometanosulfonato de plata (2,0 g, 7,8 mmol) a reflujo con calentamiento durante 4 horas. Después de la finalización de la reacción, se retiró por filtración un yoduro de plata depositado y se concentró a presión reducida para obtener un sólido delgado de color pardo. Por filtración de carbón activado después de tratamiento de adsorción con carbón activado, se obtuvo bis(trifluorobencenosulfonato) de metileno con un rendimiento de un 76 % (0,9 g, 2,9 mmol), como sustancia
- 10 objetivo. El resultado de la medición con RMN ^1H se muestra a continuación.

RMN ^1H (CDCl_3); δ = 6,06 (s, 2H).

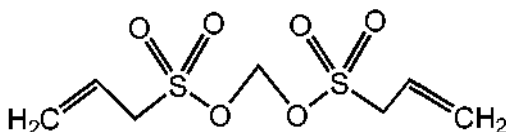
Ejemplo Sintético 5. Síntesis del compuesto n.º 7 [bis(vinilsulfonato) de metileno]



- 15 Se obtuvo bis(vinilsulfonato) de metileno con un rendimiento de un 61 % (0,8 g, 3,7 mmol) por tratamiento de una forma similar que en el Ejemplo Sintético 1, excepto en que se usó una sal de vinilsulfonato de piridinio (2,2 g, 12,0 mmol) en lugar de una sal de metanosulfonato de piridinio (2,1 g, 12,0 mmol) en el Ejemplo Sintético 1. El resultado de la medición con RMN ^1H se muestra a continuación.

RMN ^1H (CD_3CN); δ = 6,77-6,72 (c, 2H), 6,47-6,43 (d, 2H), 6,29-6,27 (d, 2H), 5,73 (s, 2H).

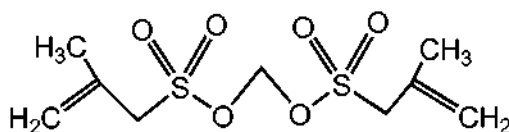
Ejemplo Sintético 6. Síntesis del compuesto n.º 12 [bis(alilsulfonato) de metileno]



- 20 Se obtuvo bis(alilsulfonato) de metileno con un rendimiento de un 43 % (0,7 g, 2,6 mmol) por tratamiento de una forma similar que en el Ejemplo Sintético 1, excepto en que se usó una sal de alilsulfonato de piridinio (2,4 g, 12,0 mmol) en lugar de una sal de metanosulfonato de piridinio (2,1 g, 12,0 mmol) en el Ejemplo Sintético 1. El resultado de la medición con RMN ^1H se muestra a continuación.

- 25 RMN ^1H (CD_3CN); δ = 5,93-5,82 (m, 2H), 5,76 (s, 2H), 5,55-5,49 (m, 4H), 4,06-4,04 (d, 4H).

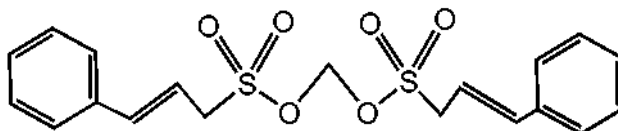
Ejemplo Sintético 7. Síntesis del compuesto n.º 13 [bis(2-metilalilsulfonato) de metileno]



- 30 Se obtuvo bis(2-metilalilsulfonato) de metileno con un rendimiento de un 35 % (0,6 g, 2,1 mmol) por tratamiento de una forma similar que en el Ejemplo Sintético 1, excepto en que se usó una sal de 2-metilalilsulfonato de piridinio (2,6 g, 12,0 mmol) en lugar de una sal de metanosulfonato de piridinio (2,1 g, 12,0 mmol) en el Ejemplo Sintético 1. El resultado de la medición con RMN ^1H se muestra a continuación.

RMN ^1H (CD_3CN); δ = 5,78 (s, 2H), 5,26-5,20 (d, 4H), 4,04 (s, 4H), 1,93 (s, 6H).

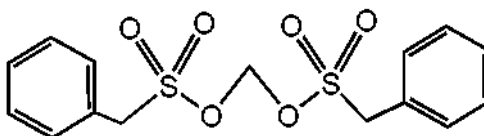
Ejemplo Sintético 8. Síntesis del compuesto n.º 15 [bis(cinamilsulfonato) de metileno]



- 5 Se obtuvo bis(cinamilsulfonato) de metileno con un rendimiento de un 40 % (1,0 g, 2,4 mmol) por tratamiento de una forma similar que en el Ejemplo Sintético 1, excepto en que se usó una sal de cinamilsulfonato de piridinio (3,3 g, 12,0 mmol) en lugar de una sal de metanosulfonato de piridinio (2,1 g, 12,0 mmol) en el Ejemplo Sintético 1. El resultado de la medición con RMN ^1H se muestra a continuación.

RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$); δ = 7,48 (d, 4H), 7,38-7,30 (m, 6H), 6,83 (d, 2H), 6,29-6,22 (m, 2H), 5,95 (s, 2H), 4,47 (d, 4H).

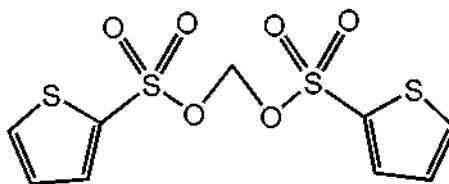
Ejemplo Sintético 9. Síntesis del compuesto n.º 16 [bis(bencilsulfonato) de metileno]



- 10 Se obtuvo bis(bencilsulfonato) de metileno con un rendimiento de un 31 % (0,7 g, 1,9 mmol) por tratamiento de una forma similar que en el Ejemplo Sintético 1, excepto en que se usó una sal de bencilsulfonato de piridinio (3,0 g, 12,0 mmol) en lugar de una sal de metanosulfonato de piridinio (2,1 g, 12,0 mmol) en el Ejemplo Sintético 1. El resultado de la medición con RMN ^1H se muestra a continuación.

- 15 RMN ^1H (CD_3CN); δ = 7,43 (s, 10H), 5,58 (s, 2H), 4,56 (s, 4H).

Ejemplo Sintético 10. Síntesis del compuesto n.º 17 [bis(2-tienilsulfonato) de metileno]



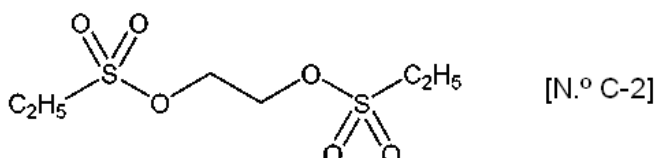
- 20 Se obtuvo bis(2-tienilsulfonato) de metileno con un rendimiento de un 52 % (0,7 g, 2,0 mmol) por tratamiento de una forma similar que en el Ejemplo Sintético 4, excepto en que se usó 2-tienilsulfonato de plata (2,1 g, 7,8 mmol) en lugar de trifluorosulfonato de plata (2,0 g, 7,8 mmol) en el Ejemplo Sintético 4. El resultado de la medición con RMN ^1H se muestra a continuación.

RMN ^1H (DMSO); δ = 8,19-8,21 (m, 2H), 7,81-7,83 (m, 2H), 7,27-7,30 (m, 2H), 6,00 (s, 2H).

[Compuestos Comparativos]

- 25 Como Compuestos Comparativos del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, se muestran los siguientes derivados de éster de disulfonato.

Compuesto Comparativo n.º C-2 [bis(etanosulfonato) de etileno]

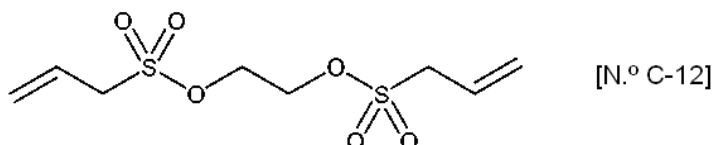


Se sintetizó el Compuesto Comparativo n.º C-2 como sigue a continuación.

- 5 En acetonitrilo (190 ml), se hicieron reaccionar cloruro de etanosulfonilo (25,7 g, 200 mmol), etilenglicol (6,2 g, 100 mmol) y trietilamina (20,2 g, 200 mmol) con agitación a 25 °C durante 2 horas. Después de la finalización de la reacción, la solución se diluyó con acetato de etilo y la separación se lavó con agua. La fase de acetato de etilo se sometió a tratamiento de adsorción con carbón activado, y a continuación el carbón activado se retiró por filtración y se concentró a presión reducida para obtener bis(etanosulfonato) de etileno con un rendimiento de un 18 % (4,5 g, 18 mmol), como sustancia objetivo. El resultado de la medición con RMN ¹H se muestra a continuación.

RMN ¹H (CDCl₃); δ = 4,46 (s, 4H), 3,24-3,16 (c, 4H), 1,48-1,43 (t, 6H).

Compuesto Comparativo n.º C-12 [bis(alilsulfonato) de etileno]

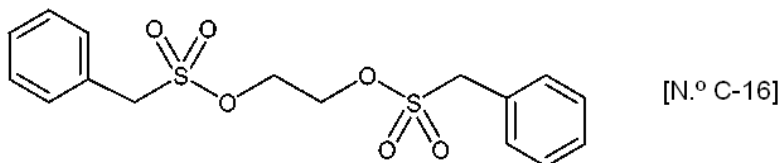


- 10 Se sintetizó el Compuesto Comparativo n.º C-12 como sigue a continuación.

Se obtuvo bis(alilsulfonato) de etileno con un rendimiento de un 48 % (13,0 g, 48 mmol) por tratamiento de una forma similar que en el Compuesto Comparativo n.º C-2, excepto en que se usó cloruro de alilsulfonilo (18,1 g, 200 mmol) en lugar de cloruro de etanosulfonilo (25,7 g, 200 mmol) en la síntesis del Compuesto Comparativo n.º C-2. El resultado de la medición con RMN ¹H se muestra a continuación.

- 15 RMN ¹H (CDCl₃); δ = 5,95-5,85 (m, 2H), 5,53-5,47 (m, 4H), 4,47-4,43 (t, 4H), 3,92-3,90 (d, 4H).

Compuesto Comparativo n.º C-16 [bis(bencilsulfonato) de etileno]



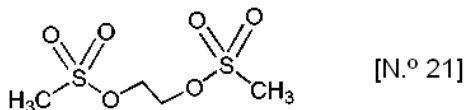
Se sintetizó el Compuesto Comparativo n.º C-16 como sigue a continuación.

- 20 Se obtuvo bis(bencilsulfonato) de etileno con un rendimiento de un 51 % (19,0 g, 51 mmol) por tratamiento de una forma similar que en el Compuesto Comparativo n.º C-2, excepto en que se usó cloruro de bencilsulfonilo (38,0 g, 200 mmol) en lugar de cloruro de etanosulfonilo (25,7 g, 200 mmol) en la síntesis del Compuesto Comparativo n.º C-2. El resultado de la medición con RMN ¹H se muestra a continuación.

RMN ¹H (DMSO-d₆); δ = 7,43-7,36 (m, 10H), 4,75-4,70 (t, 2H), 4,46 (s, 4H).

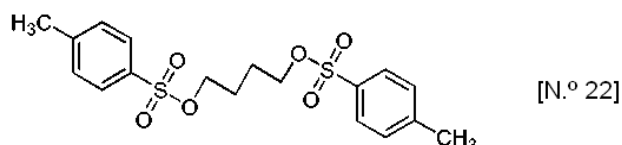
Compuesto Comparativo n.º 21: dimetanosulfonato de etilenglicol

- 25 El Compuesto Comparativo n.º 21 se sintetizó según un método habitual (por ejemplo, J Reprod Fertil. 1988 Sep; 84(1): 63-9 o similar).



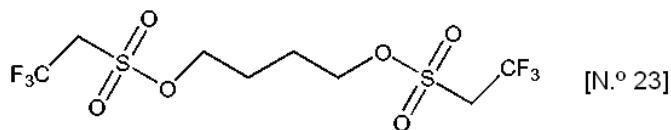
Compuesto Comparativo n.º 22: di-p-toluenosulfonato de 1,4-butanodiol

Como Compuesto Comparativo n.º 22, se usó un producto comercial (fabricado por Shinsei Chemical Co., Ltd.).



Compuesto Comparativo n.º 23: bis(2,2,2-trifluoroetanosulfonato) de 1,4-butanodiol

Como Compuesto Comparativo n.º 23, se usó un producto comercial (fabricado por Chemos GmbH, Alemania).



Ejemplos Experimentales 1 a 3 y Ejemplos Experimentales Comparativos 1 a 4

5 [Preparación de la solución electrolítica no acuosa]

i) Preparación de una solución electrolítica estándar 1

En primer lugar, en una caja seca que tenía un punto de rocío de -50 °C o inferior, se preparó un disolvente mixto de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) (en una proporción en volumen de 3:7), calentados y disueltos con antelación, y a continuación se añadió LiPF₆, como sal de litio, de un modo tal que se obtuviera una concentración de la misma de 1 mol/l, para preparar la solución electrolítica estándar 1.

Se debería observar que en esta preparación, la solución electrolítica estándar 1 se preparó mediante una operación de refrigeración de un modo tal que la temperatura del líquido no excediera de 30 °C, y añadiendo y disolviendo en primer lugar un 30 % en peso del LiPF₆ total en el disolvente mixto, mezclado con antelación, y a continuación repitiendo dos veces una operación de adición y disolución de un 30 % en peso del LiPF₆ total, y finalmente añadiendo y disolviendo el 10 % en peso restante de LiPF₆. La temperatura máxima del líquido en (A) la etapa de mezcla del disolvente no acuoso y (B) la etapa de disolución de la sal de litio, en la preparación de la solución electrolítica estándar 1, fue de 20 °C y 26 °C, respectivamente.

ii) Preparación de la solución electrolítica no acuosa 1

A continuación, por adición del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, que se describe en la siguiente Tabla 1, en una cantidad predeterminada que se describe en la siguiente Tabla 1, en la solución electrolítica estándar 1 obtenida en i), se prepararon las soluciones electrolíticas no acuosas a-1 a a-3.

Además, una solución electrolítica no acuosa b-1 a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención (blanco: solución electrolítica estándar 1), y las soluciones electrolíticas no acuosas b-2 a b-4 a las que se añadieron los Compuestos Comparativos n.º C-12, C-16 o C-2, en una cantidad predeterminada que se describe en la siguiente Tabla 1, en la solución electrolítica estándar 1, se adoptaron como Ejemplos Comparativos. Aún más, el valor de humedad y el valor de ácido libre después de la preparación de las diversas soluciones electrolíticas no acuosas se muestran conjuntamente en la Tabla 1. Se debería observar que el valor de humedad de la solución electrolítica no acuosa después de la preparación se midió usando un aparato de medición de microhumedad (aparato de valoración colorimétrica de Carl Fisher, CA-200, fabricado por Mitsubishi Chemical Analytec Co., Ltd.).

La medición del ácido libre se llevó a cabo tomando una muestra de 20 g de cada solución electrolítica no acuosa, en una caja seca que tenía un punto de rocío de -40 °C o inferior, sellándola y sacándola de la caja seca, y a continuación cargando rápidamente 20,0 g de la solución en 100 g de agua con hielo (50 g de hielo + 50 g de agua), y después añadiendo tres gotas de un indicador de azul de bromotimol, mediante valoración por neutralización usando una solución acuosa de 0,1 mol/l de hidróxido sódico, con agitación.

