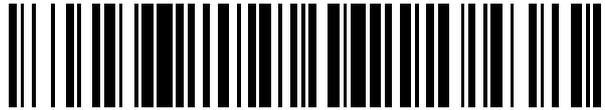


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 436**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2012 PCT/US2012/061529**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13062997**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2012 E 12780390 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2771928**

54 Título: **Pilas electroquímicas que tienen composiciones de ligante para electrodo a base de poliuretano**

30 Prioridad:

28.10.2011 US 201161552552 P

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

25.07.2017

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)**

**9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**CAO, FEINA;
GOR, TESHAM y
LU, QIWEI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 626 436 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

Pilas electroquímicas que tienen composiciones de ligante para electrodo a base de poliuretano

5 Antecedentes de la invención

La invención se relaciona con una pila electroquímica que tiene un electrodo con una composición de un poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) como ligante. Se prepara el electrodo usando el poliuretano termoplástico descrito y un material activo de electrodo. Se pueden producir las pilas electroquímicas usando los electrodos descritos y usando también (i) membranas y/o separadores producidos usando la composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) descrita; (ii) un sistema de electrolitos basado en la composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) descrita; o (iii) una combinación de éstos.

Con el creciente suministro de dispositivos electrónicos portátiles, tales como PDA, teléfonos móviles y ordenadores portátiles, su rango de uso se ha ampliado. Por consiguiente, ha ido creciendo el requerimiento de baterías más compactas, más delgadas y de peso ligero con gran rendimiento como fuentes de energía, y se ha realizado mucha investigación sobre baterías. Dado que las baterías de litio son de peso ligero y tienen una mayor densidad energética, se han utilizado como fuentes mayores de energía para dichos dispositivos portátiles. Se necesita mejorar el rendimiento global de las pilas electroquímicas, y por ello se necesita mejorar los componentes que constituyen las pilas electroquímicas.

Como materiales activos de cátodo para baterías de litio, se pueden incluir óxidos de metales de transición que contienen Li, tales como LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 y LiFePO_4 , y compuestos calcógenos, tales como MoS_2 . Como estos compuestos tienen estructuras cristalinas en capas, los iones Li pueden intercalarse o desintercalarse reversiblemente. Por consiguiente, estos compuestos han sido ampliamente utilizados como materiales activos de cátodo para baterías de litio.

El metal litio puede ser usado como material activo de ánodo. Sin embargo, los iones del litio se intercalan y desintercalan. Crecen entonces dendritas de litio en forma de agujas sobre la superficie del litio, ya que el litio se disuelve y precipita repetidamente durante la carga/descarga de la batería. Las dendritas en forma de agujas tienen una menor eficiencia de carga/descarga y pueden causar cortocircuitos internos por contacto con un cátodo. Además, el metal litio puede ser muy inestable en estas aplicaciones debido a su reactividad con el oxígeno y la humedad.

Para resolver estos problemas, se está considerando el uso de una aleación de litio, de polvo metálico, de materiales grafiticos o carbonados, de óxidos metálicos o de sulfuros metálicos, que puedan intercalar y desintercalar reversiblemente iones Li, como material de ánodo. Sin embargo, cuando se usa un ánodo de tipo lámina hecho de una aleación de litio en una batería, la aleación de tipo lámina se vuelve más delgada durante la carga/descarga, degradando así la propiedad de recogida de corriente. Por lo tanto, las características de carga/descarga se deterioran.

Cuando un electrodo de tipo lámina está hecho de polvo metálico o de polvo de un material carbonado, de óxido metálico o de sulfuro metálico, se usa además un ligante, ya que estos materiales solos en forma de polvo no pueden formar electrodos. Por ejemplo, cuando se fabrica un ánodo usando un material carbonado, es habitual añadir un material polimérico basado en caucho elástico como ligante.

Cuando se fabrica un ánodo usando óxidos metálicos o sulfuros metálicos, se añade un agente conductor, además del ligante, para mejorar las características de carga/descarga. En general, cuando se fabrica un ánodo usando un material carbonado, se pulveriza el material carbonado hasta obtener un polvo y se añade un ligante. Sin embargo, si se utiliza un material polimérico basado en caucho convencional como ligante, se pueden revestir partículas de grafito dependiendo de la cantidad del ligante, impidiendo así la intercalación y desintercalación de iones litio y deteriorando las características de descarga de alta eficacia.

Si se usa un ligante convencional solo, independientemente del tipo y de la forma de material carbonado, habría que añadir una gran cantidad de ligante, ya que la fuerza de unión entre un material nuclear metálico y el ligante convencional es débil. Sin embargo, cuando se añade una gran cantidad de ligante para aumentar la fuerza de unión, la superficie del material carbonado queda revestida por el ligante. Por lo tanto, las características de descarga de alta eficacia se deterioran. Por el contrario, si se usa una pequeña cantidad de ligante para mantener las características de descarga, no se puede fabricar fácilmente el electrodo de tipo lámina, ya que el material para la placa de electrodo se separa del material del núcleo. Además, el índice de fallos aumenta en la fabricación de placas de electrodo.

5 Por lo tanto, se necesitan ligantes que puedan ser usados en un electrodo, de tal modo que los electrodos resultantes se comporten al menos tan bien como los electrodos convencionales y que aborden uno o más de los problemas aquí descritos. En otras palabras, se necesitan ligantes para electrodos mejorados, electrodos hechos a partir de tales ligantes y pilas electroquímicas que utilicen uno o más de dichos electrodos que aborden los problemas observados en las alternativas actuales.

Resumen de la invención

10 La invención se relaciona con una pila electroquímica que tiene un electrodo que tiene una composición ligante hecha con una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) y que eventualmente incluye además un agente conductor, un solvente orgánico o una combinación de éstos.

15 La invención también proporciona una pila electroquímica que tiene un electrodo que consiste en: (A) una composición ligante para electrodo que comprende una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno), y (B) un material activo de electrodo, y donde el electrodo eventualmente incluye además un agente conductor, un solvente orgánico o una combinación de éstos. El electrodo puede ser un electrodo de tipo lámina para un producto electroquímico, por ejemplo una batería de litio.

20 La invención proporciona además dichas pilas electroquímicas, donde: (i) las membranas y/o los separadores de las pilas están hechos usando la composición descrita de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno); (ii) el sistema de electrolitos de las pilas incluye una especie activa de electrolito dispersa en una estructura de soporte polimérica hecha usando la composición descrita de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno); o (iii) una combinación de éstos.

25 La invención proporciona pilas electroquímicas que tienen electrodos que tienen composiciones ligantes para electrodos usando (A) una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno). Los electrodos pueden incluir además (B) un material activo de electrodo. El electrodo puede incluir además un agente conductor, tal como negro de carbón o polvo de níquel. Se puede hacer referencia a estos agentes conductores como polvos de cátodo o de ánodo. El electrodo puede también incluir además un solvente orgánico eventual, por ejemplo: 30 dimetilformamida (DMF), sulfóxido de dimetilo (DMSO), dimetilacetamida (DMA), acetona, N-metil-2-pirrolidona y una combinación de éstos. En algunas realizaciones, no se usa ningún solvente o se elimina el solvente durante la preparación del electrodo.

35 Se prepara la composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) por reacción de (i) al menos un intermediario poli(éster de dialquileno) poliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un prolongador de cadena, donde (i) el intermediario poli(éster de dialquileno) poliol incluye un intermediario derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo.

40 La invención también proporciona una pila electroquímica que tiene al menos un electrodo que tiene: una composición de (A) una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) y (B) un material activo de electrodo. La pila electroquímica puede además incluir: (I) una membrana separadora dispuesta entre dichos electrodos positivo y negativo, donde dicha membrana comprende (A) una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno); (II) un electrolito de gel polimérico dispuesto entre dichos electrodos positivo y negativo, donde el electrolito polimérico comprende (A) una composición de poliuretano termoplástico de 45 poli(éster de dialquileno), (B) una sal de metal alcalino y (C) un solvente orgánico aprótico.

50 La membrana puede incluir la composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) aquí descrita. El sistema de electrolitos para uso en una pila electroquímica que tiene electrodos positivo y negativo comprende: (A) una estructura de soporte polimérica fabricada con una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno), (B) una sal de metal alcalino y (C) un solvente orgánico aprótico.

55 En cualquiera de estas realizaciones, la invención proporciona un poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) preparado por reacción de (i) al menos un intermediario poli(éster de dialquileno) poliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un prolongador de cadena, donde (i) el intermediario poli(éster de dialquileno) poliol comprende un intermediario derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo. En algunas realizaciones, el componente (iii), el prolongador de cadena, comprende hidroquinona bis(beta-hidroxietil) éter. En algunas de estas realizaciones, el componente (iii) está esencialmente libre de, o incluso está libre de, etilenglicol, butanodiol y/o pequeñas diaminas.

60 La invención también proporciona una pila electroquímica que tiene un electrodo positivo, un electrodo negativo y (I) una membrana separadora dispuesta entre dichos electrodos positivo y negativo, donde dicha membrana incluye (A)

la composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) descrita, (II) un electrolito de gel polimérico dispuesto entre dichos electrodos positivo y negativo, donde el electrolito polimérico comprende (A) la composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) descrita, (B) una sal de metal alcalino y (C) un solvente orgánico aprótico; o (III) tanto (I) como (II),

En algunas realizaciones, la pila electroquímica tiene al menos una de las siguientes características: (i) una vida de ciclo de carga/descarga de >500, >750 o incluso >1.000; (ii) una eficacia de carga/descarga de >90% o incluso >95% después de 500 ciclos; (iii) una ventana de operación de -10 a 70°C; (iv) está esencialmente libre de cualquier envoltura metálica rígida; y/o (v) es una batería de tipo bolsa.

Descripción detallada de la invención

Se describirán a continuación diversas características y realizaciones de la invención a modo de ilustración no limitativa.

La presente invención se relaciona con una composición que incluye al menos un elastómero de poliuretano termoplástico, más concretamente un poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño), donde la composición es utilizada en la preparación de un electrodo para una pila electroquímica, y por lo tanto con los propios electrodos y con las pilas electroquímicas que utilizan los electrodos descritos.

La composición ligante

La presente invención se relaciona con una pila electroquímica que tiene un electrodo que tiene una composición ligante que incluye al menos un elastómero de poliuretano termoplástico, más concretamente un poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño).