[Tabla 1]

Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Temperatura máxima del líquido de la solución electrolítica no acuosa en la etapa de disolución de compuesto (C)	Humedad y ácido libre de la solución electrolítica no acuosa después de la preparación	
				Humedad	Ácido libre
a-1	Compuesto n.º 12	0,1	25 °C	2 ppm	23 ppm
a-2	Compuesto n.º 16	0,1	25 °C	3 ppm	22 ppm
a-3	Compuesto n.º 2	0,1	26 °C	3 ppm	24 ppm
b-1	Ninguno	-	25 °C	3 ppm	23 ppm

Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Temperatura máxima del líquido de la solución electrolítica no acuosa en la etapa de disolución de compuesto (C)	Humedad y ácido libre de la solución electrolítica no acuosa después de la preparación	
				Humedad	Ácido libre
b-2	Compuesto Comparativo n.º C-12	0,1	26 °C	3 ppm	23 ppm
b-3	Compuesto Comparativo n.º C-16	0,1	26 °C	3 ppm	24 ppm
b-4	Compuesto Comparativo n.º C-2	0,1	26 °C	3 ppm	26 ppm

[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 solución, donde se disolvieron 7 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piridona, con antelación, se dispersaron y se mezclaron uniformemente, para preparar una suspensión de mezcla de electrodo negativo. La suspensión de mezcla de electrodo negativo resultante se revistió en un colector de electrodo negativo hecho de una lámina de cobre con un espesor de 18 µm, se secó, y a continuación se moldeó por compresión y se perforó esto con un diámetro de 17,5 mm para preparar un electrodo negativo de tipo moneda.

[Preparación de un electrodo positivo]

- Se mezclaron 94 partes en peso de LiCoO₂ (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 y se mezclaron uniformemente en una solución, donde se disolvieron 3 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piridona, con antelación, para preparar una suspensión de mezcla de LiCoO₂. La suspensión de mezcla de LiCoO₂ resultante se revistió sobre una lámina de aluminio con un espesor de 20 µm, se secó, y a continuación se moldeó por compresión y se perforó esto con un diámetro de 16,0 mm para preparar el electrodo positivo.

[Preparación de una batería de tipo moneda]

- 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.) hecho de una película de polietileno microporoso con un espesor de 25 µm y un diámetro de 18,0 mm, se laminaron y se dispusieron, en el orden del electrodo negativo, el separador y el electrodo positivo, en una batería de acero inoxidable que tenía un tamaño 2032. Después de eso, se vertieron 900 µl de una solución electrolítica no acuosa en el electrodo negativo, el separador, y el electrodo positivo al vacío, y a continuación se almacenaron una placa de aluminio (espesor de 1,1 mm, diámetro de 16,0 mm) y un muelle. Finalmente, se pudo tapar la batería por calafateo usando una máquina de calafateo de celda de moneda dedicada, mediante una junta de propileno, se mantuvo la estanqueidad al aire en el interior de la batería, para preparar una batería de tipo moneda que tenía un diámetro de 20 mm y una altura de 3,2 mm.

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

Las características de carga-descarga se midieron como sigue a continuación usando la batería de tipo moneda preparada mediante el método anterior.

- a) Carga en el primer ciclo;

Carga a 0,6 mA hasta 3,0 V a 25 °C, seguido por una carga a 1,2 mA hasta 4,2 V, y a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 6 horas en total.

- b) Descarga en el primer ciclo;

Descarga a 1,2 mA hasta 3,0 V después de la carga anterior.

- c) Condiciones de carga-descarga en el segundo ciclo;

Carga a 1,2 mA hasta 4,2 V, a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 6 horas en total. Después de eso, descarga a 1,2 mA hasta 3,0 V.

La eficacia de carga-descarga y la capacidad de descarga de la batería de tipo moneda en el primer ciclo, junto con

la capacidad de descarga en el segundo ciclo se calcularon mediante las siguientes ecuaciones.

· Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo = (capacidad de carga en el primer ciclo/capacidad de descarga en el primer ciclo) x 100 (%)

5 · Capacidad de descarga en el primer ciclo (mAh/g) = capacidad de descarga en el primer ciclo de cada celda de moneda/peso del material activo del electrodo positivo de cada celda de moneda

· Capacidad de descarga en el segundo ciclo (mAh/g) = capacidad de descarga en el segundo ciclo de cada celda de moneda/peso del material activo del electrodo positivo de cada celda de moneda.

Los resultados de la eficacia 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 se muestran en la Tabla 2.

10 **[Tabla 2]**

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo (%)	Capacidad de descarga en el primer ciclo (mAh/g)	Capacidad de descarga en el segundo ciclo (mAh/g)
Ejemplo Experimental 1	a-1	Compuesto n.º 12	0,1	94,0	139	136
Ejemplo Experimental 2	a-2	Compuesto n.º 16	0,1	91,0	135	134
Ejemplo Experimental 3	a-3	Compuesto n.º 2	0,1	91,0	134	137
Ejemplo Experimental Comparativo 1	b-1	Ninguno	-	90,0	127	129
Ejemplo Experimental Comparativo 2	b-2	Compuesto Comparativo n.º C-12	0,1	90,0	129	129
Ejemplo Experimental Comparativo 3	b-3	Compuesto Comparativo n.º C-16	0,1	90,0	125	124
Ejemplo Experimental Comparativo 4	b-4	Compuesto Comparativo n.º C-2	0,1	90,0	129	129

15 A partir de los resultados de la Tabla 2, se entiende que en comparación con los compuestos de los Compuestos n.º 12, 16 y 2 (Ejemplos Experimentales 1 a 3: derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención), los compuestos de los Ejemplos Experimentales Comparativos n.º C-12, C-16 y C-2 (Ejemplos Experimentales Comparativos 2 a 4: derivados de bis(sulfonato) de etileno) tienden a aumentar la capacidad irreversible inicial debido a la disminución en la eficacia de carga-descarga en el primer ciclo. En otras palabras, el uso del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención ejerce un efecto de disminución en la capacidad irreversible inicial de una batería.

Ejemplos 1-1 a 1-14 y Ejemplos Comparativos 1-1 a 1-4

[Preparación de la solución electrolítica no acuosa]

20 i) Preparación de la solución electrolítica estándar 1

En primer lugar, en una caja seca que tenía un punto de rocío de -50 °C o inferior, se preparó un disolvente mixto de carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) (en una proporción en volumen de 1:1), calentados y disueltos con antelación, y a continuación se añadió LiPF₆, como sal de litio, de un modo tal que se obtuviera una concentración de la misma de 1 mol/l, para preparar la solución electrolítica estándar 1.

25 Se debería observar que en esta preparación, la solución electrolítica estándar 1 se preparó mediante una operación de refrigeración de un modo tal que la temperatura del líquido no excediera de 30 °C, y añadiendo y disolviendo en

primer lugar un 30 % en peso del LiPF_6 total en el disolvente mixto, mezclado con antelación, y a continuación repitiendo dos veces una operación de adición y disolución de un 30 % en peso del LiPF_6 total, y finalmente añadiendo y disolviendo el 10 % en peso restante de LiPF_6 . La temperatura máxima del líquido en (A) la etapa de mezcla del disolvente no acuoso y (B) la etapa de disolución de la sal de litio, en la preparación de la solución electrolítica estándar 1, fue de 21 °C y 27 °C, respectivamente.

ii) Preparación de la solución electrolítica no acuosa 1

A continuación, por adición del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, que se describe en la siguiente Tabla 3, en una cantidad predeterminada que se describe en la siguiente Tabla 3, en la solución electrolítica estándar 1 obtenida en i), se prepararon las soluciones electrolíticas no acuosas 1-1 a 1-14. Además, una solución electrolítica no acuosa 1-15 a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención (blanco: solución electrolítica estándar 1), y las soluciones electrolíticas no acuosas 1-16 a 1-18 a las que se añadieron los Compuestos Comparativos n.º 1-16 a 1-18, en una cantidad predeterminada que se describe en la siguiente Tabla 3, en la solución electrolítica estándar 1, se adoptaron como Ejemplos Comparativos. Aún más, el valor de humedad y el valor de ácido libre después de la preparación de las diversas soluciones electrolíticas no acuosas se muestran conjuntamente en la Tabla 3.

Se debería observar que el valor de humedad de la solución electrolítica no acuosa después de la preparación se midió usando un aparato de medición de microhumedad (aparato de valoración colorimétrica de Carl Fisher, CA-200, fabricado por Mitsubishi Chemical Analytec Co., Ltd.).

La medición del ácido libre se llevó a cabo tomando una muestra de 20 g de cada solución electrolítica no acuosa, en una caja seca que tenía un punto de rocío de -40 °C o inferior, sellándola y sacándola de la caja seca, y a continuación cargando rápidamente 20,0 g de la solución en 100 g de agua con hielo (50 g de hielo + 50 g de agua), y después añadiendo tres gotas de un indicador de azul de bromotimol, mediante valoración por neutralización usando una solución acuosa de 0,1 mol/l de hidróxido sódico, con agitación.

[Tabla 3]

Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Temperatura máxima del líquido de la solución electrolítica no acuosa en la etapa de disolución de compuesto (C)	Humedad y ácido libre de la solución electrolítica no acuosa después de la preparación	
				Humedad	Ácido libre
1-1	Compuesto n.º 1	0,2	25 °C	4 ppm	24 ppm
1-2	Compuesto n.º 2	0,2	25 °C	3 ppm	22 ppm
1-3	Compuesto n.º 4	0,2	26 °C	3 ppm	25 ppm
1-4	Compuesto n.º 7	0,2	25 °C	5 ppm	24 ppm
1-5	Compuesto n.º 12	0,2	26 °C	4 ppm	23 ppm
1-6	Compuesto n.º 13	0,2	26 °C	3 ppm	26 ppm
1-7	Compuesto n.º 15	0,2	26 °C	3 ppm	26 ppm
1-8	Compuesto n.º 17	0,2	26 °C	4 ppm	24 ppm
1-9	Compuesto n.º 1 + n.º 4 (prop. en peso 1:2)	0,2	25 °C	3 ppm	25 ppm
1-10	Compuesto n.º 1 + n.º 7 (prop. en peso 1:2)	0,2	25 °C	4 ppm	23 ppm
1-11	Compuesto n.º 1 + n.º 12 (prop. en peso 1:2)	0,2	26 °C	5 ppm	25 ppm
1-12	Compuesto n.º 1 + n.º 13 (prop. en peso 1:2)	0,2	25 °C	4 ppm	24 ppm
1-13	Compuesto n.º 1 + n.º 15 (prop. en peso 1:2)	0,2	25 °C	4 ppm	23 ppm
1-14	Compuesto n.º 1 + n.º 17 (prop. en peso 1:2)	0,2	25 °C	3 ppm	25 ppm

Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Temperatura máxima del líquido de la solución electrolítica no acuosa en la etapa de disolución de compuesto (C)	Humedad y ácido libre de la solución electrolítica no acuosa después de la preparación	
				Humedad	Ácido libre
1-15	Ninguno	-	-	4 ppm	19 ppm
1-16	Compuesto Comparativo n.º 21	0,2	25 °C	4 ppm	24 ppm
1-17	Compuesto Comparativo n.º 22	0,2	25 °C	4 ppm	26 ppm
1-18	Compuesto Comparativo n.º 23	0,2	25 °C	4 ppm	26 ppm

[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 solución, donde se disolvieron 7 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piroridona, con antelación, se dispersaron y se mezclaron uniformemente, para preparar una suspensión de mezcla de electrodo negativo. La suspensión de mezcla de electrodo negativo resultante se revistió sobre un colector de electrodo negativo hecho de una lámina de cobre con un espesor de 18 µm, se secó, y a continuación se moldeó por compresión y se perforó esto con un diámetro de 18 mm para preparar un electrodo negativo de tipo moneda. La mezcla de electrodo negativo tenía un espesor de 95 µm, un peso de 71 mg para una forma circular con un diámetro de 18 mm.

10 [Preparación de un electrodo positivo]

- Se mezclaron 94 partes en peso de LiCoO₂ (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 y se mezclaron uniformemente en una solución, donde se disolvieron 3 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piroridona, con antelación, para preparar una suspensión de mezcla de LiCoO₂. La suspensión de mezcla de LiCoO₂ resultante se revistió sobre una lámina de aluminio con un espesor de 20 µm, se secó, y a continuación se moldeó por compresión y se perforó esto con un diámetro de 16,5 mm para preparar el electrodo positivo. Esta mezcla de LiCoO₂ tenía un espesor de 105 µm, un peso de 65 mg para un círculo con un diámetro de 16,5 mm.

[Preparación de una batería de tipo moneda]

- 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.) hecho de una película de polietileno microporoso con un espesor de 25 µm y un diámetro de 18,5 mm, se laminaron y se dispusieron, en el orden del electrodo negativo, el separador y el electrodo positivo, en una batería de acero inoxidable que tenía un tamaño 2032. Después de eso, se vertieron 1000 µl de una solución electrolítica no acuosa en el electrodo negativo, el separador, y el electrodo positivo al vacío, y a continuación se almacenaron una placa de aluminio (espesor de 1,1 mm, diámetro de 16,5 mm) y un muelle. Finalmente, se pudo tapar la batería por calafateo usando una máquina de calafateo de celda de moneda dedicada, mediante una junta de propileno, se mantuvo la estanqueidad al aire en el interior de la batería, para preparar una batería de tipo moneda que tenía 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 moneda anterior, cortando 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 enfrentándolos a través de un separador hecho de una película de polietileno microporoso. Este grupo de electrodos se almacenó en una bolsa de tipo cilindro, preparada con una película laminada de aluminio (fabricada por Sumitomo Electric Industries Ltd.), de un modo tal que ambos terminales de plomo del electrodo positivo y el electrodo negativo se pudieran sacar por cada lado de las partes abiertas. Después de esto, en primer lugar, el lado donde la terminal de plomo salía se cerró por sellado térmico. A continuación, con la parte abierta restante ubicada hacia arriba, se vertieron 1,2 g de la solución electrolítica no acuosa y se impregnaron en el grupo de electrodos, y a continuación se llevó a cabo la carga durante 90 minutos con una corriente constante de 15 mA. Después de eso, con la parte abierta restante en un estado ubicado hacia arriba, se vertieron además 0,3 g de la solución electrolítica no acuosa y se impregnaron, y a continuación el grupo de electrodos se selló en la bolsa por sellado térmico de la parte abierta para preparar la batería laminada.

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

- 5 Los resultados de la evaluación de las características de las materias de tipo moneda que usan diversas soluciones electrolíticas no acuosas mostradas en la Tabla 3 anterior, después de almacenamiento a alta temperatura, y los resultados de la evaluación de las características de ciclo de las baterías laminadas a 25 °C se muestran conjuntamente en la Tabla 4. Se debería observar que las condiciones de medición de las características de carga-descarga de la batería de tipo moneda y la batería laminada se muestran a continuación.

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

Las características de carga-descarga se midieron como sigue a continuación usando la batería de tipo moneda preparada mediante el método anterior.

- 10 a) Carga en el primer ciclo;

Carga a 0,7 mA hasta 3,0 V a 25 °C, seguido por una carga a 1,4 mA hasta 4,2 V, y a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 6 horas en total.

- b) Descarga en el primer ciclo;

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

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

Carga a 1,4 mA hasta 4,2 V, a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 6 horas en total. Después de eso, descarga a 1,4 mA hasta 3,0 V. Esta operación se repitió tres veces en total.

- 20 d) Características después de almacenamiento a alta temperatura (condiciones de carga-descarga en el quinto ciclo y el sexto ciclo).

- 25 En cuanto a las características después de almacenamiento de la batería de tipo moneda a alta temperatura (condiciones de carga-descarga en el quinto ciclo), mediante carga en las mismas condiciones de carga que en el apartado c) anterior, y a continuación almacenamiento a 85 °C durante 24 horas, y descarga en las mismas condiciones de descarga que en el apartado c) anterior a 25 °C, se calculó la tasa de retención de capacidad mediante la siguiente ecuación:

· Tasa de retención de capacidad = (capacidad de descarga en el quinto ciclo/capacidad de descarga en el cuarto ciclo) x 100 (%).

Aún más, la tasa de recuperación de capacidad se calculó mediante la siguiente ecuación, llevando a cabo la carga-descarga, un ciclo en las mismas condiciones en el segundo al cuarto ciclos a temperatura normal:

- 30 · Tasa de recuperación de capacidad = (capacidad de descarga en el sexto ciclo/capacidad de descarga en el cuarto ciclo) x 100 (%).

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

Las características de carga-descarga se midieron como sigue a continuación, después de dejar la batería laminada preparada mediante el método anterior a temperatura ambiente durante una semana.

- 35 a) Carga (carga en el primer ciclo) después de dejar a temperatura ambiente durante una semana;

Carga a 30 mA hasta 4,2 V, y a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 5 horas en total.