La composición ligante puede eventualmente incluir además un agente conductor. La composición ligante puede eventualmente incluir además un solvente orgánico. La composición ligante puede eventualmente incluir además un agente conductor y un solvente orgánico.

Como agentes conductores adecuados, se incluyen cargas conductoras basadas en carbono, polvo de níquel o una combinación de éstos. Como ejemplos de cargas conductoras basadas en carbono, se incluyen negro de carbón, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno o sus combinaciones.

Como solventes orgánicos adecuados, se incluyen dimetilformamida (DMF), sulfóxido de dimetilo (DMSO), dimetilacetamida (DMA), acetona, N-metil-2-pirrolidona y una combinación de éstos.

Como composiciones adecuadas de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) útiles en las composiciones ligantes de la invención, se incluyen cualquiera de los poliuretanos aquí descritos. En algunas realizaciones, se produce el poliuretano por reacción de (i) al menos un intermediario poli(éster de dialquileño) poliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un prolongador de cadena. El intermediario poli(éster de dialquileño) poliol puede ser un intermediario derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo.

El electrodo

La invención proporciona una pila electroquímica que tiene un electrodo que tiene: una composición de (A) una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) y (B) un material activo de electrodo. En algunas realizaciones, la invención proporciona un electrodo de pila electroquímica que tiene: una composición ligante para electrodo, que a su vez comprende una composición de (A) una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) y (B) un material activo de electrodo. Se puede usar cualquiera de las composiciones ligantes antes descritas para preparar los electrodos descritos.

El electrodo puede ser para una batería de litio, donde el electrodo contiene una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) y un material activo de cátodo o un material activo de ánodo, a los dos de los cuales se puede hacer referencia como material activo de electrodo. El electrodo puede incluir además un agente conductor, un solvente orgánico o ambos.

La invención también proporciona un método de fabricación de un electrodo, incluyendo el método: la formación de una solución de material activo mezclando un material activo de electrodo, un agente conductor, una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) y un solvente orgánico; el revestimiento de una superficie de

una placa de electrodo con la solución de material activo y el secado de la superficie revestida, y la presurización y el secado de la placa de electrodo (es decir, la placa de cátodo o la placa de ánodo) a vacío bajo presión.

5 Se describen con detalle a continuación composiciones de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileo) adecuadas para uso en la presente invención.

10 Se puede usar cualquier solvente orgánico convencional que se emplee en baterías comunes en la presente invención sin ninguna limitación particular. Sin embargo, el solvente orgánico puede ser un compuesto que tenga momentos dipolo relativamente fuertes. Como ejemplos del compuesto, se incluyen dimetilformamida (DMF), sulfóxido de dimetilo (DMSO), dimetilacetamida (DMA), acetona y N-metil-2-pirrolidona (a la que de aquí en adelante se hará referencia como NMP). En algunas realizaciones, el solvente es NMP. La razón de composiciones de poliuretano termoplástico a solvente orgánico puede ser de 1:0,1 a 100 (en peso). Si la razón del solvente orgánico es menor de 0,1, las composiciones de poliuretano termoplástico no se pueden disolver totalmente y no pueden actuar como ligante. Si la razón del solvente orgánico es mayor de 100, las composiciones de poliuretano termoplástico se disuelven bien, pero la concentración de la solución de material activo puede ser demasiado baja, lo cual puede causar problemas en el proceso de revestimiento.

15 En algunas realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico de la invención pueden ser usadas como capa de revestimiento superior sobre un electrodo. En dichas realizaciones, el electrodo puede ser cualquier electrodo convencional, o un colector de corriente adecuado para uso en un electrodo, que se reviste entonces con las composiciones de poliuretano termoplástico descritas.

20 Cuando se reviste una superficie de ánodo o una superficie de cátodo con las composiciones de poliuretano termoplástico, la velocidad de revestimiento puede ser importante. En algunas realizaciones, la velocidad de revestimiento puede ser de 10-30 m/min. Si la velocidad de revestimiento es inferior a 10 m/min., puede a veces tardarse más en fabricar electrodos. Si la velocidad de revestimiento es superior a 30 m/min., puede que haya que realizar un secado a alta temperatura durante un tiempo corto. Por lo tanto, si una batería contiene el electrodo revestido a dicha alta velocidad, la eficacia de carga/descarga y la eficacia de duración de vida pueden verse degradadas.

25 En algunas realizaciones, también se puede llevar a cabo un procedimiento de presurización después de revestir la superficie del cátodo o la superficie del ánodo con la solución de material activo. Mediante el procedimiento de presurización, el índice de carga del material activo y del ligante de electrodo en el electrodo puede aumentar a veces, y el contacto eléctrico puede a veces mejorar. En algunas realizaciones, el procedimiento de presurización puede ser llevado a cabo a una presión de 1 a 1.000 kg/cm³. Si la presión es inferior a 1 kg/cm³, la razón de llenado y el contacto eléctrico pueden disminuir en algunos casos. Si la presión es superior a 1.000 kg/cm³, el material activo y el colector de corriente pueden resultar en algunos casos destruidos.

30 En algunas realizaciones, la temperatura de secado en el procedimiento de revestimiento puede también afectar a la composición de fase cristalina de las composiciones de poliuretano termoplástico. Si la temperatura de secado es demasiado alta, se puede crear en algunos casos una gran cantidad de fases cristalinas desfavorecidas. Por lo tanto, en algunas realizaciones, se puede mantener la temperatura de secado en el rango de 80 a 120°C.

35 Cualquier superficie de cátodo que se utilice habitualmente en la técnica es útil en la presente invención sin ninguna limitación particular. La superficie de cátodo es un agente conductor eléctrico químicamente no reactivo, tal como, preferiblemente, una chapa de aluminio. Como ejemplos del material activo de cátodo, con el que se reviste la superficie del cátodo, se incluyen al menos uno de óxido compuesto de litio, azufre elemental, casolita en donde se disuelve Li₂S_n, donde n es superior o igual a 1, organoazufre y (C₂S_x)_y, donde x es de 2,5 a 20 e y es superior o igual a 2. En la presente invención, la cantidad de material activo de cátodo es del 80 ó 90 hasta el 99% en peso con respecto a la totalidad de la composición del cátodo. Si la cantidad es inferior al 80% o 90% en peso, el rendimiento de la batería se vuelve bajo debido a la falta del material activo. Si la cantidad supera el 99% en peso, la dispersibilidad y la fuerza de unión del material activo disminuyen.

40 Se puede usar cualquier superficie de ánodo que sea un agente conductor eléctrico químicamente no reactivo habitualmente usado en la técnica en la presente invención sin ninguna limitación particular. Como ejemplos de la superficie del ánodo, se incluyen acero inoxidable, níquel, Cu y titanio. Aquí, las superficies del acero inoxidable o del Cu pueden estar revestidas con C, Ni, Ti o Ag. En algunas realizaciones, la superficie del ánodo está compuesta por Cu o por una aleación de Cu.

45 Se puede usar cualquier material activo de ánodo habitualmente empleado en la técnica para revestir la superficie del ánodo en la presente invención sin ninguna limitación particular. El material activo de ánodo puede ser un

material basado en grafito, tal como grafito natural, grafito artificial, coque y fibra de carbono; un compuesto que contenga al menos un elemento, tal como Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb y Ti, que pueda formar aleación con Li; un compuesto formado por el compuesto que contiene al menos un elemento que puede formar aleación con Li, el material basado en grafito y carbono; o un nitruro que contenga litio. El material activo de ánodo desempeña un papel clave en el rendimiento de la batería. Una mayor cantidad del material activo de ánodo da generalmente como resultado un mejor rendimiento de la batería. En la presente invención, la cantidad del material activo de ánodo puede ser del 90-99% en peso con respecto a la totalidad de la composición del ánodo. Si la cantidad del material activo de ánodo es inferior al 90% en peso, el rendimiento de la batería puede deteriorarse debido a la falta del material activo de ánodo. Si la cantidad del material activo de ánodo es superior al 99% en peso, la dispersibilidad y la fuerza de unión del material activo de ánodo pueden disminuir.

Se puede usar cualquier agente conductor que se utilice habitualmente en la técnica en la presente invención sin ninguna limitación particular. Como ejemplos del agente conductor, se incluyen negro de carbón y polvo de níquel. La cantidad del agente conductor puede ser del 0-10% en peso, preferiblemente del 1-8% en peso, en base a la composición de electrodo.

El electrodo de la invención puede ser un electrodo de tipo lámina. Los cátodos y ánodos aquí descritos, que contienen las composiciones de poliuretano termoplástico según la presente invención, pueden ser usados para fabricar una pila electroquímica, tal como una batería de litio.

Las composiciones de poliuretano termoplástico

Las composiciones de poliuretano termoplástico son composiciones de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno). El poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) es preparado por reacción de (i) al menos un intermediario poli(éster de dialquileno) polioliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un prolongador de cadena.

El intermediario poli(éster de dialquileno) polioliol deriva de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo. Sin embargo, también pueden estar presentes otros intermediarios polioliol y se pueden utilizar en combinación con el intermediario poli(éster de dialquileno) polioliol aquí descrito.

El ácido dicarboxílico antes descrito puede contener de 4 a 15 átomos de carbono. Como ejemplos adecuados del ácido dicarboxílico, se incluyen ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico o sus combinaciones. En algunas realizaciones, el ácido dicarboxílico es ácido adípico.

El dialquilenglicol antes descrito puede contener de 2 a 8 átomos de carbono, y en algunas realizaciones de 2 a 8 átomos de carbono alifáticos (lo que aún permite la presencia de átomos de carbono aromáticos). Como ejemplos adecuados del dialquilenglicol, se incluyen oxidimetanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 3,3-oxidipropan-1-ol, dibutilenglicol o sus combinaciones. En algunas realizaciones, el dialquilenglicol es dietilenglicol.

En algunas realizaciones, el intermediario poli(éster de dialquileno) polioliol deriva de ácido adípico y dietilenglicol, y tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 a 4.000, o de 1.500 a 3.500, o incluso de 2.000 a 3.000. En algunas realizaciones, el intermediario poli(éster de dialquileno) polioliol es usado en combinación con un segundo polioliol que comprende un poli(éster de monoalquileno), por ejemplo, un poliéster polioliol derivado de butanodiol y ácido adípico, donde el polioliol resultante puede tener un peso molecular medio numérico de 100 a 4.000, o de 1.500 a 3.500, o incluso de 2.000 ó 2.100 a 3.000.

Tal como se ha indicado anteriormente, el poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) es preparado por reacción de (i) al menos un intermediario poli(éster de dialquileno) polioliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un prolongador de cadena.

El intermediario poli(éster de dialquileno) polioliol puede ser usado en combinación con uno o más polioles adicionales. Los intermediarios poli(éster de dialquileno) polioliol adecuados para uso en esta invención pueden derivar de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo. Los intermediarios poli(éster de dialquileno) polioliol de la presente invención pueden incluir al menos un grupo hidroxilo terminal, y en algunas realizaciones al menos un grupo hidroxilo terminal y uno o más grupos ácido carboxílico. En otra realización, los intermediarios poli(éster de dialquileno) polioliol incluyen dos grupos hidroxilo terminales, y en algunas realizaciones dos grupos hidroxilo y uno o más, o dos, grupos ácido carboxílico. Los intermediarios poli(éster de dialquileno) polioliol son generalmente un poliéster substancialmente lineal, o lineal, que tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 500 a

aproximadamente 5.000 o de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 3.000, o de aproximadamente 2.000.

En algunas realizaciones, el intermediario poli(éster de dialquileno) poliol puede tener un bajo número ácido, tal como menos de 1,5, menos de 1,0 o incluso menos de 0,8. Un bajo número ácido para el intermediario poli(éster de dialquileno) poliol puede generalmente aportar una mejor estabilidad hidrolítica en el polímero TPU resultante. El número ácido puede ser determinado por ASTM D-4662 y se define como la cantidad de base, expresada en miligramos de hidróxido de potasio, que se necesita para titular los constituyentes ácidos en 1,0 gramo de muestra. También se puede mejorar la estabilidad hidrolítica añadiendo estabilizadores hidrolíticos al TPU, los cuales son conocidos por los expertos en la técnica de formulación de polímeros TPU.

Los dialquilenglicoles adecuados para uso en la preparación del intermediario poli(éster de dialquileno) poliol de la presente invención pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o sus combinaciones. Los glicoles adecuados pueden contener de 2 ó 4 ó 6 a 20, 14, 8, 6 ó 4 átomos de carbono, y en algunas realizaciones pueden contener de 2 a 12, de 2 a 8 ó 6, de 4 a 6, o incluso 4, átomos de carbono. En algunas realizaciones, el dialquilenglicol incluye oxidimetanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 3,3-oxidipropán-1-ol, dibutilenglicol o sus combinaciones. En otras realizaciones, se pueden excluir uno o más de los dialquilenglicoles citados de la presente invención. Se pueden usar mezclas de dos o más glicoles. En algunas realizaciones, se pueden usar monoalquilenglicoles en combinación con los dialquilenglicoles antes descritos. En otras realizaciones, el glicol usado para preparar el intermediario poli(éster de dialquileno) poliol está libre de monoalquilenglicoles.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados para uso en la preparación del intermediario poli(éster de dialquileno) poliol de la presente invención pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o sus combinaciones. Los ácidos adecuados pueden contener de 2, 4 ó 6 a 20, 15, 8 ó 6 átomos de carbono, y en algunas realizaciones pueden contener de 2 a 15, de 4 a 15, de 4 a 8, o incluso 6, átomos de carbono. En algunas realizaciones, los ácidos dicarboxílicos incluyen ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico o sus combinaciones. En otras realizaciones, se pueden excluir uno o más de los ácidos dicarboxílicos citados de la presente invención.

Los intermediarios poli(éster de dialquileno) poliol de la presente invención pueden derivar también de un éster o anhídrido de uno o más de los ácidos dicarboxílicos antes descritos o de combinaciones de dichos materiales. Como anhídridos adecuados, se incluyen anhídrido succínico, anhídrido alquil- y/o alquensuccínico, anhídrido ftálico y anhídrido tetrahidroftálico. En algunas realizaciones, el ácido es ácido adípico. Se pueden usar mezclas de dos o más ácidos.

Los intermediarios poli(éster de dialquileno) poliol de la presente invención son preparados por reacción de uno o más de los dialquilenglicoles antes descritos con uno o más de los ácidos dicarboxílicos antes descritos, y/o uno o más de sus ésteres o anhídridos. En algunas realizaciones, se usa más de un equivalente de glicol por cada equivalente de ácido. La preparación incluye (1) una reacción de esterificación de uno o más dialquilenglicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos, o (2) una reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más dialquilenglicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren proporciones molares generalmente por encima de más de un mol de glicol con respecto al ácido para obtener cadenas lineales que tengan una preponderancia de grupos hidroxilo terminales.

En algunas realizaciones, el intermediario poli(éster de dialquileno) poliol de la presente invención es usado en combinación con un intermediario poliéter poliol y/o un intermediario poliéster convencional. Tal como se usan aquí, los intermediarios poli(éster de dialquileno) poliol de la presente invención pueden incluir una mezcla de uniones poliéster y poliéter, pero no pueden contener sólo uniones poliéter o, en algunas realizaciones, más de un 70% de uniones poliéter, en relación a la cantidad total de uniones poliéter y poliéster. En otras realizaciones, las composiciones de la presente invención están substancialmente libres, o están libres, de intermediarios poliéter poliol, y dichos materiales no son usados en la preparación, donde intermediarios poliéter poliol, tal como se utiliza aquí, puede significar intermediarios que contienen sólo uniones poliéter, o que contienen menos de un 50, 40, 20, o incluso 15, por ciento de uniones poliéster.

En algunas realizaciones, se usa el intermediario poli(éster de dialquileno) poliol de la presente invención en combinación con un intermediario poliéter poliol y/o un intermediario poliéster convencional. En dichas realizaciones, la proporción del intermediario poli(éster de dialquileno) poliol con respecto al poliéter poliol y/o al intermediario poliéster convencional es de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 90:10, de aproximadamente 25:75 a aproximadamente 75:25, o de aproximadamente 60:40 a 40:60. En algunas realizaciones, la proporción es tal que no más de un 50% en peso de la composición total es poliéter poliol y/o intermediario poliéster convencional.

Tal como se ha indicado anteriormente, el poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) es preparado por

- reacción de (i) al menos un intermediario poli(éster de dialquileno) polioliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un prolongador de cadena. Como diisocianatos adecuados, se incluyen: (i) diisocianatos aromáticos, tales como: 4,4'-metilendis(fenilisocianato) (MDI), m-xililendiisocianato (XDI), fenilen-1,4-diisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato (TODI) y toluendiisocianato (TDI), así como (ii)
- 5 diisocianatos alifáticos, tales como: isoforona diisocianato (IPDI), 1,4-ciclohexildiisocianato (CHDI), decano-1,10-diisocianato, hexametilendiisocianato (HDI) y dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato. En algunas realizaciones, el diisocianato es 4,4'-metilendis(fenilisocianato) (MDI). En otras realizaciones, se pueden excluir uno o más de los diisocianatos citados de la presente invención.
- 10 Se puede usar una mezcla de dos o más diisocianatos. Además, se pueden usar pequeñas cantidades de isocianatos que tengan una funcionalidad mayor de 2, tales como triisocianatos, junto con los diisocianatos. Se deben evitar cantidades grandes de isocianatos con una funcionalidad de 3 o más, ya que harán que el polímero TPU se entrecruce.
- 15 Tal como se ha indicado anteriormente, el poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) es preparado por reacción de (i) al menos un intermediario poli(éster de dialquileno) polioliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un prolongador de cadena. Como prolongadores de cadena adecuados, se incluyen glicoles y pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de éstos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena es un glicol aromático, o se usa una mezcla de prolongadores de cadena que incluye un glicol aromático.
- 20 En algunas realizaciones, los prolongadores de cadena son glicoles que tienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los prolongadores de cadena glicol son glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, e incluyen, por ejemplo:
- 25 etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), neopentilglicol y similares. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena incluye 1,4-butanodiol. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena, y/o el TPU global, está esencialmente libre, o incluso completamente libre, de CHDM.
- 30 También se pueden usar glicoles aromáticos como prolongador de cadena para preparar el TPU, incluyendo bencenoglicol y xilenoglicol. El xilenoglicol es una mezcla de 1,4-di(hidroximetil)benceno y 1,2-di(hidroximetil)benceno. El bencenoglicol incluye específicamente hidroquinona, es decir, hidroquinona bis(hidroxietil éter) o bis(beta-hidroxietil) éter, también conocido como 1,4-di(2-hidroxietoxi)benceno y al que con frecuencia se hace referencia como HQEE; resorcinol, es decir, bis(beta-hidroxietil)éter, también conocido como 1,3-di(2-hidroxietil)benceno; catecol, es decir, bis(beta-hidroxietil)éter, también conocido como 1,2-di(2-hidroxietoxi)benceno;
- 35 y sus combinaciones. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena es HQEE.
- Se puede usar una mezcla de dos o más glicoles como prolongador de cadena. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena es una mezcla de HQEE y al menos otro prolongador de cadena, tal como 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol. En otras realizaciones, se pueden excluir uno o más de los prolongadores de cadena citados de la
- 40 presente invención.
- También se pueden usar diaminas como prolongador de cadena, como es bien sabido en la técnica. En una realización de la presente invención, el prolongador de cadena contiene una diamina como coprolongador de cadena en combinación con uno o más de los prolongadores de cadena antes descritos, tales como HQEE. En otras
- 45 realizaciones, la presente invención no utiliza ninguna diamina en la preparación de sus composiciones.
- En aún otras realizaciones, el prolongador de cadena empleado en la presente invención está esencialmente libre, o incluso completamente libre, de butanodiol, etilenglicol y/o los coprolongadores de cadena de diamina como se ha descrito anteriormente.
- 50 Las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención pueden también incluir un sólido. Las composiciones de poliuretano termoplástico pueden ser de un 1 a un 99 por ciento en peso de elastómero de poliuretano y de un 99 a un 1 por ciento en peso de un sólido, donde el sólido se incorpora al elastómero de poliuretano termoplástico. El contenido en sólido puede ser también del 3 al 95, del 5 al 97, del 10 al 90 o incluso del
- 55 5 al 20 o del 10 al 20 por ciento en peso, siendo el resto de la composición el elastómero de poliuretano.
- Los sólidos adecuados son principalmente sólidos inorgánicos, preferiblemente sólidos básicos inorgánicos seleccionados entre la clase consistente en óxidos, óxidos compuestos, silicatos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, nitruros, amidas, imidas y carburos de los elementos del 1º, 2º, 3º o 4º grupo principal o del 4º subgrupo de la tabla
- 60 periódica.