- b) Descarga en el primer ciclo;

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

- 40 c) Carga en y posterior al segundo ciclo;

Después de la finalización de la descarga del apartado b) anterior, carga a 30 mA hasta 4,2 V, a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 6 horas en total.

- d) Descarga en y posterior al segundo ciclo;

Después de la finalización de la carga del apartado c) anterior, descarga a 30 mA hasta 3,0 V.

- 45 La carga-descarga entre 3,0 V a 4,2 V (es decir, las etapas anteriores (c) y (d)) se repitió aún tres veces más en total

mediante el mismo método.

Las características de ciclo a 25 °C se midieron en las siguientes condiciones de ensayo de carga-descarga, después de llevar a cabo el ensayo de carga-descarga anterior hasta el cuarto ciclo. Es decir, la tasa de retención de capacidad, después de llevar a cabo 100 ciclos en las siguientes condiciones de carga-descarga a 25 °C, se calculó mediante la siguiente ecuación:

· Carga; carga a 120 mA hasta 4,2 V, y a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 2,5 horas en total,

· Descarga; después de la carga anterior, descarga a 120 mA hasta 3,0 V,

· Tasa de retención de capacidad, después de 100 ciclos a 25 °C = (capacidad de descarga en el ciclo 100 a 25 °C/capacidad de descarga en el cuarto ciclo) x 100 (%).

[Tabla 4]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Resultados de la evaluación en batería de tipo moneda (después de almacenamiento a 85 °C, 24 h)		Resultados de la evaluación en batería laminada
		Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
Ejemplo 1-1	1-1	79,2	91,1	90,5
Ejemplo 1-2	1-2	79,1	91,0	90,4
Ejemplo 1-3	1-3	79,3	91,2	90,6
Ejemplo 1-4	1-4	79,1	91,3	90,7
Ejemplo 1-5	1-5	79,3	91,4	90,3
Ejemplo 1-6	1-6	79,1	91,2	90,2
Ejemplo 1-7	1-7	79,2	91,3	90,2
Ejemplo 1-8	1-8	79,0	91,1	90,3
Ejemplo 1-9	1-9	79,2	91,4	90,4
Ejemplo 1-10	1-10	79,2	91,2	90,2
Ejemplo 1-11	1-11	79,1	91,3	90,5
Ejemplo 1-12	1-12	79,2	91,2	90,3
Ejemplo 1-13	1-13	79,2	91,3	90,2
Ejemplo 1-14	1-14	79,0	90,9	90,1
Ejemplo Comparativo 1-1	1-15	65,1	72,2	79,4
Ejemplo Comparativo 1-2	1-16	70,9	79,7	81,4
Ejemplo Comparativo 1-3	1-17	70,7	81,0	81,3
Ejemplo Comparativo 1-4	1-18	71,1	81,1	81,5

Como resulta evidente a partir de los resultados de los Ejemplos 1-1 a 1-14 y el Ejemplo Comparativo 1-1 de la Tabla 4, se entiende que cualquiera de las baterías de tipo moneda, usando la solución electrolítica no acuosa que contiene una cantidad predeterminada del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, exhibe un claro efecto de mejora de la tasa de retención de capacidad y la tasa de recuperación de capacidad de la batería, después de almacenamiento a 85 °C durante 24 horas, en comparación con la solución electrolítica estándar sola (Ejemplo Comparativo 1-1).

Además, se confirmó que también se obtienen buenas características en el resultado de las características de ciclo de la batería laminada, en el caso de usar la solución electrolítica no acuosa de la presente invención.

Por otra parte, en el caso de usar, en lugar del derivado de bis(sulfonato) de metileno, las soluciones electrolíticas no acuosas (Ejemplos Comparativos 1-2 a 1-4) que contienen los Compuestos Comparativos n.º 21 a 23 que son compuestos análogos del mismo, en una cantidad predeterminada, se confirmó la tendencia de características de

almacenamiento inferiores a alta temperatura, en comparación con los Ejemplos 1-2 a 1-14, causada por la disminución tanto de la tasa de retención de capacidad como de la tasa de recuperación de capacidad.

Ejemplos 1-15 a 1-17 y Ejemplo Comparativo 1-5

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

5 (Ejemplos 1-15 a 1-17)

10 Se prepararon baterías de moneda de una forma similar que en el Ejemplo 1-1 (se usó la solución electrolítica no acuosa n.º 1-1 (que contenía un 0,2 % en peso del Compuesto n.º 1)), el Ejemplo 1-2 (se usó la solución electrolítica no acuosa n.º 1-2 (que contenía un 0,2 % en peso del Compuesto n.º 2)) y el Ejemplo 1-3 (se usó la solución electrolítica no acuosa n.º 1-3 (que contenía un 0,2 % en peso del Compuesto n.º 4)), para llevar a cabo la evaluación de las características de ciclo a 0 °C. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5. Se debería observar que las condiciones de medición de las características de ciclo a 0 °C de las baterías de tipo moneda se muestran a continuación.

[Ensayo de ciclo a baja temperatura de 0 °C]

15 Las características de carga-descarga se midieron como sigue a continuación usando la batería de tipo moneda preparada mediante el método anterior.

a) Carga en el primer ciclo;

Carga a 0,7 mA hasta 3,0 V a 25 °C, seguido por una carga a 1,4 mA hasta 4,2 V, y a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 6 horas en total.

b) Descarga en el primer ciclo;

20 Descarga a 1,4 mA hasta 3,0 V después de la carga anterior.

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

Carga a 1,4 mA hasta 4,2 V a 25 °C, a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 6 horas en total. Después de eso, se llevó a cabo la descarga a 1,4 mA hasta 3,0 V a 25 °C. Esta operación se repitió 10 veces en total.

25 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, a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 6 horas en total. Después de eso, se llevó a cabo la descarga a 1,4 mA hasta 3,0 V a 0 °C. Esta operación se repitió 10 veces en total.

30 Además, en lo que respecta a las características de ciclo de la batería de tipo moneda a una temperatura baja de 0 °C, por descarga en las mismas condiciones de descarga después de la carga a 25 °C, se calculó la tasa de retención de capacidad mediante la siguiente ecuación:

· Tasa de retención de capacidad = (capacidad de descarga en el vigésimo primer ciclo/capacidad de descarga en el tercer ciclo) x 100 (%).

(Ejemplo Comparativo 1-5)

35 Se preparó una batería de moneda de una forma similar que en el Ejemplo 1-15, excepto en que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención a la solución electrolítica no acuosa (se usó la solución electrolítica no acuosa n.º 1-15 (a la que no se añadió el compuesto)), para llevar a cabo la evaluación de las características de ciclo a 0 °C. Además, la batería de moneda se desmontó para observar la superficie del electrodo negativo. Los resultados de la misma se muestran conjuntamente en la Tabla 5.

40 [Tabla 5]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Tasa de retención de capacidad después de 10 ciclos a 0 °C (%)	Generación de dendrita de Li en la superficie del electrodo negativo después de 10 ciclos a 0 °C
Ejemplo 1-15	1-1	94,4	Ninguna generación de dendrita de Li
Ejemplo 1-16	1-2	94,3	Ninguna generación de dendrita de Li
Ejemplo 1-17	1-3	94,5	Ninguna generación de dendrita de Li

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Tasa de retención de capacidad después de 10 ciclos a 0 °C (%)	Generación de dendrita de Li en la superficie del electrodo negativo después de 10 ciclos a 0 °C
Ejemplo Comparativo 1-5	1-15	84,6	Generación de dendrita de Li

Como se muestra en la Tabla 5, se entiende que, en comparación con la batería de tipo moneda a la que no se añade el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención a la solución electrolítica no acuosa (Ejemplo Comparativo 1-5: solución electrolítica no acuosa n.º 1-15 (solución electrolítica estándar 1 sola)), las baterías de tipo moneda que usan la solución electrolítica no acuosa de la presente invención (Ejemplos 1-15 a 1-17) muestran un claro efecto de mejora de la tasa de retención de capacidad después del ciclo a 0 °C. Además, se entiende que la solución electrolítica no acuosa de la presente invención muestra buenas características debido a que no se produce generación de dendrita de Li en la superficie del electrodo negativo de los Ejemplos 1-15 a 1-17, en comparación con una gran cantidad de generación de dendrita de Li en la superficie del electrodo negativo de la batería de tipo moneda del Ejemplo Comparativo 1-5.

Ejemplos 2-1 a 2-30 y Ejemplo Comparativo 2-1

i) Preparación de una solución electrolítica estándar 2

En una caja seca que tenía un punto de rocío de -50 °C o inferior, se preparó un disolvente mixto de carbonato de etileno (EC), carbonato de que tiene que la (EMC) y carbonato de dietilo (DEC) (en una proporción en volumen de 1:1:1), se mezclaron con antelación, y a continuación se añadieron LiPF_6 y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, como sales de litio, de un modo tal que se obtuviera una concentración de las mismas de 1,1 mol/l y 0,1 mol/l, respectivamente, para preparar la solución electrolítica estándar 2.

Se debería observar que, en esta preparación, en lo que respecta a la adición de LiPF_6 , de un modo tal que la temperatura del líquido no excediera de 30 °C, en primer lugar se añadió y se disolvió un 30 % en peso del LiPF_6 total en el disolvente mixto, mezclado con antelación, y a continuación se repitió dos veces una operación de adición y disolución de un 30 % en peso del LiPF_6 total, y finalmente se añadió y se disolvió el 10 % en peso restante de LiPF_6 . Después de esto, por adición y disolución adicional de $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ en una cantidad predeterminada, se preparó la solución electrolítica estándar 2. La temperatura máxima del líquido en (A) la etapa de mezcla del disolvente no acuoso y (B) la etapa de disolución de la sal de litio, en la preparación de la solución electrolítica estándar 2, fue de 21 °C y 26 °C, respectivamente.

ii) Preparación de la solución electrolítica no acuosa 2

A continuación, por adición del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, que se describe en la siguiente Tabla 6, en una cantidad predeterminada, a la solución electrolítica estándar 2 obtenida en i), se prepararon las soluciones electrolíticas no acuosas 2-1 a 2-30.

Además, una solución electrolítica no acuosa 2-31 a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención (blanco: solución electrolítica estándar 2), se adoptó como Ejemplo Comparativo. El valor de humedad y el valor de ácido libre después de la preparación de las soluciones electrolíticas no acuosas se muestran conjuntamente en la Tabla 6.

[Tabla 6]

Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Temperatura máxima del líquido de la solución electrolítica no acuosa en la etapa de disolución de compuesto (C)	Humedad y ácido libre de la solución electrolítica no acuosa después de la preparación	
				Humedad	Ácido libre
2-1	Compuesto n.º 1	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	25 ppm
2-5		1,0	25 °C	4 ppm	26 ppm
2-6		2,0	25 °C	4 ppm	29 ppm

Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Temperatura máxima del líquido de la solución electrolítica no acuosa en la etapa de disolución de compuesto (C)	Humedad y ácido libre de la solución electrolítica no acuosa después de la preparación	
				Humedad	Ácido libre
2-7	Compuesto n.º 4	0,05	23 °C	4 ppm	22 ppm
2-8		0,1	23 °C	3 ppm	24 ppm
2-9		0,2	24 °C	3 ppm	25 ppm
2-10		0,5	25 °C	5 ppm	23 ppm
2-11		1,0	24 °C	4 ppm	26 ppm
2-12		2,0	25 °C	3 ppm	36 ppm
2-13	Compuesto n.º 12	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	25 ppm
2-16		0,5	25 °C	5 ppm	24 ppm
2-17		1,0	25 °C	4 ppm	27 ppm
2-18		2,0	25 °C	4 ppm	30 ppm
2-19	Compuesto n.º 15	0,05	23 °C	4 ppm	22 ppm
2-20		0,1	23 °C	3 ppm	25 ppm
2-21		0,2	24 °C	3 ppm	25 ppm
2-22		0,5	25 °C	5 ppm	23 ppm
2-23		1,0	24 °C	4 ppm	24 ppm
2-24		2,0	25 °C	3 ppm	36 ppm
2-25	Compuesto n.º 17	0,05	23 °C	4 ppm	22 ppm
2-26		0,1	23 °C	3 ppm	25 ppm
2-27		0,2	24 °C	3 ppm	25 ppm
2-28		0,5	25 °C	5 ppm	23 ppm
2-29		1,0	24 °C	4 ppm	24 ppm
2-30		2,0	25 °C	3 ppm	36 ppm
2-31	Ninguno	-	23 °C	3 ppm	20 ppm

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

- 5 Los resultados de la evaluación de las características, después de almacenamiento a alta temperatura, de las baterías laminadas que usan cada solución electrolítica no acuosa que se muestra la Tabla 6, y preparadas llevando a cabo una operación similar que en los Ejemplos 1-1 a 1-14, y los resultados de la evaluación de las características de ciclo a 25 °C se muestran conjuntamente en la Tabla 7.

Se debería observar que las características de medición después de almacenamiento de la batería laminada a alta temperatura se muestran a continuación.

- 10 a) Carga después de dejar en reposo durante una semana la batería laminada preparada usando cada una de las soluciones electrolíticas no acuosas anteriores (carga en el primer ciclo);

Carga a 30 mA hasta 4,2 V, y a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 5 horas en total.

b) Descarga en el primer ciclo;

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

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

5 Carga a 30 mA hasta 4,2 V, a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 6 horas en total. Después de eso, se llevó a cabo una descarga a 30 mA hasta 3,0 V. Esta operación se repitió tres veces en total.

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

10 En lo que respecta a las características después de 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 apartado c) anterior, y a continuación almacenamiento a 85 °C durante 24 horas, y descarga en las mismas condiciones de descarga que en el apartado c) anterior a 25 °C, se calculó la tasa de retención de capacidad mediante la siguiente ecuación:

15 · Tasa de retención de capacidad = (capacidad de descarga en el quinto ciclo/capacidad de descarga en el cuarto ciclo) x 100 (%).

Aún más, se calculó tasa de recuperación de capacidad mediante la siguiente ecuación, llevando a cabo la carga-descarga, un ciclo en las mismas condiciones que en el segundo al cuarto ciclos a temperatura normal:

· Tasa de recuperación de capacidad = (capacidad de descarga en el sexto ciclo/capacidad de descarga en el cuarto ciclo) x 100 (%).

20 [Evaluación de la formación de burbujas de una celda durante almacenamiento a alta temperatura]

25 La formación de burbujas en una celda de una batería laminada se midió basándose en el cambio de volumen cuando la celda se sumergió en aceite de silicona. El volumen de la batería laminada se midió antes y después del ensayo de almacenamiento a alta temperatura, después de enfriar a un estado de temperatura ambiente, y el cambio de volumen se adoptó como la formación de burbujas en la celda durante el almacenamiento. Los resultados de la misma se muestran conjuntamente en la Tabla 7.