Son ejemplos particulares: óxidos, tales como óxido de calcio, sílice, alúmina, óxido de magnesio y dióxido de titanio, óxidos mixtos, por ejemplo, de los elementos silicio, calcio, aluminio, magnesio y titanio; silicatos, tales como silicatos de tipo escalera, ino-, filo- y tectosilicatos, preferiblemente wollastonita, en particular wollastonita hidrofobizada, sulfatos, tales como los de metales alcalinos y metales alcalinotérreos; carbonatos, por ejemplo, los de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, por ejemplo, carbonato de calcio, magnesio, bario, litio, potasio y sodio; fosfatos, tales como apatitos; nitruros; amidas; imidas; carburos; polímeros, tales como polietileno, polipropileno, poliestireno, politetrafluoroetileno y fluoruro de polivinilideno; poliamidas; poliimidas; y otros termoplásticos, termoendurecibles y microgeles, dispersiones sólidas, en particular las que contienen los polímeros antes citados, y también mezclas de dos o más de los sólidos antes mencionados.

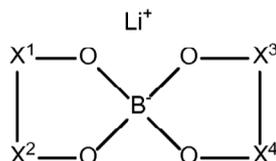
Se han de mencionar en particular: Wollastonita (CaSiO_3), CaCO_3 , óxidos mixtos o carbonatos de Mg y Ca, tales como dolomita, en forma triturada y precipitada, respectivamente, silicatos (SiO_2), talco ($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$), Al_2O_3 , caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) y cerámica sintetizada, polvos poliméricos que no se disuelven en solventes electrolíticos, preferiblemente como los específicamente mencionados con anterioridad, y cargas tratadas en superficie, que han sido tratadas con, v.g., agentes copulantes de silano que son electroquímicamente estables.

Según la invención, los sólidos usados pueden ser también sólidos conductores de iones Li inorgánicos, preferiblemente un sólido conductor de iones Li básico inorgánico.

Son ejemplos de éstos: boratos de litio, tales como $\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiBO_2 , donde x puede ser un número de 0 a 20; aluminatos de litio, tales como $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, LiAlO_2 ; aluminosilicatos de litio, tales como zeolitas que contienen litio, feldespatos, feldespatoides, filo- e inosilicatos, y en particular $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (espodumeno), LiAlSiO_{10} (petullita), LiAlSiO_4 (eucryptita), micas, tales como $\text{K}[\text{Li},\text{Al}]_3 [\text{AlSi}]_4\text{O}_{10} (\text{F}-\text{OH})_2/\text{K}[\text{Li},\text{Al},\text{Fe}]_3 [\text{AlSi}]_4\text{O}_{10} (\text{F}-\text{OH})_2$; zeolitas de litio, en particular aquéllas cuya forma es de tipo fibra, de tipo lámina o de tipo cubo, en particular las de la fórmula $\text{Li}_{2/z} \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, donde z corresponde a la valencia, x es de 1,8 a aproximadamente 12 e y es de 0 a aproximadamente 8; carburos de litio, tales como Li_2C_2 , Li_4C ; Li_3N ; óxidos de litio y óxidos mixtos de litio, tales como LiAlO_2 , Li_2MnO_3 , Li_2O , Li_2O_2 , Li_2MnO_4 , Li_2TiO_3 ; Li_2NH ; LiNH_2 ; fosfatos de litio, tales como Li_3PO_4 , LiPO_3 , LiAlFPO_4 , $\text{LiAl}(\text{OH})\text{PO}_4$, LiFePO_4 , LiMnPO_4 ; Li_2CO_3 ; silicatos de litio en forma de silicatos de tipo escalera, ino-, filo- y tectosilicatos, tales como Li_2SiO_3 , Li_2SiO_4 , $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, y productos mecánicamente molidos de Li_2S , SiS_2 y Li_4SiO_2 , donde el producto más preferible constituido por estos tres compuestos tiene la siguiente composición: un 95% en peso (0,6 Li_2S 0,4 SiS_2) un 5% en peso Li_4SiO_4 , y Li_6Si_2 ; sulfatos de litio, tales como Li_2SO_4 , LiHSO_4 , LiKSO_4 ; los compuestos de Li mencionados durante la discusión de la capa del cátodo, quedando excluida la presencia de negro de carbón conductor cuando éstos son usados como III sólido; y también mezclas de dos o más de los sólidos conductores de iones Li antes mencionados.

En algunas realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención pueden incluir además una sal que contiene metal, un complejo salino o un compuesto salino formado por la unión de un ion metálico con un ion o molécula no metálica. Como ejemplos de sales útiles en la presente invención, se incluyen: LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiI , LiCl , LiBr , LiSCN , LiSO_3CF_3 , LiNO_3 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, Li_2S y LiMR_4 , donde M es Al o B y R es un halógeno o un grupo hidrocarbilo, alquilo o arilo. En una realización, la sal es la sal de litio del ácido trifluorometanosulfónico, o $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, a la que comúnmente se hace referencia como trifluorometanosulfonamida de litio. La cantidad efectiva de la sal seleccionada añadida a la polimerización de una etapa puede ser al menos de aproximadamente 0,10, 0,25 o incluso 0,75 partes en peso en base a 100 partes en peso del polímero.

Como sales adecuadas, también se incluye una sal que contiene litio libre de halógeno. En algunas realizaciones, la sal está representada por la fórmula:



donde cada $-\text{X}^1-$, $-\text{X}^2-$, $-\text{X}^3-$ y $-\text{X}^4-$ es independientemente $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-$ o $-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-$, donde cada R^1 y R^2 es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo y donde los R^1 y R^2 de un grupo X dado pueden unirse para formar un anillo. En algunas realizaciones, la sal está representada por la fórmula anterior, donde $-\text{X}^1-$, $-\text{X}^2-$, $-\text{X}^3-$ y $-\text{X}^4-$ son $-\text{C}(\text{O})-$. Como sales adecuadas, también se incluyen las estructuras -ato abiertas de dichas sales, incluyendo el bis(oxalato)borato de litio. En algunas realizaciones, la sal que contiene litio libre de halógeno comprende el bis(oxalato)borato de litio, el bis(glicolato)borato de litio, el bis(lactato)borato de litio, el

bis(malonato)borato de litio, el bis(salicilato)borato de litio, el (glicolato,oxalato)borato de litio o sus combinaciones.

5 En otras realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención están de substancialmente libres a completamente libres de todos y cada uno de los sólidos y/o sales que contienen metales aquí descritos. En algunas realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico contienen menos de un 10% en peso de dichos materiales, y en otras realizaciones menos de un 8%, 6%, 5%, 3% o incluso 2% en peso de dichos materiales.

10 Los sólidos, cuando están presentes, pueden ser substancialmente insolubles en el líquido usado como electrolito, y también ser electroquímicamente inertes en el medio de la batería. En algunas realizaciones, los sólidos son sólidos básicos. Para los fines de la invención, sólidos básicos son aquéllos cuya mezcla con un diluyente que contiene agua líquida, que por sí mismo tiene un pH de no más de 7, tiene un pH superior que este diluyente. En algunas realizaciones, los sólidos tienen un tamaño de partícula primaria de 5 nm a 25 micras, preferiblemente de 0,01 a 10 micras y en particular de 0,01 a 5 micras, y más en particular de 0,02 a 1 micra, siendo determinados los tamaños de partícula dados por microscopía electrónica. El punto de fusión de los sólidos está preferiblemente por encima de la temperatura operativa habitual de la pila electroquímica, y puntos de fusión por encima de 120°C, en particular por encima de 150°C, han demostrado ser particularmente ventajosos. Los sólidos aquí pueden ser simétricos en su forma externa, es decir, que tienen un índice dimensional de altura:anchura:longitud (índice de aspecto) de aproximadamente 1, y tener forma de esferas o pellas, tener una forma aproximadamente redonda, o también tener la forma de cualquier poliedro deseado, tal como un cuboide, un tetraedro, un hexaedro, un octaedro o una bipirámide, o pueden estar distorsionados o ser asimétricos, es decir, tener un índice dimensional altura:anchura:longitud (índice de aspecto) que no es igual a 1, y estar, por ejemplo, en forma de agujas, de tetraedros asimétricos, de bipirámides asimétricas, de hexa- u octaedros asimétricos, de lamelas o de placas, o tener una forma de tipo fibra. Si los sólidos son partículas asimétricas, el límite superior dado anteriormente para el tamaño de partícula primaria se refiere al eje más pequeño en cada caso.

20 Las composiciones de poliuretano termoplástico pueden incluir también otros polímeros termoplásticos, tales como óxido de polietileno, copolímeros en base a difluoruro de polivinilideno, poliacrilonitrilo y poli(met)acrilatos, tales como el poli(metacrilato de metilo). Cuando se usan estos otros polímeros, su proporción puede estar dentro del rango de 5 a 400 partes en peso en base a 100 partes en peso del elastómero de poliuretano termoplástico.

Los elastómeros de poliuretano termoplástico antes definidos pueden ser producidos según procedimientos comúnmente conocidos.

35 En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileo) es mezclado con una matriz o polímero base para formar una mezcla polimérica. Se pueden preparar estas mezclas con los polímeros modificados con sales aquí descritos.

40 Los polímeros base adecuados como aquí se define pueden ser un homopolímero o un copolímero. El polímero base puede ser una mezcla de múltiples polímeros base, y puede incluir cualquiera de los aditivos antes descritos, incluyendo aditivos ESD (disipadores electrostáticos). En algunas realizaciones, el polímero base y/o las composiciones de la presente invención pueden estar substancialmente libres, o incluso libres, de aditivos ESD.