[Tabla 7]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Bis(sulfonato) de metileno /EC (prop. en peso)	Resultado de la evaluación en batería laminada			
			Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
Ejemplo 2-1	2-1	0,001	80,8	90,3	123,4	89,4
Ejemplo 2-2	2-2	0,003	81,3	91,3	121,2	90,4
Ejemplo 2-3	2-3	0,006	82,1	91,9	121,0	91,0
Ejemplo 2-4	2-4	0,015	81,7	91,4	122,3	90,8
Ejemplo 2-5	2-5	0,029	81,1	91,2	123,2	90,5
Ejemplo 2-6	2-6	0,059	80,9	90,8	126,4	89,3
Ejemplo 2-7	2-7	0,001	80,7	90,2	123,6	89,4
Ejemplo 2-8	2-8	0,003	81,2	91,1	121,5	90,3
Ejemplo 2-9	2-9	0,006	81,9	91,7	121,1	91,1
Ejemplo 2-10	2-10	0,015	81,5	91,3	122,5	90,9
Ejemplo 2-11	2-11	0,029	81,0	91,0	123,4	90,6
Ejemplo 2-12	2-12	0,059	80,8	90,4	125,8	89,3
Ejemplo 2-13	2-13	0,001	80,8	90,3	123,4	89,4

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Bis(sulfonato) de metileno /EC (prop. en peso)	Resultado de la evaluación en batería laminada			
			Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
Ejemplo 2-14	2-14	0,003	81,3	91,3	121,2	90,4
Ejemplo 2-15	2-15	0,006	82,0	91,9	121,0	90,9
Ejemplo 2-16	2-16	0,015	81,6	91,4	122,3	90,7
Ejemplo 2-17	2-17	0,029	81,1	91,2	123,2	90,5
Ejemplo 2-18	2-18	0,059	80,9	90,8	126,4	89,3
Ejemplo 2-19	2-19	0,001	80,5	90,1	123,7	89,2
Ejemplo 2-20	2-20	0,003	81,1	91,2	121,7	90,2
Ejemplo 2-21	2-21	0,006	81,7	91,6	120,9	90,7
Ejemplo 2-22	2-22	0,015	81,2	91,1	122,2	90,4
Ejemplo 2-23	2-23	0,029	80,8	90,7	123,2	90,2
Ejemplo 2-24	2-24	0,059	80,3	90,2	126,9	89,2
Ejemplo 2-25	2-25	0,001	80,5	90,1	123,7	89,0
Ejemplo 2-26	2-26	0,003	81,1	91,2	121,7	90,0
Ejemplo 2-27	2-27	0,006	81,7	91,4	121,4	90,3
Ejemplo 2-28	2-28	0,015	81,8	91,6	121,0	90,6
Ejemplo 2-29	2-29	0,029	80,8	90,7	123,2	90,2
Ejemplo 2-30	2-30	0,059	80,3	90,2	126,9	89,2
Ejemplo Comparativo 2-1	2-31	-	74,7	87,0	133,7	79,7
*EC = Carbonato de etileno						

Como se muestra en la Tabla 7, se entiende que las baterías laminadas que usan la solución electrolítica no acuosa de la presente invención (Ejemplos 2-1 a 2-30) muestran buenos resultados en la tasa de retención de capacidad, la tasa de recuperación de capacidad de la batería y la formación de burbujas en la celda, después de almacenamiento a 85 °C durante 24 horas, en comparación con la batería laminada del Ejemplo Comparativo 2-1. Además, también en los resultados de la evaluación de las características de ciclo, es evidente que la solución electrolítica no acuosa de la presente invención exhibe buenas características.

Ejemplos 2-31 a 2-38 y Ejemplos Comparativos 2-2 a 2-5

(Ejemplos 2-31 a 2-32)

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 2-4 y el Ejemplo 2-16. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo negativo por mezcla de 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 con una solución, donde se disolvieron 7 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piroridona, con antelación. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (como solución electrolítica no acuosa, se usaron las soluciones electrolíticas no acuosas n.º 2-4 (que contenía un 0,5 % en peso del Compuesto n.º 1) y n.º 2-16 (que contenía un 0,5 % en peso del Compuesto n.º 12)) llevando a cabo una operación de una forma similar que en el Ejemplo 2-4, excepto en que se revistió esta suspensión de mezcla de electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo hecho de lámina de cobre, se secó, y a continuación se moldeó por compresión a presión, cortándolo a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo negativo de tipo banda. Se debería observar que la evaluación de la batería se llevó a cabo en unas condiciones de evaluación similares a las del Ejemplo 2-4, excepto en que la tensión de finalización de carga se

ajustó a 4,2 V, y la tensión de finalización de descarga se ajustó a 2,5 V. Las características de ciclo a 25 °C de la batería laminada se muestran en la Tabla 8.

(Ejemplo Comparativo 2-2)

- 5 Se preparó una batería laminada de una forma similar que en el Ejemplo 2-31, excepto en que se usó, como solución electrolítica no acuosa, una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención (solución electrolítica no acuosa n.º 2-31 (no se añadió el compuesto)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 25 °C de la batería laminada se muestra junto con la Tabla 8.

[Tabla 8]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Resultado de la evaluación en batería laminada (Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%))
Ejemplo 2-31	2-4	86,6
Ejemplo 2-32	2-16	86,3
Ejemplo Comparativo 2-2	2-31	69,6

10

(Ejemplos 2-33 a 2-34)

- 15 Se preparó un electrodo positivo usando LiFePO_4 , en lugar del material activo de electrodo positivo usado en los Ejemplos 2-3 y 2-15. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo por mezcla de 90 partes en masa de LiFePO_4 en polvo, 5 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló con una solución, donde se disolvieron 5 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piroridona, con antelación. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (como solución electrolítica no acuosa, se usaron la solución electrolítica no acuosa n.º 2-3 (que contenía un 0,2 % en peso del Compuesto n.º 1) y n.º 2-15 (que contenía un 0,2 % en peso del Compuesto n.º 12)) de una forma similar que en el Ejemplo 2-3, excepto en que se revistió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo hecho de una lámina de aluminio, se secó, y a continuación se moldeó por compresión a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo de tipo banda. Se debería observar que la evaluación de batería se llevó a cabo en unas condiciones de evaluación similares a las del Ejemplo 2-3, excepto en que la tensión de finalización de carga se ajustó a 3,6 V, y la tensión de finalización de descarga se ajustó a 2,0 V. El resultado de la misma se muestra en la Tabla 9.

25

(Ejemplo Comparativo 2-3)

- 30 Se preparó una batería laminada de una forma similar que en el Ejemplo 2-33, excepto en que se usó, como solución electrolítica no acuosa, una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención (solución electrolítica no acuosa n.º 2-31 (no se añadió el compuesto)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 25 °C de la batería laminada se muestra junto con la Tabla 9.

[Tabla 9]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Resultado de la evaluación en batería laminada usando electrodo positivo de LiFePO_4 (Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%))
Ejemplo 2-33	2-3	87,3
Ejemplo 2-34	2-15	87,4
Ejemplo Comparativo 2-3	2-31	69,6

(Ejemplos 2-35 a 2-36)

- 35 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 los Ejemplos 2-3 y 2-15. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo por mezcla de 92 partes en masa de $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]$ en polvo, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló con una solución, donde se disolvieron 4 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piroridona, con antelación. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (como solución electrolítica no acuosa, se usaron la solución

electrolítica no acuosa n.º 2-3 (que contenía un 0,2 % en peso del Compuesto n.º 1) y n.º 2-15 (que contenía un 0,2 % en peso del Compuesto n.º 12)) de una forma similar que en el Ejemplo 2-3, excepto en que se revistió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo hecho de una lámina de aluminio, se secó, y a continuación se moldeó por compresión a presión, se cortó a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo de tipo banda, y a continuación, se preparó un grupo de electrodos enfrentando el electrodo positivo y un electrodo negativo, mediante la disposición de un lado de polipropileno de un separador hecho de una película de dos capas de polipropileno-polietileno microporosos, en el lado del electrodo positivo. Se debería observar que la evaluación de la batería se llevó a cabo en unas condiciones de evaluación similares a las del Ejemplo 2-3, excepto en que la tensión de finalización de carga se ajustó a 4,3 V, y la tensión de finalización de descarga se ajustó a 3,0 V. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 10.

(Ejemplo Comparativo 2-4)

Se preparó una batería laminada de una forma similar que en el Ejemplo 2-35, excepto en que se usó, como solución electrolítica no acuosa, una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención (solución electrolítica no acuosa n.º 2-31 (no se añadió el compuesto)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 25 °C de la batería laminada se muestra junto con la Tabla 10.

[Tabla 10]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Resultado de la 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 después de 100 ciclos a 25 °C (%))
Ejemplo 2-35	2-3	86,2
Ejemplo 2-36	2-15	86,4
Ejemplo Comparativo 2-4	2-31	69,1

(Ejemplo 2-37 a Ejemplo 2-38)

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 2-15. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo por mezcla de 92 partes en masa de $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ en polvo, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló con una solución, donde se disolvieron 4 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piridona, con antelación. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (como solución electrolítica no acuosa, se usaron la solución electrolítica no acuosa n.º 2-3 (que contenía un 0,2 % en peso del Compuesto n.º 1) y n.º 2-15 (que contenía un 0,2 % en peso del Compuesto n.º 2)) de una forma similar que en el Ejemplo 2-3, excepto en que se revistió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo hecho de una lámina de aluminio, se secó, y a continuación se moldeó por compresión, y se cortó a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo de tipo banda. Se debería observar que la evaluación de la batería se llevó a cabo en unas condiciones de evaluación similares a las del Ejemplo 2-3, excepto en que la tensión de finalización de carga se ajustó a 4,2 V, y la tensión de finalización de descarga se ajustó a 3,0 V. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 11.

(Ejemplo Comparativo 2-5)

Se preparó una batería laminada de una forma similar que en el Ejemplo 2-35, excepto en que se usó, como solución electrolítica no acuosa, una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención (solución electrolítica no acuosa n.º 2-31 (no se añadió el compuesto)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 25 °C de la batería laminada se muestra junto con la Tabla 11.

[Tabla 11]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Resultado de la evaluación en batería laminada usando electrodo positivo de $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ (Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%))
Ejemplo 2-37	2-3	88,4
Ejemplo 2-38	2-15	88,6
Ejemplo Comparativo 2-5	2-31	70,3

Como resulta evidente a partir de los resultados de las Tablas 8 a 11, se entiende que las baterías laminadas que usan la solución electrolítica no acuosa de la presente invención (Ejemplo 2-31 a Ejemplo 2-38) exhiben una tasa de retención de capacidad significativa después de 100 ciclos a 25 °C, en comparación con el caso donde se usó cada batería de los Ejemplos Comparativos 2-1 a 2-5.

5 Además, a partir de los resultados de comparación de los Ejemplos 2-31 a 2-32 y el Ejemplo Comparativo 2-1, los Ejemplos 2-33 a 2-34 y el Ejemplo Comparativo 2-2, los Ejemplos 2-35 a 2-36 y el Ejemplo Comparativo 2-3, y los Ejemplos 2-37 a 2-38 y el Ejemplo Comparativo 2-5, en cualquier caso de uso de Sn como electrodo negativo, un fosfato de hierro de tipo olivino que contiene litio, un óxido complejo de metal de transición y litio que tiene estructura laminar, que contiene manganeso, níquel y cobalto, y un óxido complejo de litio-manganeso que tiene una estructura de espinela, como electrodo positivo, se entiende que la solución electrolítica no acuosa de la presente invención exhibe un efecto similar que en los Ejemplos 2-1 a 2-30. Es decir, es evidente que la solución electrolítica no acuosa de la presente invención y una batería que usa esta proporcionan un efecto de mejora de las características de ciclo no dependiendo de un electrodo positivo o un electrodo negativo específico.

15 Según el método de producción para la solución electrolítica no acuosa de la presente invención, llevando a cabo las etapas de preparación en el orden de los apartados (A), (B) y (C) anteriores, y suprimiendo el aumento de temperatura de modo que la temperatura de la solución electrolítica no acuosa no exceda de 30 °C, incluso en el caso, por ejemplo, de calentar y disolver carbonato de etileno y mezclarlo con otro disolvente de baja viscosidad, en estado líquido, se puede suprimir la generación de ácido libre tal como fluoruro de hidrógeno (HF) o similar, y se puede prevenir el deterioro de la solución electrolítica no acuosa, se puede mantener de ese modo la calidad de la misma y se puede proporcionar una solución electrolítica no acuosa buena.

Ejemplos 3-1 a 3-45

i) Preparación de la solución electrolítica no acuosa 3

25 Por adición del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, que se describe en la siguiente Tabla 12, y el agente formador de película del electrodo negativo en una cantidad predeterminada, a la solución electrolítica estándar 1 anterior, se prepararon las soluciones electrolíticas no acuosas 3-1 a 3-45. El valor de humedad y el valor de ácido libre después de la preparación de las soluciones electrolíticas no acuosas se muestran conjuntamente en la Tabla 12.

[Tabla 12]

Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Temperatura máxima del líquido de la solución electrolítica no acuosa en la etapa de disolución de compuesto (C)	Humedad y ácido libre de la solución electrolítica no acuosa después de la preparación	
						Humedad	Ácido libre
3-1	Compuesto n.º 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 n.º 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 n.º 12	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

Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Temperatura máxima del líquido de la solución electrolítica no acuosa en la etapa de disolución de compuesto (C)	Humedad y ácido libre de la solución electrolítica no acuosa después de la preparación	
						Humedad	Ácido libre
3-16	Compuesto n.º 13	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 n.º 15	0,2	Ninguno	0,0	22 °C	4 ppm	24 ppm
3-22			Carbonato de vinileno	0,5	24 °C	3 ppm	23 ppm
3-23				1,0	23 °C	4 ppm	21 ppm
3-24				1,5	24 °C	5 ppm	23 ppm
3-25				2,0	22 °C	3 ppm	25 ppm
3-26	Compuesto n.º 1	0,2	Carbonato de fluoroetileno	1,0	22 °C	4 ppm	32 ppm
3-27				2,0	24 °C	3 ppm	33 ppm
3-28				3,0	23 °C	4 ppm	34 ppm
3-29				4,0	24 °C	5 ppm	36 ppm
3-30	Compuesto n.º 4	0,2	Carbonato de fluoroetileno	1,0	23 °C	4 ppm	34 ppm
3-31				2,0	24 °C	5 ppm	33 ppm
3-32				3,0	25 °C	4 ppm	36 ppm
3-33				4,0	24 °C	5 ppm	35 ppm
3-34	Compuesto n.º 12	0,2	Carbonato de fluoroetileno	1,0	23 °C	4 ppm	32 ppm
3-35				2,0	24 °C	3 ppm	31 ppm
3-36				3,0	23 °C	4 ppm	35 ppm
3-37				4,0	24 °C	5 ppm	34 ppm
3-38	Compuesto n.º 13	0,2	Carbonato de fluoroetileno	1,0	24 °C	4 ppm	32 ppm
3-39				2,0	25 °C	5 ppm	34 ppm
3-40				3,0	26 °C	4 ppm	36 ppm
3-41				4,0	25 °C	6 ppm	35 ppm
3-42	Compuesto n.º 15	0,2	Carbonato de fluoroetileno	1,0	24 °C	4 ppm	31 ppm
3-43				2,0	25 °C	5 ppm	32 ppm
3-44				3,0	26 °C	4 ppm	32 ppm
3-45				4,0	25 °C	6 ppm	31 ppm

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

Se prepararon baterías laminadas usando cada solución electrolítica no acuosa que se muestra en la Tabla 12, de forma similar que como en los Ejemplos 2-1 a 2-30 anteriores. Los resultados de la evaluación de la eficacia de carga-descarga en el primer ciclo, las características después de almacenamiento a alta temperatura y las características de ciclo a 25 °C de las baterías laminadas se muestran conjuntamente en las Tablas 13 a 14.

5

Se debería observar que las características de la medición después de almacenamiento de la batería laminada a alta temperatura se muestran a continuación.

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

Carga a 30 mA hasta 4,2 V, y a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 5 horas en total.

5 b) Descarga en el primer ciclo;

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

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

10 Carga a 30 mA hasta 4,2 V, a continuación cambio a carga a tensión constante desde 4,2 V para completar la carga cuando habían pasado 6 horas en total. Después de eso, se llevó a cabo una descarga a 30 mA hasta 3,0 V. Esta operación se repitió tres veces en total.

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

15 En lo que respecta a las características después de almacenamiento de la batería laminada a alta temperatura (condiciones de carga-descarga en el quinto ciclo), se llevó a cabo una carga en las mismas condiciones de carga que en el apartado c) anterior, y a continuación almacenamiento a 85 °C durante 24 horas, y una descarga en las mismas condiciones de descarga que en el apartado c) anterior a 25 °C.

Se debería observar que la eficacia de carga-descarga en el primer ciclo de la batería laminada preparada se calculó mediante la siguiente ecuación:

20 · Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo = (capacidad de carga en el primer ciclo/capacidad de descarga en el primer ciclo) x 100 (%).

Aquí, la capacidad de carga en el primer ciclo se calculó mediante la siguiente ecuación:

· Capacidad de carga en el primer ciclo = (capacidad de carga en carga a corriente constante durante 90 minutos después de verter e impregnar la solución electrolítica no acuosa en la preparación de la batería laminada + capacidad de carga después de dejar en reposo a temperatura ambiente durante una semana).

25 Las características después de almacenamiento de la batería laminada a alta temperatura se calcularon mediante la siguiente ecuación:

· Tasa de retención de capacidad = (capacidad de descarga en el quinto ciclo/capacidad de descarga en el cuarto ciclo) x 100 (%).

30 Aún más, la tasa de recuperación de capacidad se calculó mediante la siguiente ecuación, llevando a cabo una carga-descarga, un ciclo en las mismas condiciones que en el quinto ciclo a temperatura normal:

· Tasa de recuperación de capacidad = (capacidad de descarga en el sexto ciclo/capacidad de descarga en el cuarto ciclo) x 100 (%)

[Tabla 13]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Bis(sulfonato) de metileno /EC (prop. en peso)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
			Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
				Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 3-1	3-1	0,006	92,6	82,2	91,9	119,4	91,0
Ejemplo 3-2	3-2		93,6	83,0	93,2	121,0	92,2
Ejemplo 3-3	3-3		94,1	83,6	93,7	121,6	93,0
Ejemplo 3-4	3-4		93,4	83,1	93,1	123,0	92,6
Ejemplo 3-5	3-5		93,1	82,2	92,1	124,2	92,2

ES 2 620 665 T3

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Bis(sulfonato) de metileno /EC (prop. en peso)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
			Eficacia de carga- descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
				Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 3-6	3-6	0,006	92,4	81,8	91,6	120,9	90,7
Ejemplo 3-7	3-7		93,5	82,6	92,7	121,9	91,8
Ejemplo 3-8	3-8		93,9	83,1	93,4	122,5	92,6
Ejemplo 3-9	3-9		93,1	82,7	92,9	123,8	92,3
Ejemplo 3-10	3-10		92,8	82,0	91,7	124,5	91,8
Ejemplo 3-11	3-11	0,006	92,5	82,1	91,8	119,6	90,9
Ejemplo 3-12	3-12		93,6	82,8	92,9	121,9	92,3
Ejemplo 3-13	3-13		93,9	83,4	93,7	121,7	92,9
Ejemplo 3-14	3-14		93,2	82,9	93,0	123,1	92,6
Ejemplo 3-15	3-15		92,9	82,0	92,0	124,3	92,4
Ejemplo 3-16	3-16	0,006	92,1	82,1	91,8	120,8	90,8
Ejemplo 3-17	3-17		93,1	82,7	93,0	121,7	91,9
Ejemplo 3-18	3-18		93,7	83,3	93,6	122,2	92,7
Ejemplo 3-19	3-19		93,1	82,8	93,1	123,6	92,5
Ejemplo 3-20	3-20		92,7	82,1	91,9	124,7	92,1
Ejemplo 3-21	3-21	0,006	92,3	82,2	91,8	119,6	90,9
Ejemplo 3-22	3-22		93,3	82,7	93,1	121,0	92,2
Ejemplo 3-23	3-23		93,8	83,2	93,6	121,7	92,9
Ejemplo 3-24	3-24		93,2	83,0	93,1	123,1	92,6
Ejemplo 3-25	3-25		92,8	82,1	92,2	124,3	92,3

[Tabla 14]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Bis(sulfonato) de metileno /EC (prop. en peso)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
			Eficacia de carga- descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
				Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 3-26	3-26	0,006	93,1	82,6	92,7	122,0	91,7
Ejemplo 3-27	3-27		93,8	83,2	93,4	122,6	92,4
Ejemplo 3-28	3-28		93,3	82,9	92,9	123,9	92,1
Ejemplo 3-29	3-29		92,9	82,3	91,7	124,6	91,7
Ejemplo 3-30	3-30	0,006	93,0	82,5	92,8	122,0	91,7
Ejemplo 3-31	3-31		93,7	83,1	93,5	122,6	92,4
Ejemplo 3-32	3-32		93,1	82,7	93,1	123,9	92,1
Ejemplo 3-33	3-33		92,9	82,0	91,9	124,6	91,7
Ejemplo 3-34	3-34	0,006	93,4	82,6	92,9	121,0	92,1
Ejemplo 3-35	3-35		94,0	83,5	93,7	121,7	92,8
Ejemplo 3-36	3-36		93,3	82,9	92,9	123,2	92,5
Ejemplo 3-37	3-37		93,0	82,2	92,0	124,8	92,0
Ejemplo 3-38	3-38	0,006	93,2	82,5	92,7	121,9	91,8
Ejemplo 3-39	3-39		93,8	83,0	93,4	122,5	92,7
Ejemplo 3-40	3-40		93,1	82,6	92,9	123,6	92,4
Ejemplo 3-41	3-41		92,8	81,9	91,7	125,2	92,1
Ejemplo 3-42	3-42	0,006	93,2	82,4	92,9	121,0	92,1
Ejemplo 3-43	3-43		93,9	83,3	93,6	121,7	92,8
Ejemplo 3-44	3-44		93,4	83,0	93,0	123,3	92,5
Ejemplo 3-45	3-45		92,8	82,1	92,0	124,7	92,1

Como resulta evidente a partir de los resultados de Tablas 13 a 14, se entiende que las baterías laminadas que usan la solución electrolítica no acuosa de la presente invención (Ejemplos 3-1 a 3-45) muestran una buena eficacia de carga-descarga en el primer ciclo.

- 5 Además, se entiende que muestran buenas características incluso después de 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 la formación de burbujas en la celda. Además, también en los resultados de la evaluación de las características de ciclo, es evidente que la solución electrolítica no acuosa de la presente invención exhibe buenas características.

- 10 Aún más, se entiende que como solución electrolítica no acuosa de la presente invención, a la que se añade el agente formador de película del electrodo negativo mejora el efecto en las características de ciclo en comparación con a la que no se añade el mismo. A partir de este resultado, se sugiere que el aumento en el número de ciclos en varios cientos de veces exhibe una diferencia en el efecto en las características de ciclo del mismo, en comparación con el caso en donde no se añade el agente formador de película del electrodo negativo, y el caso en donde se añade el agente formador de película del electrodo negativo.

Ejemplos 4-1 a 4-62

- 15 i) Preparación de una solución electrolítica estándar 4

La solución electrolítica estándar 4 se preparó por operación, etapa y procedimiento para que la temperatura del líquido en la preparación no excediera de 30 °C, de forma similar que en la solución electrolítica estándar 2, excepto en que se añadió cada sal de litio de un modo tal que la concentración de LiPF_6 fuera 1,15 mol/l, y la concentración de $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ fuera 0,05 mol/l, como sales de litio, en la solución electrolítica estándar 2 anterior.

- 20 ii) Preparación de una solución electrolítica no acuosa 4

Las soluciones electrolíticas no acuosas 4-1 a 4-62 se prepararon por adición de una cantidad determinada del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención y el agente formador de película del electrodo negativo, que se describe en las siguientes Tablas 15 a 17, a la solución electrolítica estándar 4 anterior, mediante operación, etapa y procedimiento similares que en la solución electrolítica no acuosa 2 anterior.

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

- 30 Se prepararon baterías laminadas usando cada solución electrolítica no acuosa que se muestra en las siguientes Tablas 15 a 17, de una forma similar que como en los Ejemplos 3-1 a 3-45 anteriores. Los resultados de la evaluación de la eficacia de carga-descarga en el primer ciclo, las características después de almacenamiento a alta temperatura y las características de ciclo a 25 °C de las baterías laminadas se muestran conjuntamente en las Tablas 15 a 17, llevando a cabo una operación similar que en los Ejemplos 3-1 a 3-45. Se debería observar que la eficacia de carga-descarga en el primer ciclo de las baterías laminadas, las características después de almacenamiento a alta temperatura de las baterías laminadas (tasa de retención de capacidad, tasa de recuperación de capacidad) también se calcularon de una forma similar que en los Ejemplos 3-1 a 3-45.

[Tabla 15]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
						Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
							Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 4-1	4-1	Compuesto n.º 1	0,2	Ninguno	-	91,8	81,3	91,3	121,3	90,7
Ejemplo 4-2	4-2			Anhídrido de ácido trifluoro acético	0,1	92,9	82,1	92,1	122,1	91,4
Ejemplo 4-3	4-3				0,2	93,5	82,6	92,8	122,7	92,1
Ejemplo 4-4	4-4				1,0	92,9	82,3	92,3	124,1	91,8
Ejemplo 4-5	4-5				1,5	92,7	81,6	91,3	126,0	91,1

ES 2 620 665 T3

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
						Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
							Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 4-6	4-6	Compuesto n.º 4	0,2	Ninguno	-	91,6	81,3	91,0	121,2	90,6
Ejemplo 4-7	4-7			Anhídrido de ácido trifluoro acético	0,1	92,8	81,7	91,8	122,3	91,2
Ejemplo 4-8	4-8				0,2	93,3	82,4	92,5	122,9	91,9
Ejemplo 4-9	4-9				1,0	92,6	82,0	91,9	124,2	91,8
Ejemplo 4-10	4-10				1,5	92,4	81,4	91,1	126,3	91,1
Ejemplo 4-11	4-11	Compuesto n.º 12	0,2	Ninguno	-	91,7	81,3	91,2	121,1	90,6
Ejemplo 4-12	4-12			Anhídrido de ácido trifluoro acético	0,1	92,9	82,0	92,0	122,1	91,3
Ejemplo 4-13	4-13				0,2	93,3	82,5	92,6	122,8	92,0
Ejemplo 4-14	4-14				1,0	92,7	82,2	92,2	124,1	91,8
Ejemplo 4-15	4-15				1,5	92,5	81,5	91,2	126,2	91,2
Ejemplo 4-16	4-16	Compuesto n.º 1	0,2	Anhídrido hexafluoro glutárico	0,1	93,1	82,3	92,3	121,9	91,6
Ejemplo 4-17	4-17				0,2	93,7	82,8	93,0	122,5	92,3
Ejemplo 4-18	4-18				1,0	93,1	82,4	92,4	124,0	91,9
Ejemplo 4-19	4-19				1,5	92,9	81,8	91,5	125,8	91,3
Ejemplo 4-20	4-20	Compuesto n.º 12	0,2	Anhídrido hexafluoro glutárico	0,1	93,1	82,2	92,2	121,9	91,5
Ejemplo 4-21	4-21				0,2	93,5	82,7	92,8	122,6	92,2
Ejemplo 4-22	4-22				1,0	92,9	82,4	92,4	123,9	92,0
Ejemplo 4-23	4-23				1,5	92,7	81,6	91,3	126,1	91,3
Ejemplo 4-24	4-24	Compuesto n.º 1	0,2	Anhídrido tetrafluoro ftálico	0,1	93,2	82,4	92,4	121,8	91,7
Ejemplo 4-25	4-25				0,2	93,8	82,9	93,1	122,4	92,4
Ejemplo 4-26	4-26				1,0	93,2	82,6	92,6	123,8	92,1
Ejemplo 4-27	4-27				1,5	93,0	81,8	91,5	125,8	91,3

[Tabla 16]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
						Eficacia de carga- descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h		Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)	
							Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)		
Ejemplo 4-28	4-28	Compuesto n.º 12	0,2	Anhídrido tetrafluoro ftálico	0,1	93,2	82,3	92,3	121,8	91,6
Ejemplo 4-29	4-29				0,2	93,6	82,8	92,9	122,5	92,3
Ejemplo 4-30	4-30				1,0	93,0	82,5	92,5	123,8	92,1
Ejemplo 4-31	4-31				1,5	92,8	81,7	91,4	126,0	91,4
Ejemplo 4-32	4-32	Compuesto n.º 1	0,2	Anhídrido 3-fluoro ftálico	0,1	93,0	82,2	92,2	122,0	91,5
Ejemplo 4-33	4-33				0,2	93,6	82,7	92,9	122,6	92,2
Ejemplo 4-34	4-34				1,0	93,0	82,4	92,4	124,0	91,9
Ejemplo 4-35	4-35				1,5	92,8	81,7	91,4	125,9	91,2
Ejemplo 4-36	4-36	Compuesto n.º 12	0,2	Anhídrido 3-fluoro ftálico	0,1	93,0	82,1	92,1	122,0	91,4
Ejemplo 4-37	4-37				0,2	93,4	82,6	92,7	122,7	92,1
Ejemplo 4-38	4-38				1,0	92,8	82,3	92,3	124,0	91,9
Ejemplo 4-39	4-39				1,5	92,6	81,6	91,3	126,1	91,3
Ejemplo 4-40	4-40	Compuesto n.º 1	0,2	Anhídrido succínico	0,1	93,1	82,3	92,3	121,9	91,6
Ejemplo 4-41	4-41				0,2	93,8	82,9	93,1	122,4	92,4
Ejemplo 4-42	4-42				1,0	93,1	82,5	92,5	123,9	92,0
Ejemplo 4-43	4-43				1,5	93,0	81,9	91,6	125,7	91,4
Ejemplo 4-44	4-44	Compuesto n.º 12	0,2	Anhídrido succínico	0,1	93,1	82,2	92,2	121,9	91,5
Ejemplo 4-45	4-45				0,2	93,6	82,8	92,9	122,5	92,3
Ejemplo 4-46	4-46				1,0	92,9	82,4	92,4	123,9	92,0
Ejemplo 4-47	4-47				1,5	92,8	81,8	91,5	125,9	91,5

[Tabla 17]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo 2	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo 3	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
										Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
											Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Tasa de retención de capacidad (%)	
Ejemplo 4-48	4-48	Compuesto n.º 1	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	Anhídrido hexafluoro glutárico	0,2	-	-	93,8	83,5	93,7	122,2	92,9
Ejemplo 4-49	4-49			Carbonato de vinileno	1,0	Anhídrido tetrafluoro ftálico	0,2	-	-	94,1	83,7	93,8	122,1	93,1
Ejemplo 4-50	4-50			Carbonato de vinileno	1,0	Anhídrido succínico	0,2	-	-	94,0	83,6	93,8	122,5	92,9
Ejemplo 4-51	4-51			Carbonato de vinileno	1,0	Carbonato de fluoro etileno	1,0	Anhídrido tetrafluoro ftálico	0,2	94,7	83,8	93,9	123,0	93,2
Ejemplo 4-52	4-52			Carbonato de fluoro etileno	2,0	Anhídrido tetrafluoro ftálico	0,2	-	-	94,5	83,6	93,6	122,6	92,8
Ejemplo 4-53	4-53	Compuesto n.º 4	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	Anhídrido hexafluoro glutárico	0,2	-	-	93,6	83,3	93,5	122,3	92,6
Ejemplo 4-54	4-54			Carbonato de vinileno	1,0	Anhídrido tetrafluoro ftálico	0,2	-	-	93,9	83,4	93,6	122,2	92,9
Ejemplo 4-55	4-55			Carbonato de vinileno	1,0	Anhídrido succínico	0,2	-	-	93,8	83,2	93,5	122,6	92,7
Ejemplo 4-56	4-56			Carbonato de vinileno	1,0	Carbonato de fluoro etileno	1,0	Anhídrido tetrafluoro ftálico	0,2	94,5	83,6	93,7	123,2	93,0
Ejemplo 4-57	4-57			Carbonato de fluoro etileno	2,0	Anhídrido tetrafluoro ftálico	0,2	-	-	94,3	83,3	93,4	122,7	92,6
Ejemplo 4-58	4-58	Compuesto n.º 12	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	Anhídrido hexafluoro glutárico	0,2	-	-	93,7	83,4	93,6	122,3	92,7
Ejemplo 4-59	4-59			Carbonato de vinileno	1,0	Anhídrido tetrafluoro ftálico	0,2	-	-	94,0	83,5	93,7	122,2	92,9
Ejemplo 4-60	4-60			Carbonato de vinileno	1,0	Anhídrido succínico	0,2	-	-	93,9	83,5	93,6	122,6	92,6
Ejemplo 4-61	4-61			Carbonato de vinileno	1,0	Carbonato de fluoro etileno	1,0	Anhídrido tetrafluoro ftálico	0,2	94,6	83,7	93,8	123,1	93,1
Ejemplo 4-62	4-62			Carbonato de fluoro etileno	2,0	Anhídrido tetrafluoro ftálico	0,2	-	-	94,4	83,5	93,4	122,5	92,7

Como resulta evidente a partir de los resultados de Tablas 15 a 17, se entiende que las baterías laminadas que usan la solución electrolítica no acuosa de la presente invención (Ejemplos 4-1 a 4-62) muestran una buena eficacia de carga-descarga en el primer ciclo. Además, se entiende que muestran buenas características incluso después de 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 la formación de burbujas en la celda. Además, también en el resultado de la evaluación de las características de ciclo, es evidente que la solución electrolítica no acuosa de la presente invención exhibe buenas características.