El polímero base puede incluir:

45 (i) una poliolefina (PO), tal como polietileno (PE), polipropileno (PP), polibuteno, caucho de etileno propileno (EPR), polioxietileno (POE), copolímero de olefina cíclica (COC) o sus combinaciones;

50 (ii) un estirénico, tal como poliestireno (PS), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), estireno acrilonitrilo (SAN), caucho de estireno butadieno (SBR o HIPS), polialfametilestireno, metil metacrilato estireno (MS), estireno anhídrido maleico (SMA), copolímero de estireno-butadieno (SBC) (tal como copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) y copolímero de estireno-etileno/butadieno-estireno (SEBS)), copolímero de estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS), látex de estireno butadieno (SBL), SAN modificado con monómero diénico de etileno propileno (EPDM) y/o elastómeros acrílicos (por ejemplo, copolímeros PS-SBR), o sus combinaciones;

55 (iii) un poliuretano termoplástico (TPU);

(iv) una poliamida, tal como Nylon™, incluyendo poliamida 6,6 (PA66), poliamida 11 (PA11), poliamida 12 (PA12), una copoliamida (COPA), o sus combinaciones;

(v) un polímero acrílico, tal como poli(metil acrilato), poli(metilmetacrilato), o sus combinaciones;

(vi) un cloruro de polivinilo (PVC), un cloruro de polivinilo clorado (CPVC), o sus combinaciones;

60 (vii) un polioximetileno, tal como poliactal;

(viii) un poliéster, tal como tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), copoliésteres y/o elastómeros de poliéster (COPE), incluyendo copolímeros de bloques de poliéter-éster, tales como tereftalato de

polietileno modificado con glicol (PETG), poli(ácido láctico) (PLA), o sus combinaciones;

(ix) un policarbonato (PC), un sulfuro de polifenileno (PPS), un óxido de polifenileno (PPO), o sus combinaciones;

o sus combinaciones.

5

Las composiciones de poliuretano termoplástico según la invención pueden también contener un plastificante. Los plastificantes usados pueden ser solventes apróticos, preferiblemente los que solvatan los iones Li, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de diisopropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de etileno y carbonato de propileno; óxidos de oligoalquileno, tales como éter dibutílico, éter di-terc-butílico, éter dipentílico, éter dihexílico, éter diheptílico, éter dioctílico, éter dinonílico, éter didecílico, éter didodecílico, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, 1-terc-butoxi-2-metoxietano, 1-terc-butoxi-2-etoxietano, 1,2-dimetoxipropano, éter 2-metoxietílico, éter 2-etoxietílico, dietilenglicol dibutil éter, dietilenglicol terc-butil metil éter, trietilenglicol dimetil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, gamma-butirolactona y dimetilformamida; hidrocarburos de la fórmula C_nH_{2n+2} , donde $7 < n < 50$; compuestos de fósforo orgánico, en particular fosfatos y fosfonatos, tales como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tripropilo, fosfato de tributilo, fosfato de triisobutilo, fosfato de tripentilo, fosfato de trihexilo, fosfato de trioctilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), fosfato de tridecilo, fosfato de dietil-n-butilo, fosfato de tris(butoxietilo), fosfato de tris(2-metoxietilo), fosfato de tris(tetrahidrofurilo), fosfato de tris(1H,1H,5H-octafluoropentilo), fosfato de tris(1H,1H-trifluoroetilo), fosfato de tris(2-(dietilamino)etilo), etilfosfonato de dietilo, propilfosfonato de dipropilo, butilfosfonato de dibutilo, hexilfosfonato de dihexilo, octilfosfonato de dioctilo, dimetilfosfonoacetato de etilo, dietilfosfonoacetato de metilo, fosfonoacetato de trietilo, 2-oxopropilfosfonato de dimetilo, 2-oxopropilfosfonato de dietilo, 2-oxopropilfosfonato de dipropilo, dietoxifosfinilformiato de etilo, fosfonoacetato de trimetilo, fosfonoacetato de trietilo, fosfonoacetato de tripropilo y fosfonoacetato de tributilo; compuestos de azufre orgánico, tales como sulfatos, sulfonatos, sulfóxidos, sulfonas y sulfitos, por ejemplo, sulfito de dimetilo, sulfito de dietilo, sulfito de glicol, dimetilsulfona, dietilsulfona, dipropilsulfona, etilpropilsulfona, dibutilsulfona, tetrametilsulfona, metilsulfolano, sulfóxido de dimetilo, sulfóxido de dietilo, sulfóxido de dipropilo, sulfóxido de dibutilo, sulfóxido de tetrametileno, metanosulfonato de etilo, bis(metanosulfonato) de 1,4-butanodiol, sulfato de dietilo, sulfato de dipropilo, sulfato de dibutilo, sulfato de dihexilo, sulfato de dioctilo y SO_2 ClF; y nitrilos, tales como acrilonitrilo; dispersantes, en particular los que tienen estructura de surfactante; y mezclas de éstos.

30 Las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención pueden incluir además aditivos útiles adicionales, donde dichos aditivos pueden ser utilizados en cantidades adecuadas. Estos aditivos adicionales eventuales incluyen cargas minerales y/o inertes, lubricantes, ayudas de procesamiento, antioxidantes, estabilizadores hidrolíticos, capturadores de ácido y otros aditivos según se desee. Como cargas útiles, se incluyen tierra de diatomeas (Superfloss) arcilla, sílice, talco, mica, wallostonita, sulfato de bario y carbonato de calcio. Si se desea, como antioxidantes útiles se incluyen antioxidantes fenólicos. Como lubricantes útiles, se incluyen estearatos metálicos, aceites de parafina y ceras de amida. También se pueden usar aditivos para mejorar la estabilidad hidrolítica del polímero TPU. Cada uno de estos aditivos adicionales eventuales antes descritos puede estar presente en, o quedar excluido de, las composiciones de poliuretano termoplástico de la invención.

40 Cuando están presentes, estos aditivos adicionales pueden estar presentes en las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención en un 0 ó 0,01 a un 5 ó 2 por ciento en peso de la composición. Estos rangos pueden aplicarse por separado a cada aditivo adicional que esté presente en la composición o al total de todos los aditivos adicionales presentes.

45 La composición según la invención puede disolverse y dispersarse en un diluyente líquido inorgánico, pero preferiblemente orgánico, pretendiéndose que la mezcla resultante tenga una viscosidad de preferiblemente 100 a 50.000 mPas, y aplicando luego esta solución o dispersión de un modo conocido *per se*, tal como por vaciado, pulverización, vertido, inmersión, revestimiento por rotación, revestimiento con rodillos o impresión -por impresión en relieve, por entalladura, planográfica o serigráfica- a un material de soporte. Se puede realizar el procesamiento posterior por métodos habituales, por ejemplo, eliminando el diluyente y curando el ligante.

50 Son diluyentes orgánicos adecuados los éteres alifáticos, especialmente el tetrahidrofurano y el dioxano, los hidrocarburos, especialmente mezclas de hidrocarburos tales como el éter de petróleo, el tolueno y el xileno, los ésteres alifáticos, especialmente el acetato de etilo y el acetato de butilo, y las cetonas, especialmente la acetona, la etilmetilcetona, la ciclohexanona, la dietilformamida, el cloroformo, el 1,1,2,2-tetracloroetano, la dietilacetamida, la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la N-metilpirrolidona, el 1,1,1-tricloroetano o sus combinaciones.

60 Son materiales de soporte adecuados los materiales habitualmente utilizados para electrodos, preferiblemente metales, tales como aluminio y cobre. Es también posible usar soportes temporales, tales como películas, especialmente películas de poliéster, tales como películas de tereftalato de polietileno. Dichas películas pueden ser proporcionadas ventajosamente con una capa de liberación, que preferiblemente contiene polisiloxanos.

En algunas realizaciones, el diisocianato usado en la preparación de la composición antes descrita consiste en: 4,4'-metilbis(fenil isocianato), hexametildiisocianato, 3,3'-dimetilbifenil-4,4'-diisocianato, m-xilildiisocianato, fenilen-1,4-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato, toluendiisocianato, isoforona diisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, decano-1,10-diisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato o sus combinaciones, y el prolongador de cadena usado en la preparación de la composición antes descrita consiste en: hidroquinona bis(beta-hidroxietil) éter, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, éter di(hidroxietílico), neopentilglicol o sus combinaciones.

En algunas realizaciones, el intermediario poli(éster de dialquileo) polioli usado en la preparación de las composiciones antes descritas consiste en poli(adipato de dietilenglicol), y el diisocianato consiste en 4,4'-metilbis(fenil isocianato), y el prolongador de cadena consiste en butanodiol, bencenoglicol o sus combinaciones.

En cualquiera de las realizaciones antes descritas, las composiciones de poliuretano termoplástico pueden ser preparadas a partir de un componente poliéster polioli substancialmente libre de poliéter polioles. En aún otras realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico pueden además incluir al menos un polímero base. Como polímeros base adecuados, se incluyen: una poliolefina, una resina estirénica, un poliuretano termoplástico, una poliamida, un polímero acrílico, un cloruro de polivinilo, un fluoruro de polivinilideno, un óxido de polietileno, un copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno, un poliacrilonitrilo, un polioximetileno, un poliéster, un policarbonato, un óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno o sus combinaciones.

En algunas realizaciones, se pueden usar cargas en las composiciones de poliuretano termoplástico de la invención. Como cargas adecuadas, se incluyen nanocargas e incluso nanofibras.

La pila electroquímica

La presente invención se relaciona con pilas electroquímicas que comprenden los electrodos definidos anteriormente e incluyen generalmente un electrodo positivo y un electrodo negativo. Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería de litio que contiene el cátodo y/o ánodo de la batería de litio. Además, se relaciona con el uso de los electrodos como aquí se define en pilas electroquímicas tales como una batería de litio. Las pilas electroquímicas incluyen baterías, tales como las baterías de iones litio aquí indicadas, y también incluyen condensadores y dispositivos similares, tales como condensadores eléctricos de doble capa, a los que también se hace referencia como supercondensadores o ultracondensadores.

De manera operativa, dispuesto entre los electrodos positivo y negativo, hay un sistema de electrolitos. El sistema de electrolitos típicamente incluye una estructura de soporte polimérica orgánica adaptada para recibir, como por ejemplo por absorción, una especie o material electroquímicamente activo. El material electroquímicamente activo puede ser un electrolito líquido, tal como una sal metálica que se disuelve en un solvente orgánico y que está adaptada para promover el transporte de iones entre dichos electrodos positivo y negativo.