Las razones para poder mejorar las características de batería anteriores se estiman como sigue a continuación: es decir, el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, junto con el agente formador de película del electrodo negativo, se descomponen en una interfase entre la solución electrolítica no acuosa y el electrodo negativo para formar una capa de revestimiento reactiva que tiene menor resistencia.

La solución electrolítica no acuosa de la presente invención, al contener el derivado de bis(sulfonato) de metileno de la presente invención y el agente formador de película del electrodo negativo, exhibe un efecto de disminución en la capacidad irreversible inicial y mejora de la eficacia 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 exhibe también un efecto de mejora de las características de ciclo, un aumento en el número de ciclos en varios cientos de veces, exhibe una gran diferencia en el efecto de las características del

mismo.

Ejemplos 5-1 a 5-87

i) Preparación de una solución electrolítica estándar 5

- 5 La solución electrolítica estándar 5 se preparó mediante operación, etapa y procedimiento para que la temperatura del líquido en la preparación no excediera de 30 °C, de una forma similar que en la solución electrolítica estándar 2, excepto en que cada sal de litio se añadió de un modo tal que la concentración de LiPF_6 fuera 1,2 mol/l, y la concentración de LiBF_4 fuera 0,02 mol/l, como sales de litio, en la solución electrolítica estándar 2 anterior.

ii) Preparación de una solución electrolítica no acuosa 5

- 10 Las soluciones electrolíticas no acuosas 5-1 a 5-87 se prepararon por adición de una cantidad determinada del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo, y el inhibidor de formación de burbujas que se describe en las siguientes Tablas 18 a 21, a la solución electrolítica estándar 5 anterior, mediante operación, etapa y procedimiento similares que en la solución electrolítica no acuosa 2 anterior.

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

- 15 Se prepararon baterías laminadas usando cada solución electrolítica no acuosa que se muestra en las siguientes Tablas 18 a 21, de una forma similar que como en los Ejemplos 3-1 a 3-45 anteriores. Los resultados de la evaluación de la eficacia de carga-descarga en el primer ciclo, las características después de almacenamiento a alta temperatura y las características de ciclo a 25 °C de las baterías laminadas se muestran conjuntamente en las Tablas 18 a 21, llevando a cabo una operación similar que en los Ejemplos 3-1 a 3-45. Se debería observar que la
- 20 eficacia de carga-descarga en el primer ciclo de las baterías laminadas, las características después de almacenamiento a alta temperatura de las baterías laminadas (tasa de retención de capacidad, tasa de recuperación de capacidad) también se calcularon de una forma similar que en los Ejemplos 3-1 a 3-45.

[Tabla 18]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
								Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
									Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 5-1	5-1	Compuesto n.º 1	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	Ninguno	-	93,7	82,6	92,9	123,4	92,4
Ejemplo 5-2	5-2					γ-butirolactona	0,5	94,2	83,4	93,5	118,9	92,6
Ejemplo 5-3	5-3						1,0	94,1	83,6	93,7	118,5	92,7
Ejemplo 5-4	5-4						1,5	94,1	83,8	93,6	118,6	92,6
Ejemplo 5-5	5-5						2,0	94,0	83,5	93,5	118,8	92,4
Ejemplo 5-6	5-6						3,0	93,9	83,3	93,3	119,0	92,1
Ejemplo 5-7	5-7	Compuesto n.º 4	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	Ninguno	-	93,7	82,4	92,6	123,6	92,1
Ejemplo 5-8	5-8					γ-butirolactona	0,5	93,9	83,0	93,4	119,0	92,2
Ejemplo 5-9	5-9						1,0	93,8	83,4	93,6	118,4	92,4
Ejemplo 5-10	5-10						1,5	93,7	83,3	93,5	118,7	92,2
Ejemplo 5-11	5-11						2,0	93,6	83,1	93,3	118,9	92,0
Ejemplo 5-12	5-12						3,0	93,4	82,9	93,1	119,2	91,9
Ejemplo 5-13	5-13	Compuesto n.º 12	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	Ninguno	-	93,8	82,5	92,8	123,5	92,4
Ejemplo 5-14	5-14					γ-butirolactona	0,5	94,1	83,3	93,5	118,8	92,7
Ejemplo 5-15	5-15						1,0	94,0	83,7	93,8	118,3	92,9
Ejemplo 5-16	5-16						1,5	94,0	83,6	93,6	118,5	92,8
Ejemplo 5-17	5-17						2,0	93,9	83,4	93,5	118,7	92,5
Ejemplo 5-18	5-18						3,0	93,8	83,2	93,3	119,0	92,0
Ejemplo 5-19	5-19	Compuesto	0,2	Carbonato	1,0	γ-valero	0,5	94,1	83,2	93,4	119,0	92,5

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
								Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
									Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 5-20	5-20	n.º 1		de vinileno		lactona	1,0	94,0	83,4	93,6	118,6	92,6
Ejemplo 5-21	5-21						1,5	93,9	83,6	93,5	118,7	92,5
Ejemplo 5-22	5-22						2,0	93,9	83,3	93,4	118,9	92,2
Ejemplo 5-23	5-23						3,0	93,8	83,1	93,1	119,2	91,9
Ejemplo 5-24	5-24	Compuesto n.º 4	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	γ-valero lactona	0,5	93,8	82,8	93,3	119,1	92,1
Ejemplo 5-25	5-25						1,0	93,7	83,2	93,5	118,5	92,3
Ejemplo 5-26	5-26						1,5	93,6	83,1	93,4	118,8	92,1
Ejemplo 5-27	5-27						2,0	93,5	82,9	93,2	119,0	91,8
Ejemplo 5-28	5-28						3,0	93,3	82,7	92,9	119,4	91,7
Ejemplo 5-29	5-29	Compuesto n.º 12	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	γ-valero lactona	0,5	94,0	83,1	93,4	118,9	92,6
Ejemplo 5-30	5-30						1,0	93,9	83,5	93,7	118,4	92,8
Ejemplo 5-31	5-31						1,5	93,9	83,4	93,5	118,6	92,7
Ejemplo 5-32	5-32						2,0	93,8	83,2	93,4	118,8	92,3
Ejemplo 5-33	5-33						3,0	93,7	83,0	93,1	119,2	91,8

[Tabla 19]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
								Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
									Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 5-34	5-34	Compuesto n.º 1	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	Hexa fluorociclo trifos fazeno	0,5	94,0	83,5	93,6	118,8	92,7
Ejemplo 5-35	5-35						1,0	93,9	83,7	93,8	118,4	92,8
Ejemplo 5-36	5-36						1,5	94,0	83,9	93,7	118,5	92,7
Ejemplo 5-37	5-37						2,0	93,9	83,6	93,6	118,7	92,5
Ejemplo 5-38	5-38						3,0	93,8	83,4	93,4	118,9	92,1
Ejemplo 5-39	5-39	Compuesto n.º 4	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	Hexa fluorociclo trifos fazeno	0,5	94,0	83,1	93,5	118,9	92,3
Ejemplo 5-40	5-40						1,0	93,9	83,5	93,7	118,3	92,5
Ejemplo 5-41	5-41						1,5	93,8	83,4	93,6	118,6	92,3
Ejemplo 5-42	5-42						2,0	93,7	83,2	93,4	118,8	92,1
Ejemplo 5-43	5-43						3,0	93,6	83,0	93,1	119,1	91,9
Ejemplo 5-44	5-44	Compuesto n.º 12	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	Hexa fluorociclo trifos fazeno	0,5	94,0	83,4	93,6	118,7	92,8
Ejemplo 5-45	5-45						1,0	93,9	83,8	93,9	118,2	93,0
Ejemplo 5-46	5-46						1,5	94,1	83,7	93,7	118,4	92,9
Ejemplo 5-47	5-47						2,0	93,8	83,5	93,6	118,6	92,6
Ejemplo 5-48	5-48						3,0	93,8	83,3	93,3	118,9	92,0

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
								Eficacia de carga- descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
									Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 5-49	5-49	Compuesto n.º 1	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	Etoxi penta fluoro ciclotri fosfazeno	0,5	94,1	83,6	93,7	118,7	92,8
Ejemplo 5-50	5-50						1,0	94,2	83,8	93,9	118,3	92,9
Ejemplo 5-51	5-51						1,5	94,1	84,0	93,8	118,4	92,8
Ejemplo 5-52	5-52						2,0	94,0	83,7	93,7	118,6	92,5
Ejemplo 5-53	5-53						3,0	93,8	83,5	93,4	118,8	92,2
Ejemplo 5-54	5-54	Compuesto n.º 4	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	Etoxi penta fluoro ciclotri fosfazeno	0,5	93,8	83,2	93,6	118,8	92,4
Ejemplo 5-55	5-55						1,0	93,9	83,6	93,8	118,2	92,6
Ejemplo 5-56	5-56						1,5	93,8	83,5	93,7	118,5	92,4
Ejemplo 5-57	5-57						2,0	93,7	83,3	93,5	118,7	92,1
Ejemplo 5-58	5-58						3,0	93,5	83,1	93,2	119,0	92,0
Ejemplo 5-59	5-59	Compuesto n.º 12	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	Etoxi penta fluoro ciclotri fosfazeno	0,5	94,0	83,5	93,7	118,6	92,9
Ejemplo 5-60	5-60						1,0	93,9	83,9	94,0	118,1	93,1
Ejemplo 5-61	5-61						1,5	94,1	83,8	93,8	118,3	93,0
Ejemplo 5-62	5-62						2,0	94,0	83,6	93,7	118,5	92,6
Ejemplo 5-63	5-63						3,0	93,9	83,4	93,4	118,8	92,1

[Tabla 20]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 2	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
										Eficacia de carga- descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
											Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 5-64	5-64	Compuesto n.º 1	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	γ -butirolactona	0,5	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	94,1	83,5	93,7	117,9	92,7
Ejemplo 5-65	5-65							Etoxi penta fluorociclo trifosfazeno	0,5	94,0	83,7	93,8	117,8	92,8
Ejemplo 5-66	5-66							Fenoxipenta fluorociclo trifosfazeno	0,5	93,9	83,6	93,7	117,9	92,7
Ejemplo 5-67	5-67							Etoxi penta fluorociclo trifosfazeno	0,5	94,2	83,7	94,0	117,5	93,1
Ejemplo 5-68	5-68							Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	93,9	83,5	93,6	118,1	92,6
Ejemplo 5-69	5-69							Fenoxipenta fluorociclo trifosfazeno	0,5	94,1	83,6	93,9	117,6	93,0
Ejemplo 5-70	5-70		Carbonato de fluoro etileno	2,0	γ -butirolactona			Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	93,9	83,7	93,7	117,8	92,7
Ejemplo 5-71	5-71							Etoxi penta fluorociclo trifosfazeno	0,5	94,0	83,7	93,8	117,7	92,8

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 2	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
										Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
											Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 5-72	5-72	Compuesto n.º 4	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	93,8	83,4	93,6	118,2	92,4
Ejemplo 5-73	5-73							Etoxipenta fluorociclo trifosfazeno	0,5	93,9	83,5	93,7	118,1	92,5
Ejemplo 5-74	5-74							Fenoxipenta fluorociclo trifosfazeno	0,5	93,8	83,5	93,7	118,0	92,6
Ejemplo 5-75	5-75							Etoxipenta fluorociclo trifosfazeno	0,5	94,0	83,6	93,9	117,8	92,7
Ejemplo 5-76	5-76							Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	93,8	83,4	93,5	118,4	92,3
Ejemplo 5-77	5-77							Fenoxipenta fluorociclo trifosfazeno	0,5	93,9	83,5	93,8	117,9	92,6
Ejemplo 5-78	5-78			Carbonato de fluoro etileno	2,0	γ-butirolactona		Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	93,8	83,6	93,6	118,1	92,4
Ejemplo 5-79	5-79							Etoxipenta fluorociclo trifosfazeno	0,5	93,9	83,7	93,7	118,2	92,5

[Tabla 21]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 2	Cantidad de adición del mismo (%)	Resultado de la evaluación en batería laminada				
										Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
											Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 5-80	5-80	Compuesto n.º 12	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	93,9	83,8	93,8	118,0	92,8
Ejemplo 5-81	5-81						0,5	Etoxipenta fluorociclo trifosfazeno	0,5	94,0	83,9	93,9	117,9	92,8
Ejemplo 5-82	5-82						0,5	Fenoxipenta fluorociclo trifosfazeno	0,5	93,9	83,7	93,8	118,0	92,9
Ejemplo 5-83	5-83						0,5	Etoxipenta fluorociclo trifosfazeno	0,5	94,0	84,0	94,0	117,9	93,2
Ejemplo 5-84	5-84						0,5	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	93,9	83,7	93,7	118,3	92,7
Ejemplo 5-85	5-85						0,5	Fenoxipenta fluorociclo trifosfazeno	0,5	94,1	84,0	94,1	117,9	93,1
Ejemplo 5-86	5-86			Carbonato de fluoro etileno	2,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	94,0	84,0	93,8	117,9	92,9
Ejemplo 5-87	5-87						0,5	Etoxipenta fluorociclo trifosfazeno	0,5	93,9	83,9	93,6	118,1	92,7

- 5 Como resulta evidente a partir de los resultados de las Tablas 18 a 21, se entiende que las baterías laminadas que usan la solución electrolítica no acuosa de la presente invención (Ejemplos 5-1 a 5-87) muestran una buena eficacia de carga-descarga en el primer ciclo. Se entiende que muestran buenas características incluso después de 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 la formación de burbujas en la celda. En particular, se observa significativamente el efecto de supresión de formación de burbujas en la celda después de almacenamiento. Además, también en el resultado de la evaluación de las características de ciclo, es evidente que la solución electrolítica no acuosa de la presente
- 10

invención exhibe buenas características.

Aún más, se entendió que la solución electrolítica no acuosa de la presente invención permite suprimir, por ejemplo, una reacción de descomposición de una sustancia de carbono del electrodo negativo en almacenamiento a alta temperatura mediante fluoruro de hidrógeno, por adición de un inhibidor de formación de burbujas, por ejemplo, γ -butirolactona o similar, y dando como resultado un efecto de supresión de la generación de dióxido de carbono gaseoso en almacenamiento a alta temperatura, y la supresión de la formación de burbujas en la celda después de almacenamiento a alta temperatura. Por otra parte, en el caso de usar el derivado de ciclotrifosfazeno representado por la fórmula general [6] como inhibidor de formación de burbujas, se estima que el inhibidor de formación de burbujas en la solución electrolítica no acuosa de la presente invención se descompone oxidativamente antes que el disolvente no acuoso o el agente formador de película del electrodo negativo remanente en la carga inicial, para formar un revestimiento protector en el electrodo positivo, y se considera que se suprime la descomposición oxidativa del disolvente no acuoso o del agente formador de película del electrodo negativo en la superficie del electrodo positivo y, como resultado, se suprime la formación de burbujas en la celda, en particular, después de almacenamiento a alta temperatura.

Además, se considera que la solución electrolítica no acuosa de la presente invención se descompone también en el lado del electrodo positivo, a juzgar por la energía HOMO del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, para formar un buen revestimiento reactivo, que disminuye la resistencia de interfase entre el electrodo positivo y la solución electrolítica, que da como resultado la posibilidad de contribuir a una disminución en la resistencia interna de la batería, la mejora de las características después de almacenamiento a alta temperatura, y la supresión de la formación de burbujas en la celda.

Como se ha mostrado anteriormente, al combinar el uso del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente de formación de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas anterior, se pueden obtener buenas características de ciclo a 25 °C y características después de almacenamiento a alta temperatura, de una forma similar que en el caso de añadir el derivado de bis(sulfonato) de metileno solo. Además, la formación de burbujas de la batería en estado de reposo alta temperatura se suprime bien.

Ejemplos 6-1 a 6-54 y Ejemplos Comparativos 6-1 a 6-6

i) Preparación de una solución electrolítica estándar 6

La solución electrolítica estándar 6 se preparó mediante operación, etapa y procedimiento para que la temperatura del líquido en la preparación no excediera de 30 °C, de una forma similar que en la solución electrolítica estándar 2, excepto en que cada sal de litio se añadió de un modo tal que la concentración de LiPF₆ fuera 1,2 mol/l, y la concentración de borato de bis[oxalato-O,O']litio fuera 0,01 mol/l, como sales de litio, en la solución electrolítica estándar 3 anterior.

ii) Preparación de una solución electrolítica no acuosa 6

Las soluciones electrolíticas no acuosas 6-1 a 6-30 se prepararon por adición de una cantidad predeterminada del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas que se describe en la siguiente Tabla 22, a la solución electrolítica estándar 6 anterior, mediante operación, etapa y procedimiento similares que en la solución electrolítica no acuosa 2 anterior.

[Tabla 22]

Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 2	Cantidad de adición del mismo (%)
6-1	Compuesto n.º 1	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	γ -butirolactona	0,5	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5
6-2				1,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-3				1,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-4				3,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-5				3,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5

Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 2	Cantidad de adición del mismo (%)
6-6		0,5	Carbonato de fluoroetileno	5,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5
6-7				5,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-8				5,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-9				10,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-10				10,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-11	Compuesto n.º 4	0,2	Carbonato de vinileno	1,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5
6-12				1,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-13				1,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-14				3,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-15				3,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-16		0,5	Carbonato de fluoroetileno	5,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5
6-17				5,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-18				5,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-19				10,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-20				10,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-21		0,2	Carbonato de vinileno	1,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5
6-22				1,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-23				1,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-24				3,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-25				3,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-26	Compuesto n.º 12	0,5	Carbonato de fluoroetileno	5,0	γ-butirolactona	0,5	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5
6-27				5,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-28				5,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-29				10,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
6-30				10,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5

Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 2	Cantidad de adición del mismo (%)
6-31	Ninguno	-	Ninguno	-	Ninguno	-	Ninguno	-

(Ejemplos 6-1 a 6-9)

Se preparó un electrodo positivo usando LiFePO_4 , en lugar del material activo de electrodo positivo usado en el Ejemplo 2-3. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo por mezcla de 90 partes en masa de LiFePO_4 en polvo, 5 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló con una solución, donde se disolvieron 5 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piroridona, con antelación. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (las soluciones electrolíticas no acuosas n.º 6-1 a 6-3, 6-11 a 6-13, y 6-21 a 6-23 usadas se describen en la Tabla 22 y la Tabla 23) de una forma similar que en el Ejemplo 2-3, excepto en que se revistió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo hecho de una lámina de aluminio, se secó, y a continuación se moldeó por compresión a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo de tipo banda. Se debería observar que la evaluación de la batería se llevó a cabo en unas condiciones de evaluación similares a las del Ejemplo 2-33, excepto en que la tensión de finalización de carga se ajustó a 3,6 V, y la tensión de finalización de descarga se ajustó a 2,0 V. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 23.

(Ejemplo Comparativo 6-1)

Se preparó una batería laminada de una forma similar que en el Ejemplo 6-1, excepto en que, como solución electrolítica no acuosa, se usó una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas (solución electrolítica no acuosa n.º 6-31 (no se añadieron los compuestos)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 25 °C de la batería laminada se muestra junto con la Tabla 23.

(Ejemplos 6-10 a 6-18)

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 2-3. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo por mezcla de 92 partes en masa de $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ en polvo, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló con una solución, donde se disolvieron 4 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piroridona, con antelación. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (las soluciones electrolíticas no acuosas usadas se describen en la Tabla 22 y la Tabla 23 de una forma similar que anteriormente) de una forma similar que en el Ejemplo 2-3, excepto en que se revistió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo hecho de una lámina de aluminio, se secó, y a continuación se moldeó por compresión a presión, se cortó a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo de tipo banda. Se debería observar que la evaluación de la batería se llevó a cabo en unas condiciones de evaluación similares a las del Ejemplo 2-37, excepto en que la tensión de finalización de carga se ajustó a 4,2 V, y la tensión de finalización de descarga se ajustó a 3,0 V. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 23.

(Ejemplo Comparativo 6-2)

Se preparó una batería laminada de una forma similar que en el Ejemplos 6-10, excepto en que, como solución electrolítica no acuosa, se usó una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas (solución electrolítica no acuosa n.º 6-31 (no se añadieron los compuestos)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 25 °C de la batería laminada se muestra junto con la Tabla 23.

(Ejemplos 6-19 a 6-27)

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 2-3. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo por mezcla de 92 partes en masa de $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$ en polvo, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló con una solución, donde se disolvieron 4 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piroridona, con antelación. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (las soluciones electrolíticas no acuosas usadas se describen en la Tabla 22 y la Tabla 23 de una forma similar que anteriormente) de una forma similar que en el Ejemplo 2-3,

excepto en que se revistió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo hecho de una lámina de aluminio, se secó, y a continuación se moldeó por compresión a presión, se cortó a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo de tipo banda, y a continuación, se preparó un grupo de electrodos enfrentando el electrodo positivo y un electrodo negativo, mediante una disposición del lado de polipropileno de un separador hecho de una película de dos capas de polipropileno-polietileno microporosos, en el lado del electrodo positivo. Se debería observar que la evaluación de la batería se llevó a cabo en unas condiciones de evaluación similares a las del Ejemplo 2-35, excepto en que la tensión de finalización de carga se ajustó a 4,3 V, y la tensión de finalización de descarga se ajustó a 3,0 V. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 23.

(Ejemplo Comparativo 6-3)

Se preparó una batería laminada de una forma similar que en el Ejemplo 6-19, excepto en que, como solución electrolítica no acuosa, se usó una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas (solución electrolítica no acuosa n.º 6-31 (no se añadieron los compuestos)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 25 °C de la batería laminada se muestra junto con la Tabla 23.

[Tabla 23]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Material activo de electrodo positivo/separador/material activo de electrodo negativo	Resultado de la evaluación en batería laminada (Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%))
Ejemplo 6-1	6-1	LiFePO ₄ /Separador de polietileno microporoso/MCMB25-28	87,9
Ejemplo 6-2	6-2		88,2
Ejemplo 6-3	6-3		87,9
Ejemplo 6-4	6-11		88,5
Ejemplo 6-5	6-12		88,7
Ejemplo 6-6	6-13		88,6
Ejemplo 6-7	6-21		89,3
Ejemplo 6-8	6-22		89,5
Ejemplo 6-9	6-23		89,2
Ejemplo Comparativo 6-1	6-31		71,5
Ejemplo 6-10	6-1	LiMn _{1,95} Al _{0,05} O ₄ /Separador de polietileno microporoso /MCMB25-28	88,6
Ejemplo 6-11	6-2		88,9
Ejemplo 6-12	6-3		88,7
Ejemplo 6-13	6-11		88,2
Ejemplo 6-14	6-12		88,3
Ejemplo 6-15	6-13		88,2
Ejemplo 6-16	6-21		89,0
Ejemplo 6-17	6-22		89,3
Ejemplo 6-18	6-23		89,1
Ejemplo Comparativo 6-2	6-31		70,9
Ejemplo 6-19	6-1	Li[Mn _{0,2} Ni _{0,6} Co _{0,2}] ₂ /Separador de dos capas de polipropileno-polietileno microporoso/MCMB25-28	87,6
Ejemplo 6-20	6-2		87,9
Ejemplo 6-21	6-3		87,7
Ejemplo 6-22	6-11		87,1
Ejemplo 6-23	6-12		87,3
Ejemplo 6-24	6-13		87,2

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Material activo de electrodo positivo/separador/material activo de electrodo negativo	Resultado de la evaluación en batería laminada (Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%))
Ejemplo 6-25	6-21		88,1
Ejemplo 6-26	6-22		88,3
Ejemplo 6-27	6-23		88,2
Ejemplo Comparativo 6-3	6-31		70,1

Como resulta evidente a partir de los resultados de la Tabla 23, se entiende que las baterías laminadas que usan la solución electrolítica no acuosa de la presente invención (Ejemplos 6-1 a 6-27) muestran cada una, una tasa de retención de capacidad significativa después de ciclo, en comparación con el uso de las baterías de los Ejemplos Comparativos 6-1 a 6-3.

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

(Ejemplos 6-28 a 6-42)

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 2-3. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo negativo por mezcla de 95 partes en masa de grafito esférico en polvo, 2 partes en masa de carboximetilcelulosa, como espesante, 3 partes en masa de caucho de estireno-butadieno, como agente de unión y una cantidad adecuada de agua como disolvente, y por dispersión uniforme y mezcla. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (las soluciones electrolíticas no acuosas usadas n.º 6-4 a 6-8, 6-14 a 6-18, 6-24 a 6-28 se describen en la Tabla 22) de una forma similar que en el Ejemplo 2-3, excepto en que esta suspensión de mezcla de electrodo negativo se revistió sobre un colector de electrodo negativo hecho de una lámina de cobre, se secó, y a continuación se moldeó por compresión a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo negativo de tipo banda. Se debería observar que la evaluación de la batería se llevó a cabo de una forma similar que en el Ejemplo 2-3, excepto en que la tensión de finalización de carga se ajustó a 4,2 V, y la tensión de finalización de descarga se ajustó a 3,0 V. Los resultados de la evaluación de la eficacia de carga-descarga en el primer ciclo, las características después de almacenamiento a alta temperatura y las características de ciclo a 25 °C de las baterías laminadas se muestran conjuntamente en la Tabla 24.

(Ejemplo Comparativo 6-4)

Se preparó una batería laminada de una forma similar que en el Ejemplo 6-28, excepto en que, como solución electrolítica no acuosa, se usó una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas (solución electrolítica no acuosa n.º 6-31 (no se añadieron los compuestos)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 25 °C de la misma batería laminada se muestra junto con la Tabla 24.

[Tabla 24]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Material activo de electrodo positivo/separador/ material activo de electrodo negativo	Resultado de la evaluación para batería laminada				
			Eficacia de carga- descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
				Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 6-28	6-4	LiCoO ₂ /Separador de polietileno microporoso/Grafito esférico GDR	93,2	89,1	94,3	117,0	93,0
Ejemplo 6-29	6-5		93,5	89,3	94,8	116,9	93,3
Ejemplo 6-30	6-6		93,9	89,2	94,1	117,9	93,8

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Material activo de electrodo positivo/separador/material activo de electrodo negativo	Resultado de la evaluación para batería laminada				
			Eficacia de carga-descarga en el primer ciclo (%)	después de almacenamiento a 85 °C, 24 h			Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%)
				Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de recuperación de capacidad (%)	Formación de burbujas en la celda (%)	
Ejemplo 6-31	6-7		94,1	89,0	94,0	117,8	94,1
Ejemplo 6-32	6-8		94,0	88,9	93,8	118,1	93,8
Ejemplo 6-33	6-14		92,9	89,0	94,2	117,6	92,9
Ejemplo 6-34	6-15		93,1	89,1	94,5	117,1	93,1
Ejemplo 6-35	6-16		93,4	89,0	94,0	117,9	93,5
Ejemplo 6-36	6-17		93,7	88,9	93,9	118,2	93,6
Ejemplo 6-37	6-18		93,6	88,8	93,8	118,5	93,2
Ejemplo 6-38	6-24		93,1	88,9	94,1	116,9	92,9
Ejemplo 6-39	6-25		93,4	89,2	94,6	116,8	93,1
Ejemplo 6-40	6-26		93,7	89,1	94,0	117,7	93,6
Ejemplo 6-41	6-27		94,0	88,9	93,8	117,9	94,0
Ejemplo 6-42	6-28		93,9	88,7	93,7	118,2	93,7
Ejemplo Comparativo 6-4	6-31		90,4	75,4	82,1	148,2	71,5

Como resulta evidente a partir de los resultados de la Tabla 24, se entiende que las baterías laminadas que usan la solución electrolítica no acuosa de la presente invención (Ejemplos 6-28 a 6-42) muestran una tasa de retención de capacidad significativa después de ciclo respectivamente, en comparación con el caso de usar la batería del Ejemplo Comparativo 6-4.

Se entiende que la solución electrolítica no acuosa de la presente invención muestra un buen efecto, incluso en el caso de usar el electrodo positivo que contiene cobaltato de litio como material activo de electrodo positivo, y el electrodo negativo que contiene grafito esférico como material activo de electrodo negativo.

(Ejemplos 6-43 a 6-48, y Ejemplo Comparativo 6-5)

Se preparó un electrodo negativo usando Sn en polvo como materia prima de un material activo de electrodo negativo, en lugar del material activo de electrodo negativo usado en el Ejemplo 2-3. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo negativo por mezcla de 78 partes en masa de Sn en polvo, 15 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló con una solución, donde se disolvieron 7 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piroridona, con antelación. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (las soluciones electrolíticas no acuosas usadas n.º 6-9 a 6-10, 6-19 a 6-20, 6-29 a 6-30 se describen en la Tabla 22) llevando a cabo una operación de una forma similar que en el Ejemplo 2-3, excepto en que esta suspensión de mezcla de electrodo negativo se revistió sobre un colector de electrodo negativo hecho de una lámina de cobre, se secó, y a continuación se moldeó por compresión a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo negativo de tipo banda. Se debería observar que la evaluación de la batería se llevó a cabo en unas condiciones de evaluación similares a las del Ejemplo 2-3, excepto en que la tensión de finalización de carga se ajustó a 4,2 V, y la tensión de finalización de descarga se ajustó a 2,5 V. Las características de ciclo a 25 °C de la batería laminada se muestran en la Tabla 25.

(Ejemplo Comparativo 6-5)

Se preparó una batería laminada de una forma similar que en los Ejemplos 6-28 a 6-42, excepto en que, como solución electrolítica no acuosa, se usó una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas (solución electrolítica no acuosa n.º 6-31 (no se añadieron los compuestos)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 25 °C de la batería laminada se muestra junto con la Tabla 25.

(Ejemplos 6-49 a 6-54)

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 6-43 a 6-48. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo por mezcla de 92 partes en masa de $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$ en polvo, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló con una solución, donde se disolvieron 4 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piroridona, con antelación. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (las soluciones electrolíticas no acuosas usadas n.º 6-9 a 6-10, 6-19 a 6-20, 6-29 a 6-30 se describen en la Tabla 22) de una forma similar que en el Ejemplos 6-43 a 6-48, excepto en que se revistió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo hecho de una lámina de aluminio, se secó, y a continuación se moldeó por compresión a presión, se cortó a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo de tipo banda, y a continuación, se preparó un grupo de electrodos enfrentando el electrodo positivo y un electrodo negativo, mediante una disposición del lado de polipropileno de un separador hecho de una película de dos capas de polipropileno-polietileno microporosos, en el lado del electrodo positivo. Se debería observar que la evaluación de la batería se llevó a cabo en unas condiciones de evaluación similares a las del Ejemplos 6-43 a 6-48, excepto en que la tensión de finalización de carga se ajustó a 4,25 V, y la tensión de finalización de descarga se ajustó a 2,5 V. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 25 °C de la batería laminada se muestra en la Tabla 25.

(Ejemplo Comparativo 6-6)

Se preparó una batería laminada de una forma similar que en los Ejemplos 6-49 a 6-54, excepto en que, como solución electrolítica no acuosa, se usó una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas (solución electrolítica no acuosa n.º 6-31 (no se añadieron los compuestos)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 25 °C de la batería laminada se muestra junto con la Tabla 25.