Como se ha señalado anteriormente, la presente invención proporciona electrodos para ser adecuadamente usados en pilas electroquímicas que tienen las siguientes características deseadas: (a) las composiciones ligantes antes descritas y los electrodos hechos con las mismas pueden tener una mejor adhesión, por ejemplo, con los colectores, cargas y separadores con los que se usan, y por lo tanto pueden requerir menos material por unidad que alternativas más convencionales, aportando también menos resistencia interna, mayor capacidad, mejor rendimiento de velocidad y mayor vida de ciclos en las pilas electroquímicas resultantes; (b) las composiciones ligantes antes descritas y los electrodos hechos con ellas pueden tener una mayor conductividad iónica que alternativas más convencionales, y esto puede aportar menos resistencia interna, mayor capacidad, mejor rendimiento de velocidad y mayor vida de ciclos en las pilas electroquímicas resultantes; (c) las composiciones ligantes antes descritas y los electrodos hechos con ellas pueden tener mejores propiedades a baja temperatura en comparación con alternativas más convencionales; (d) las composiciones ligantes antes descritas y los electrodos hechos con ellas pueden aportar una mejor dispersión de las cargas activas de los electrodos en comparación con alternativas más convencionales; (d) las composiciones ligantes antes descritas y los electrodos hechos con ellas pueden aportar una mejor humectabilidad y absorción del electrolito líquido en comparación con alternativas más convencionales, ayudando así a reducir las fugas y mejorando, por lo tanto, la seguridad de las pilas electroquímicas resultantes.

Las pilas electroquímicas de la invención generalmente incluyen un electrodo positivo y un electrodo negativo, donde los electrodos pueden ser cualquiera de los antes descritos. El electrodo positivo puede ser fabricado como se ha descrito anteriormente usando materiales activos, incluyendo, aunque sin limitación, óxido de manganeso, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de vanadio y sus combinaciones. El electrodo negativo puede igualmente ser fabricado como se ha descrito anteriormente a partir de cualquiera de una serie de materiales de electrodo conocidos para quienes tienen conocimientos ordinarios en la técnica. La selección del material activo para el

electrodo negativo depende del material activo del electrodo positivo para asegurar una pila electroquímica que funcione apropiadamente para una aplicación dada. Por consiguiente, el electrodo negativo puede estar fabricado con, por ejemplo, metales alcalinos, aleaciones de metales alcalinos, carbono, grafito, coque de petróleo y sus combinaciones.

5 La invención proporciona una pila electroquímica que incluye los electrodos positivo y negativo antes descritos. En algunas realizaciones, la pila electroquímica también incluye: (I) un electrolito polimérico dispuesto entre dichos electrodos positivo y negativo, donde el electrolito polimérico comprende (A) una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) y (B) una especie de electrolito electroquímicamente activa; (II) una
10 membrana separadora dispuesta entre dichos electrodos positivo y negativo, donde dicha membrana comprende (A) una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño); o (III), tanto (I) como (II). Cada una de las composiciones de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) puede ser cualquiera de los materiales antes descritos, y en algunas realizaciones son preparadas por reacción de (i) al menos un intermediario poli(éster de dialquileño) poliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un prolongador de cadena, donde (i), el
15 intermediario poli(éster de dialquileño) poliol comprende un intermediario derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena consiste en hidroquinona bis(beta-hidroxietil) éter.

20 Las pilas electroquímicas de la invención pueden tener una vida de ciclos de carga/descarga de >500, >750 o incluso >1.000 ciclos. Las pilas electroquímicas de la invención pueden tener una eficacia de carga/descarga de >90% o incluso >95% después de 500 ciclos. Las pilas electroquímicas de la invención pueden tener una ventana operativa de -30 a 100 o de -10 a 70°C, donde se satisfacen cualquiera o una combinación de estas características de rendimiento en la ventana operativa definida. Las pilas electroquímicas de la invención pueden estar esencialmente libres de cualquier envuelta metálica rígida, y pueden incluso estar completamente libres de cualquier
25 envuelta metálica rígida. Las pilas electroquímicas de la invención pueden ser una batería de tipo bolsa.

En aún otras realizaciones, las pilas electroquímicas de la invención cumplen al menos una, o cualquier combinación, de las siguientes características: (i) una vida de ciclos de carga/descarga de >500, >750 o incluso >1.000 ciclos; (ii) una eficacia de carga/descarga de >90% o incluso >95% después de 500 ciclos; (iii) una ventana
30 operativa de -10 a 70°C; (iv) estando esencialmente libre de cualquier envuelta metálica rígida; (v) siendo una batería de tipo bolsa.

En aún otras realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) de la presente invención, así como las membranas, los sistemas de electrolitos y/o las pilas electroquímicas producidas
35 usando dichas composiciones de poliuretano, están substancialmente libres de sólidos inorgánicos. Por substancialmente libre, se quiere decir que la composición contiene <10% en peso de sólidos inorgánicos, o incluso <5% en peso o <1% en peso de sólidos inorgánicos. En aún otras realizaciones, las composiciones están esencialmente libres, o incluso completamente libres, de sólidos inorgánicos.

40 Una solución electrolítica de la pila electroquímica incluye una sal de litio. Se puede usar cualquier compuesto de litio que se disuelva en un solvente orgánico para producir iones litio como sal de litio. Por ejemplo, se puede usar al menos una sal iónica de litio, tal como perclorato de litio (LiClO₄), tetrafluoroborato de litio (LiBF₄), hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), trifluorometanosulfonato de litio (LiCF₃SO₃) y bis(trifluorometanosulfonil)amiduro de litio (LiN(CF₃SO₂)₂). La concentración de la sal de litio puede ser de 0,5-2,0 M. Si la concentración de la sal de litio está
45 fuera de este rango, la conductividad iónica puede ser indeseablemente baja. Se usa una solución electrolítica orgánica que contiene dicha sal inorgánica para que se pueda formar un trayecto a través del cual los iones litio fluyan en una dirección de flujo de corriente. Como sales adecuadas también se incluyen las sales que contienen litio libres de halógenos antes descritas. En algunas realizaciones, la sal que contiene litio libre de halógeno comprende bis(oxalato)borato de litio, bis(glicolato)borato de litio, bis(lactato)borato de litio, bis(malonato)borato de
50 litio, bis(salicilato)borato de litio, (glicolato,oxalato)borato de litio o sus combinaciones.

Como ejemplos del solvente orgánico para la solución electrolítica adecuada para la presente invención, se incluyen poliglimes, oxolanos, carbonatos, 2-fluorobenceno, 3-fluorobenceno, 4-fluorobenceno, dimetoxietano y dietoxietano. Estos solventes pueden ser usados individualmente o en una combinación de dos o más de ellos.
55

Como ejemplos de poliglimes, se incluyen dietilenglicol dimetil éter (CH₃(OCH₂CH₂)₂OCH₃), dietilenglicol dietil éter (C₂H₅(OCH₂CH₂)₂O- C₂H₅), trietilenglicol dimetil éter (CH₃(OCH₂CH₂)₃OCH₃) y trietilenglicol dietil éter (C₂H₅(OCH₂CH₂)₃OC₂H₅). Estos poliglimes pueden ser usados individualmente o en una combinación de dos o más de ellos.
60

Como ejemplos de dioxolanos, se incluyen 1,3-dioxolano, 4,5-dietildioxolano, 4,5-dimetildioxolano, 4-metil-1,3-

dioxolano y 4-etil-1,3-dioxolano. Estos dioxolanos pueden ser usados individualmente o en una combinación de dos o más de ellos.

5 Como ejemplos de carbonatos, se incluyen carbonato de metileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dimetilo, gamma-butirolactona, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de metiletilo, carbonato de dietilo y carbonato de vinileno. Estos carbonatos pueden ser usados individualmente o en una combinación de dos o más de ellos.

10 El solvente orgánico puede ser una mezcla de carbonato de etileno (EC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de propileno (PC) y fluorobenceno (FB), y una mezcla de diglimes (DGM) (también denominado como "dietilenglicol dimetil éter"), dimetoxietano (DME) y 1,3-dioxolano (DOX).

15 La cantidad del solvente orgánico es la misma que la de un solvente orgánico usado en una batería de litio convencional.

20 La solución electrolítica según una realización de la presente invención es añadida usando los métodos convencionales cuando se fabrican baterías de litio. Los métodos convencionales incluyen, aunque sin limitación, los siguientes métodos: (1) Un método que incluye la inyección de la solución electrolítica en un montaje de electrodo capsulado, que incluye un cátodo, un ánodo y un separador; (2) un método que incluye: el revestimiento de los electrodos o de un separador con un electrolito polimérico que contiene una resina formadora de matriz y la solución electrolítica, la formación de un montaje de electrodos usando los electrodos y el separador revestidos y el sellado del montaje de electrodos en una envuelta de batería; o (3) un método que incluye: el revestimiento de los electrodos o de un separador con un electrolito polimérico que contiene una resina formadora de matriz y la solución electrolítica, la formación de un montaje de electrodos usando los electrodos y el separador revestidos, el sellado del montaje de electrodos en una envuelta de batería y la polimerización en el interior de la batería. Aquí, este método puede ser aplicado cuando se usa un polímero libre o un monómero de polimerización como resina formadora de matriz.

30 Se puede usar cualquier material que se emplee comúnmente como un ligante de una placa de electrodo como resina polimérica formadora de matriz en el método según la presente invención sin limitación. Como ejemplos de la resina polimérica formadora de matriz, se incluyen copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno, fluoruro de polivinilideno, poliacrilonitrilo, polimetilmetacrilato y combinaciones de estos materiales.

35 La resina polimérica formadora de matriz puede además incluir una carga que aumente la resistencia mecánica del electrolito polimérico. Como ejemplos de la carga, se incluyen sílice, caolín y alúmina. Además, la resina polimérica formadora de matriz puede incluir también un plastificante si es necesario.

40 La solución electrolítica según la presente invención puede ser usada en baterías de litio comunes, tales como baterías primarias, baterías secundarias y baterías de azufre.

La solución electrolítica según la presente invención puede ser usada en baterías de litio cilíndricas y rectangulares, sin limitación.

45 En algunas realizaciones, la invención proporciona además un sistema de electrolitos que combina la estabilidad mecánica y la libertad con respecto a fugas que ofrecen los electrolitos sólidos con las altas conductividades iónicas de los electrolitos líquidos. El sistema de electrolitos puede incluir una estructura de soporte polimérica orgánica adaptada para recibir, como por ejemplo por absorción, una especie o material electroquímicamente activo. El material electroquímicamente activo puede ser un electrolito líquido, tal como una sal metálica que se disuelve en un solvente orgánico y que está adaptada para promover el transporte de iones entre los electrodos positivo y negativo de una pila electroquímica (o batería).