[Tabla 25]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Material activo de electrodo positivo/separador/material activo de electrodo negativo	Resultado de la evaluación en batería laminada (Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 25 °C (%))
Ejemplo 6-43	6-9	LiCoO ₂ /Separador de polietileno microporoso/Sn	88,5
Ejemplo 6-44	6-10		88,8
Ejemplo 6-45	6-19		88,3
Ejemplo 6-46	6-20		88,4
Ejemplo 6-47	6-29		88,7
Ejemplo 6-48	6-30		88,9
Ejemplo Comparativo 6-5	6-31		70,9
Ejemplo 6-49	6-9	Li[Mn _{0,2} Ni _{0,6} Co _{0,2}]O ₂ /Separador de dos capas de polipropileno-polietileno microporoso/Sn	87,5
Ejemplo 6-50	6-10		87,4
Ejemplo 6-51	6-19		87,1
Ejemplo 6-52	6-20		87,4
Ejemplo 6-53	6-29		87,7
Ejemplo 6-54	6-30		87,5
Ejemplo Comparativo 6-6	6-31		69,8

Como resulta evidente a partir del resultado de la Tabla 25, se entiende que las baterías laminadas que usan la solución electrolítica no acuosa de la presente invención (Ejemplos 6-43 a 6-54) muestran una tasa de retención de capacidad significativa después de ciclo, en comparación con el uso de las baterías de los Ejemplos Comparativos 6-5 a 6-6. Además, se entiende que las baterías que usan la solución electrolítica no acuosa de la presente invención proporcionan altas características de batería no dependiendo del tipo de material activo de electrodo positivo.

Ejemplos 7-1 a 7-18 y Ejemplos Comparativos 7-1 a 7-3

i) Preparación de una solución electrolítica estándar 7

En una caja seca que tenía un punto de rocío de -50 °C o inferior, usando carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y γ -butirolactona, calentados y disueltos con antelación, se preparó un disolvente mixto (en una proporción en volumen de 1:1:4), y a continuación se añadieron LiBF_4 , y borato de bis[oxalato-O,O']lítico, como sales de litio, de un modo tal que se consiguiera una concentración de cada uno de los mismos de 2,0 mol/l y 0,01 mol/l, respectivamente, para preparar la solución electrolítica estándar 7. Se debería observar que, en esta preparación, en lo que respecta a la adición de LiBF_4 , de un modo tal que la temperatura del líquido no excediera de 30 °C, en primer lugar se añadió y se disolvió un 30 % en peso del LiBF_4 total en el disolvente mixto, mezclado con antelación, y a continuación se repitió dos veces una operación de adición y solución de un 30 % en peso del LiBF_4 total, y finalmente se añadió y se disolvió el 10 % en peso restante de LiBF_4 . Después de eso, por adición y disolución adicional de borato de bis[oxalato-O,O']lítico, en una cantidad predeterminada, se preparó la solución electrolítica estándar 7. La temperatura máxima del líquido en (A) la etapa de mezcla de disolvente no acuoso y (B) la etapa de disolución de sal de litio, en la preparación de la solución electrolítica convencional 7, fue 22 °C y 26 °C, respectivamente.

ii) Preparación de una solución electrolítica no acuosa 7

Las soluciones electrolíticas no acuosas 7-1 a 7-6 se prepararon por adición de una cantidad predeterminada del derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas que se describen en la siguiente Tabla 26, a la solución electrolítica estándar 7 anterior, mediante operación, etapa y procedimientos similares a los de la solución electrolítica no acuosa 2 anterior. Además, la solución electrolítica no acuosa 7-7, a la que no se añadieron el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas (blanco: solución electrolítica estándar 7), se usó como Ejemplo Comparativo.

[Tabla 26]

Solución electrolítica no acuosa n.º	Compuesto n.º	Cantidad de adición del mismo (%)	Agente formador de película del electrodo negativo	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 1	Cantidad de adición del mismo (%)	Inhibidor de formación de burbujas 2	Cantidad de adición del mismo (%)
7-1	Compuesto n.º 1	0,2	Carbonato de fluoroetileno	1,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
7-2				1,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
7-3	Compuesto n.º 4	0,2		1,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
7-4				1,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
7-5	Compuesto n.º 12	0,2		1,0	Hexafluorociclo trifosfazeno	0,5	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
7-6				1,0	Etoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5	Fenoxipentafluoro ciclotrifosfazeno	0,5
7-7	Ninguno	-	Ninguno	-	Ninguno	-	Ninguno	-

(Ejemplos 7-1 a 7-6)

Se preparó un electrodo negativo usando $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en polvo como materia prima de un material activo de electrodo negativo, en lugar del material activo de electrodo negativo usado en el Ejemplo 2-3. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo negativo por mezcla de 85 partes en masa de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (diámetro medio de partícula de 0,90 μm), 5 partes en masa de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (diámetro medio de partícula de 3,40 μm), que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló con una solución, donde se disolvieron 10 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piridona, con antelación. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (las soluciones electrolíticas no acuosas usadas n.º 7-1 a 7-6 se describen en la Tabla 26) llevando a cabo una operación de una forma similar que en el Ejemplo 19, excepto en que esta

suspensión de mezcla de electrodo negativo se revistió sobre un colector de electrodo negativo hecho de una lámina de cobre, se secó, y a continuación se moldeó por compresión a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo negativo de tipo banda. Se debería observar que la evaluación de la batería se llevó a cabo en unas condiciones de evaluación similares a las del Ejemplo 2-3, excepto en que la tensión de finalización de carga se ajustó a 2,7 V, y la tensión de finalización de descarga se ajustó a 1,5 V, y la temperatura de la evaluación de las características de ciclo se ajustó a 45 °C. Las características de ciclo a 45 °C de la batería laminada se muestran en la Tabla 27.

(Ejemplo Comparativo 7-1)

Se preparó una batería laminada de una forma similar que en el Ejemplos 7-1 a 7-6, excepto en que, como solución electrolítica no acuosa, se usó una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas (solución electrolítica no acuosa n.º 7-7 (no se añadieron los compuestos)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 45 °C de la batería laminada se muestra junto con la Tabla 27.

(Ejemplos 7-7 a 7-12)

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 7-7 a 7-6. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo por mezcla de 92 partes en masa de $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ en polvo, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló con una solución, donde se disolvieron 4 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piroridona, con antelación. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (las soluciones electrolíticas no acuosas usadas n.º 7-1 a 7-6 se describen en la Tabla 26) de una forma similar que en el Ejemplos 7-1 a 7-6, excepto en que se revistió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo hecho de una lámina de aluminio, se secó, y a continuación se moldeó por compresión a presión, y se cortó a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo de tipo banda.

(Ejemplo Comparativo 7-2)

Se preparó una batería laminada de una forma similar que en el Ejemplos 7-1 a 7-12, excepto en que, como solución electrolítica no acuosa, se usó una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas (solución electrolítica no acuosa n.º 7-7 (no se añadieron los compuestos)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 45 °C de la batería laminada se muestra junto con la Tabla 27.

(Ejemplos 7-13 a 7-18)

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 7-1 a 7-6. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo positivo por mezcla de 92 partes en masa de $\text{Li}[\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_2$ en polvo, 4 partes en masa de negro de acetileno como agente conductor de electrones, que se añadió, se dispersó uniformemente y se mezcló con una solución, donde se disolvieron 4 partes en masa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), como agente de unión, en 1-metil-2-piroridona, con antelación. Se preparó una batería laminada y se llevó a cabo la evaluación de la batería (las soluciones electrolíticas no acuosas usadas n.º 7-1 a 7-6 se describen en la Tabla 26) de una forma similar que en el Ejemplos 7-1 a 7-6, excepto en que se revistió esta suspensión de mezcla de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo hecho de una lámina de aluminio, se secó, y a continuación se moldeó por compresión a presión, se cortó a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo de tipo banda, y a continuación, se preparó un grupo de electrodos enfrentando el electrodo positivo y un electrodo negativo, mediante una disposición del lado de polipropileno de un separador hecho de una película de dos capas de polipropileno-polietileno microporosos, en el lado del electrodo positivo.

(Ejemplo Comparativo 7-3)

Se preparó una batería laminada de una forma similar que en el Ejemplos 7-13 a 7-18, excepto en que, como solución electrolítica no acuosa, se usó una a la que no se añadió el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención, el agente formador de película del electrodo negativo y el inhibidor de formación de burbujas (la solución electrolítica no acuosa n.º 7-7 (no se añadieron los compuestos)), y se llevó a cabo la evaluación de la batería. El resultado de la evaluación de las características de ciclo a 45 °C de la misma batería laminada se muestra junto con la Tabla 27.

[Tabla 27]

	Solución electrolítica no acuosa n.º	Bis(sulfonato) de etileno/ EC + PC (prop. en peso)	Material activo de electrodo positivo/separador/ material activo de electrodo negativo	Resultado de la evaluación en batería laminada (Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos a 45 °C (%))
Ejemplo 7-1	7-1	0,007	LiCoO ₂ /Separador de polietileno microporoso/Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	88,9
Ejemplo 7-2	7-2	0,007		89,1
Ejemplo 7-3	7-3	0,007		89,0
Ejemplo 7-4	7-4	0,007		89,4
Ejemplo 7-5	7-5	0,007		89,5
Ejemplo 7-6	7-6	0,007		89,6
Ejemplo Comparativo 7-1	7-7	-		72,9
Ejemplo 7-7	7-1	0,007	LiMn _{1,95} Al _{0,05} O ₄ / Separador de polietileno microporoso/Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	87,8
Ejemplo 7-8	7-2	0,007		88,1
Ejemplo 7-9	7-3	0,007		88,0
Ejemplo 7-10	7-4	0,007		88,4
Ejemplo 7-11	7-5	0,007		88,2
Ejemplo 7-12	7-6	0,007		88,4
Ejemplo Comparativo 7-2	7-7	-		71,8
Ejemplo 7-13	7-1	0,007	Li[Mn _{0,2} Ni _{0,6} Co _{0,2}]O ₂ /Separador de dos capas de polipropileno-polietileno microporoso/Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	87,9
Ejemplo 7-14	7-2	0,007		88,1
Ejemplo 7-15	7-3	0,007		88,0
Ejemplo 7-16	7-4	0,007		88,4
Ejemplo 7-17	7-5	0,007		88,3
Ejemplo 7-18	7-6	0,007		88,5
Ejemplo Comparativo 7-3	7-7	-		71,8
*EC = Carbonato de etileno, PC = Carbonato de propileno				

Como resulta evidente a partir del resultado de la Tabla 27, se entiende que las baterías laminadas que usan la solución electrolítica no acuosa de la presente invención (Ejemplos 7-1 a 7-18) muestran una tasa de retención de capacidad significativa después de ciclo, en comparación con el uso de las baterías de los Ejemplos Comparativos 7-1 a 7-3.

Además, se entiende que una batería que usa la solución electrolítica no acuosa de la presente invención exhibe altas características de batería sin depender del tipo de material activo de electrodo positivo, incluso en el caso donde se usa un óxido de litio-titanio como el material activo de electrodo negativo.

La solución electrolítica no acuosa de la presente invención se caracteriza por que se añade el derivado de bis(sulfonato) de metileno pertinente para la presente invención y, cuando se usa en una batería, mejora las características de ciclo. Este efecto es significativo en un ciclo largo, es decir, en el caso donde el número de ciclos alcanza varios cientos o más, y parece indicar que da como resultado una alta tasa de retención de capacidad de la batería.

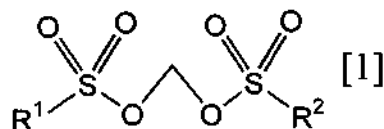
REIVINDICACIONES

1. Una solución electrolítica no acuosa que comprende los siguientes (1) a (3).

(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,

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

(3) un derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la siguiente fórmula general [1]:



10 (en donde R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo de sustitución, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquinilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 15 átomos de carbono o un grupo heterociclo, que puede tener un grupo de sustitución).

2. La solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 1, que comprende además al menos uno seleccionado de un agente formador de película de electrodo negativo y un inhibidor de formación de burbujas.

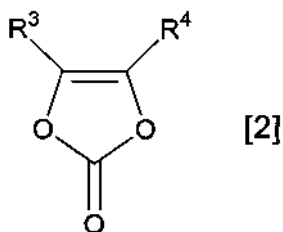
15 3. La solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende el derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la fórmula general [1], en un intervalo de un 0,01 a un 1 % en peso, en la solución electrolítica no acuosa.

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

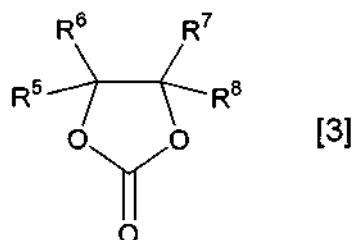
5. La solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 4, en donde la proporción de derivado de bis(sulfonato) de metileno/éster de carbonato cíclico (proporción en peso) está en un intervalo de 0,001 a 0,05.

25 6. La solución electrolítica no acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la sal de litio es al menos una sal de litio seleccionada del grupo de 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 y borato de difluoro[oxalato-O,O']litio.

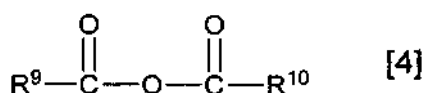
30 7. La solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 2, en donde el agente formador de película de electrodo negativo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un derivado de carbonato de vinileno representado por la siguiente fórmula general [2], un éster de carbonato cíclico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



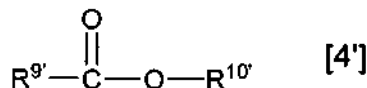
(en donde R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono),



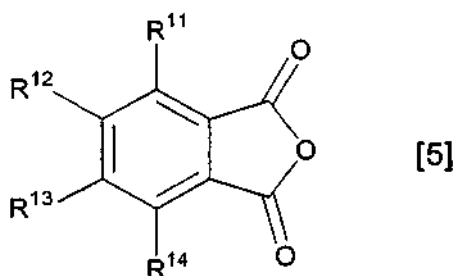
(en donde R^5 a R^8 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono; con la condición de que al menos uno entre R^5 a R^8 es un grupo haloalquilo),



(en donde R^9 y R^{10} 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 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. Además, R^9 y R^{10} junto con un átomo de carbono, al que están unidos, pueden formar un anhídrido de ácido alifático cíclico),

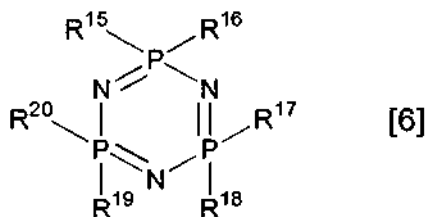


(en donde R^9 representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y $R^{10'}$ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,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



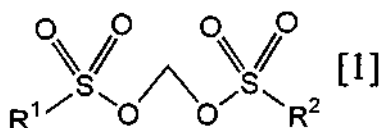
(en donde R^{11} a R^{14} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alquenilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, al menos uno de R^{11} a R^{14} 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).

8. La solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 2, en donde el inhibidor de formación de burbujas es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, ϵ -caprolactona y un derivado de fosfazeno cíclico representado por la siguiente fórmula [6]:



(en donde 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 alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo haloalcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, que puede contener un átomo de halógeno).

9. Un método para producir una solución electrolítica no acuosa, caracterizado por disolver una sal de litio, como sal de electrolito, en un disolvente no acuoso, y a continuación por disolver un derivado de bis(sulfonato) de metileno representado por la siguiente fórmula general [1].



(en donde R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo de sustitución, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquililo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 15 átomos de carbono o un grupo heterociclo, que puede tener un grupo de sustitución).

10. El método para producir la solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 9, en donde el disolvente no acuoso es el que comprende al menos un éster de carbonato cíclico y "Otro disolvente no acuoso".

11. Una batería de solución electrolítica no acuosa provista con (i) la solución electrolítica no acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, (ii) un electrodo negativo, (iii) un electrodo positivo y (iv) un separador.

12. La batería de solución electrolítica no acuosa según la reivindicación 11, provista con los siguientes (i) a (iv):

- (i) la solución electrolítica no acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8;
- (ii) el electrodo negativo que es capaz de almacenar y descargar litio, que comprende al menos un material activo de electrodo negativo seleccionado de los siguientes (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 uno o más tipos de metal seleccionados de Sn, Si, Pb y Al,

(c) una aleación de uno o más tipos de metal seleccionados de Sn, Si, Pb y Al y litio,

(d) un óxido de litio-titanio,

(iii) el electrodo positivo que comprende al menos un óxido seleccionado de los siguientes (e) a (h) y/o un compuesto de polianión, como componente principal de un material activo de electrodo positivo;

(e) cobaltato de litio,

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

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

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

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