50 El electrolito líquido absorbido por la estructura de soporte orgánica puede ser seleccionado para optimizar el rendimiento de los electrodos positivo y negativo. En una realización, para una pila electroquímica basada en litio, el electrolito líquido absorbido por la estructura de soporte orgánica es típicamente una solución de una sal de metal alcalino, o de una combinación de sales, disuelta en un solvente o solventes orgánicos apróticos. Como sales de metales alcalinos típicas, se incluyen, aunque sin limitación, sales que tienen la fórmula M^+X^- , donde M^+ es un catión de metal alcalino, tal como Li^+ , Na^+ , K^+ y sus combinaciones, y X^- es un anión, tal como Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3O_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$ y sus combinaciones. En algunas realizaciones, las sales son sales de litio. Como solventes orgánicos apróticos, se incluyen, aunque sin limitación, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dipropilo, sulfóxido de dimetilo, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano y sus combinaciones. Como sales

adecuadas, también se incluyen las sales que contienen litio libres de halógenos antes descritas. En algunas realizaciones, la sal que contiene litio libre de halógenos comprende bis(oxalato)borato de litio, bis(glicolato)borato de litio, bis(lactato)borato de litio, bis(malonato)borato de litio, bis(salicilato)borato de litio, (glicolato,oxalato)borato de litio o sus combinaciones.

5 Se puede fabricar la estructura de soporte polimérica orgánica con cualquiera de las composiciones de elastómeros de poliuretano antes descritas.

10 En algunas realizaciones, el sistema de electrolitos para una pila electroquímica incluye una especie activa de electrolito dispersa en una estructura de soporte polimérica que tiene una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) preparada por reacción de (i) al menos un intermediario poli(éster de dialquileno) poliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un prolongador de cadena, donde (i) el intermediario poli(éster de dialquileno) poliol comprende un intermediario derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo.

15 El presente sistema de electrolitos también tiene la importante ventaja de tener una estructura de soporte polimérica que es fácilmente procesable y reprocesable, ya que los materiales son elastómeros termoplásticos. Otros sistemas de geles de la técnica anterior son típicamente químicamente entrecruzados de manera permanente por radiación (haces e, UV, etc.) o utilizando un agente entrecruzante químico, por ejemplo, diisocianatos, que pueden ser usados para entrecruzar poliéter trioles.

20 Se puede usar cualquier separador comúnmente empleado en baterías de litio en la presente invención sin limitación. El separador puede tener una gran capacidad de unión de agua y es menos resistente a la migración de iones en el electrolito. Como ejemplos del separador, se incluyen una fibra de vidrio, poliéster, TEFLON, polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE) y combinaciones de estos materiales, que pueden estar en forma de tela no tejida o tejida. En particular, el separador puede ser una membrana multiporosa de polietileno y/o polipropileno, que es menos reactiva a un solvente orgánico y garantiza la seguridad.

25 En algunas realizaciones, la invención proporciona además una membrana o separador hecha de cualquiera de las composiciones de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) antes descritas.

30 En algunas realizaciones, la membrana de la presente invención tiene una conductividad de Li^+ de $>1,0\text{E}-5$ S/cm ($>1,0 \times 10^{-5}$ S/cm, que significa Siemens por centímetro), o $>1\text{E}-4$ S/cm, o $>1\text{E}-3$ S/cm, medida con un sistema analítico Solartron a temperatura ambiente, típicamente de 20 a 30°C (1470 & 1400). En algunas realizaciones, la membrana tiene al menos una de las siguientes características: (i) un peso molecular medio ponderal de al menos 60.000; (ii) un punto de fusión de $>120^\circ\text{C}$, $>140^\circ\text{C}$ o incluso $>160^\circ\text{C}$; y (iii) una temperatura de transición del vidrio de $<-10^\circ\text{C}$, o $<-20^\circ\text{C}$ o incluso $<-30^\circ\text{C}$.

35 En aún otras realizaciones, la pila electroquímica puede ser a lo que se hace referencia como una "batería en estado sólido", donde la pila contiene electrodos sólidos y un sistema de electrolito/separador sólido. A veces, se hace referencia a este sistema de electrolito/separador sólido como un electrolito sólido que niega la necesidad de separador y/o membrana, pero eso es sólo porque el electrolito sólido actúa efectivamente como separador y/o membrana. En dichas realizaciones, los electrodos sólidos de la pila pueden ser el electrodo basado en poliuretano termoplástico antes descrito, y el sistema de electrolito/separador sólido pueden ser las composiciones de separador basado en poliuretano termoplástico antes descritas.

40 Es sabido que algunos de los materiales antes descritos pueden interaccionar en la formulación final, de tal manera que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los inicialmente añadidos. Por ejemplo, los iones metálicos (de, v.g., un detergente) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos así formados, incluyendo los productos formados al emplear la composición de la presente invención en su uso pretendido, pueden no ser susceptibles de una fácil descripción. No obstante, todas esas modificaciones y productos de reacción quedan incluidos en el alcance de la presente invención; la presente invención incluye la composición preparada mezclando los componentes antes descritos.

55 Ejemplos

La invención será además ilustrada mediante los siguientes ejemplos, los cuales exponen realizaciones particularmente ventajosas. Aunque los ejemplos son proporcionados para ilustrar la presente invención, no pretenden limitarla.

60

Ejemplo 1

La siguiente tabla ilustra formulaciones de poliuretano. Todas las muestras están hechas con 4,4'-metilen-bis-(fenil isocianato) (MDI) y son preparadas usando polimerización por fusión de poliuretano convencional por extrusión reactiva. Las Muestras 1a a 1d siguientes varían sólo en su contenido en segmentos duros, teniendo la Muestra 1a el contenido más bajo en segmentos duros y teniendo la Muestra 1d el contenido más alto en segmentos duros.

Tabla 1 - Composiciones químicas para el Ejemplo 1

Nº de muestra	Poliol	Prolongador de cadena
1a	Poli(adipato de dietilenglicol) PM 3000	HQEE
1b	Poli(adipato de dietilenglicol) PM 3000	HQEE
1c	Poli(adipato de dietilenglicol) PM 3000	HQEE
1d	Poli(adipato de dietilenglicol) PM 3000	HQEE

Ejemplo 2

La Tabla 2 siguiente resume los resultados para las muestras de poliuretano del Ejemplo 1. Se estudia la dureza Shore A (5 s) según ASTM D-2240, y un resultado mayor indica un material más duro. Se secan las membranas de poliuretano en el horno de vacío a 80°C durante 24 horas y se sumergen después en electrolito durante 12 horas antes de montarlas entre los electrodos para la prueba de conductividad. Se hinchan las muestras de membranas dimensionalmente cuando se empapan en electrolito, y se mide el cambio en la dimensión, así como el cambio de peso.

Tabla 2 - Resultados de ensayo de las muestras del Ejemplo 1

Nº de muestra	Dureza ¹	Conductividad de iones Li ² (mS/cm)	Captación de electrolitos ³ (%)	Hinchamiento ⁴	
				Radial (%)	Axial (%)
Comp. 1 ⁵	72D	0,05	28	3	0
1a	87A	1,24	203	29	7
1b	91A	2,66	143	35	5
1c	94A	0,51	124	27	4
1d	95A	1,18	117	26	4

1 - Se presenta la dureza en unidades Shore A, medida por ASTM D-2240.

2 - Se presenta la conductividad de iones Li en S/cm. Los valores de la tabla anterior son las medias de tres resultados de ensayo independientes. Se obtuvieron los resultados sumergiendo la membrana de ensayo en un electrolito líquido (LiPF₆ 1,2 M en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno:carbonato de etilmetilo) durante 12 horas, retirando luego la membrana, secando la superficie con papel de filtro para eliminar el exceso de electrolito líquido, poniendo la membrana como un sándwich entre dos electrodos de acero inoxidable y midiendo luego por espectroscopia de impedancia electroquímica usando Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá). Se fijó la frecuencia de 0,1 MHz a 10 Hz con una amplitud de 10 mV.

3 - Se mide la captación de electrolito pesando la muestra antes y después de empaparla en electrolito (LiPF₆ 1,2 M en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno:carbonato de etilmetilo) durante 12 h y calculando mediante la ecuación: Captación de electrolito (%) = (peso de la muestra tras empaparla - peso de la muestra antes de empaparla)/peso de la muestra antes de empaparla × 100%.

4 - Se evalúa el hinchamiento usando un electrolito líquido (LiPF₆ 1,2 M en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno:carbonato de etilmetilo). Se midió la dimensión de las muestras de película antes y después de empaparlas en el electrolito líquido durante 12 h. El hinchamiento axial = (espesor después de empapar-espesor antes de empapar)/espesor antes de empapar × 100%. El hinchamiento radial = (diámetro después de empapar-diámetro antes de empapar)/diámetro antes de empapar × 100%.

5 - El Ejemplo Comparativo 1 (Comp. 1) es PVDF.

Ejemplo 3

Para la preparación del ánodo, se reviste una lámina de cobre con una suspensión compuesta de MCMB, Super P[®] Li (negro de acetileno) y material ligante en NMP. Se disuelve primeramente el material ligante en NMP a una concentración del 10% en peso. Con las razones de peso mostradas en la Tabla 3, se mezclan polvos de MCMB y Super P[®] Li y se trituran hasta obtener un polvo en un mortero de ágata. Se añade entonces la mezcla de polvo a una solución de ligante en NMP para formar una suspensión, con la que se reviste luego una lámina de cobre

mediante una raqueta con un hueco controlado de 40-60 μm . Se usa la lámpara de infrarrojos para eliminar el solvente NMP antes de secar a 80°C en el horno de vacío durante 12 h. Se prensa el electrodo seco mediante una prensa hidráulica (Carver 4122) a 10 MPa.

5 Para la preparación del cátodo, se emplea el mismo procedimiento antes descrito, excepto por usar LiFePO_4 en lugar de MCMB y por revestir con la suspensión una lámina de aluminio, seguido del proceso de secado para hacer el cátodo.

10 Se usan las muestras de TPU del Ejemplo 1 como material ligante para preparar el cátodo y el ánodo, y también se preparan los que tienen ligante PVDF con fines comparativos. La Tabla 3 ilustra las formulaciones de electrodos y todas las muestras contienen el mismo porcentaje en peso de material ligante.

Tabla 3 - Formulaciones de ánodo y cátodo para el Ejemplo 3

Electrodo	Nº de muestra	MCMB (%)	LiFePO_4 (%)	PVDF (%)	Muestra 1a (%)	Muestra 2 (%)	Super P [®] Li (%)
Ánodo	Comparativo 2	85,00	-	10,00	-	-	5,00
	3	85,00	-	-	10,00	-	5,00
	4	85,00	-	-	-	10,00	5,00
Cátodo	Comparativo 3	-	85,00	10,00	-	-	5,00
	5	-	85,00	-	10,00	-	5,00
	6	-	85,00	-	-	10,00	5,00

15

Ejemplo 4

20 Se preparan pilas de botón (CR2016) con dos discos de electrodo circulares con las combinaciones mostradas en la Tabla 4 y un separador poroso (Celgard[®] 3501) entremedias. Se juntan todas las pilas de botón en una caja de guantes llena de argón a un nivel de oxígeno inferior a 0,1 ppm y un nivel de humedad inferior a 0,1 ppm. Se perforan discos de electrodo de los laminados de ánodo y cátodo. Se pone el disco de cátodo (1,4 mm) en el centro de la cubierta externa de la pila de botón. Se pone un separador (1,6 mm) concéntrico en la parte superior del cátodo. Se cargan 6 gotas de electrolito en la superficie del separador. Se pone el disco de ánodo en la parte superior del separador. Se coloca un espaciador de acero inoxidable en la parte superior del ánodo y va seguido de un resorte de disco. Se cubre entonces el apilamiento con una tapa y se cierra con una prensa hidráulica a 10 MPa. Se prepara el electrolito usando LiPF_6 1,2 M en una mezcla de EC/EMC (30/70).

25

Tabla 4 - Montaje de pilas de botón para el Ejemplo 4

Nº de muestra	Ánodo	Cátodo
Comparativo 4	Comparativo 2	Comparativo 3
7	Muestra 3	Muestra 5
8	Muestra 4	Muestra 6

30

Ejemplo 5

35 Se realiza una prueba de carga y descarga a corriente constante en un Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá) para evaluar la vida de ciclos de la pila de botón. Se fija el voltaje de corte de 2 V a 3,8 V con el índice de ciclo de 1C. En la Tabla 5 se presentan los resultados de la prueba. Se midió la capacidad en unidades de mAh por gramo de materiales activos (LiFePO_4 para el cátodo y MCMB para el ánodo).

Tabla 5 - Resultados de la prueba de ciclo de carga/descarga de la pila (ciclo # = 100)

Nº de muestra	Capacidad inicial (mAh/g)	Capacidad tras el ciclo (mAh/g)	Retención de capacidad tras el ciclo (%)
Comparativo 4	124	119	96
7	94	88	93
8	97	93	95

40

Ejemplo 6

La densidad del PVDF es alrededor de 1,5 veces la del TPU, es decir, de 1,77 g/cm^3 vs. 1,1 g/cm^3 , y el hinchamiento

de volumen del TPU en el electrolito es mucho mayor que el del PVDF, es decir, >50% vs. 7%. Por lo tanto, la sustitución del PVDF con el mismo peso de TPU dará como resultado más de 2 veces el volumen de ligante en los electrodos. De este modo, se requiere menos ligante TPU para unir las partículas activas entre sí. En el Ejemplo 6, se sustituye el ligante PVDF con material TPU a la mitad del peso y se mantiene constante la proporción de polvo activo (MCMB para el ánodo y LiFePO₄ para el cátodo) y negro de carbón (Super P[®] Li). En la Tabla 6 se indican las formulaciones de los electrodos.

Tabla 6 - Formulaciones de cátodo y ánodo para el Ejemplo 6

Electrodo	Nº de muestra	MCMB (%)	LiFePO ₄ (%)	Muestra 1 (%)	Muestra 2 (%)	Super P [®] Li (%)
Ánodo	9	89,72	-	5,00	-	5,28
Ánodo	10	89,72	-	-	5,00	5,28
Cátodo	11	-	89,72	5,00	-	5,28
Cátodo	12	-	89,72	-	5,00	5,28

Ejemplo 7

Se montan muestras de ánodo y cátodo del Ejemplo 6 en pilas de botón y se evalúan mediante la prueba de ciclo de carga/descarga. En la Tabla 7 se muestran los resultados de la prueba.

Tabla 7 - Resultados de la prueba del ciclo de carga/descarga de la batería del Ejemplo 7

Nº de muestra	Ánodo	Cátodo	Capacidad inicial (mAh/g)	Capacidad tras el ciclo (mAh/g)	Retención de capacidad tras el ciclo (%)
13	Comparativo 2	Muestra 11	119	114	96
14	Muestra 9	Muestra 11	119	114	96
15	Muestra 10	Muestra 12	119	114	96

Los resultados de las pruebas de las baterías muestran que las Muestras 13 - 15 de la invención que utilizan ligante TPU con un 50% de reducción de carga en los electrodos tienen una capacidad y una retención de capacidad comparables a la Muestra Comparativa 4 con el ligante de referencia de PVDF.

Ejemplo 8

Se preparan aún más ejemplos para demostrar la adecuación de las composiciones de TPU de la invención para aplicaciones de pilas electroquímicas, incluyendo baterías de iones Li. Se preparan las siguientes composiciones de TPU y se estudian para medir su dureza, su conductividad de iones Li y sus propiedades de hinchamiento. En la siguiente tabla, se resumen las formulaciones y los resultados de estas muestras adicionales.

Tabla 8 - Composiciones químicas para el Ejemplo 8

Nº de muestra	Poliol	Prolongador de cadena
16	Poli(adipato de dietilenglicol) PM 3.000	BDO
17	Poli(adipato de dietilenglicol) PM 3.000	CHDM
18	Adipato de polineopentilo PM 2.000	BDO
19	Poli(adipato de etilenglicol) PM 2.000	BDO
20	Poli(adipato de etilenglicol/dietilenglicol) PM 1.000	BDO
21	Poli(adipato de etilenglicol/dietilenglicol) PM 1.000	CHDM

Se extruyen las muestras en películas delgadas con un grosor de 1,0 mil o menos mediante un procedimiento de vaciado por fusión para su evaluación, incluyendo las propiedades mecánicas, la conductividad de iones Li y el hinchamiento cuando se las expone a sistemas de electrolitos comunes.

Tabla 9 - Resultados para el Ejemplo 8

Nº de muestra	Dureza s ¹	Conductividad de iones Li ² (mS/cm)	Hinchamiento ³	
			Radial (%)	Radial (%)
16	87A	1,24	19	9

17	84A	Disuelto ⁴	-	-
18	87A	0,78	34	18
19	88A	1,06	48	23
20	91A	1,39	54	25
21	84A	Disuelto ⁴	-	-

1 - Se presenta la dureza en unidades Shore A, medida por ASTM D-2240.

2 - Se presenta la conductividad de iones Li en mS/cm. Los valores de la tabla anterior son las medias de tres resultados de ensayo independientes. Se obtuvieron los resultados sumergiendo la membrana seca (almacenada a 80°C en el horno de vacío durante 24 h) que había de ser estudiada en un electrolito líquido (LiPF₆ 1,2 M en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno:carbonato de etilmetilo) durante 12 horas, retirando luego la membrana, secando ambas superficies con papel de filtro para eliminar el exceso de electrolito líquido, poniendo la membrana en forma de sándwich entre dos electrodos de acero inoxidable y midiendo luego por espectroscopia de impedancia electroquímica usando Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá). Se fijó la frecuencia de 0,1 MHz a 10 Hz con una amplitud de 10 mV.

3 - Se evalúa el hinchamiento usando un electrolito líquido (LiPF₆ 1,2 M en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno:carbonato de etilmetilo). Se midió la dimensión de las muestras de película mediante calibre antes y después de empaparlas en el electrolito líquido durante 12 horas. El hinchamiento axial (%) = (espesor después de empapar-espesor antes de empapar)/espesor antes de empapar×100%. El hinchamiento radial (%) = (radio después de empapar-radio antes de empapar)/radio antes de empapar×100%.

4 - Las Muestras 18 y 22 se disolvieron en el sistema de electrolitos y, por lo tanto, no se pudo completar ninguna medición de hinchamiento.

5 Los resultados muestran que las composiciones de TPU de la invención, concretamente las muestras 16 y 20, son muy adecuadas para uso en aplicaciones de pilas electroquímicas, incluyendo baterías de iones Li, y la muestra 16 es especialmente muy adecuada, teniendo una muy buena combinación de propiedades físicas, compatibilidad de electrolitos y conductividad en comparación con otras composiciones de TPU. Las muestras 18 y 19 no son según la invención.

10 Excepto en los Ejemplos, o donde se indique explícitamente de otro modo, todas las cantidades numéricas que aparecen en esta descripción y que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares deben ser entendidas como modificadas por la palabra "aproximadamente". A menos que se indique lo contrario, todos los valores de porcentajes, los valores de ppm y los valores de partes están en base al peso. A menos que se indique lo contrario, cada compuesto químico o composición a que se hace aquí referencia debe ser interpretado como un material de grado comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales del estilo que normalmente se entiende que están presentes en el grado comercial. Sin embargo, se presenta la cantidad de cada componente químico con exclusión de cualquier aceite solvente o diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Hay que entender que los límites superior e inferior de cantidades, rango y proporciones aquí indicados pueden ser independientemente combinados. De forma similar, los rangos y cantidades para cada elemento de la invención pueden ser usados junto con rangos o cantidades para cualquiera de los otros elementos.

15 Tal como se usa aquí, la expresión "consistente esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la composición considerada, mientras que la expresión "esencialmente libre de" permite la exclusión de sustancias al menos hasta un nivel que no afecte materialmente a las características básicas y novedosas de la composición considerada.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una pila electroquímica que tiene al menos un electrodo, donde el electrodo comprende: (A) una composición ligante para electrodo que comprende una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) y eventualmente que comprende también un agente conductor, y (B) un material activo de electrodo.
2. La pila electroquímica de la reivindicación 1, donde el agente conductor consiste en negro de carbón, polvo de níquel o una combinación de éstos.
- 10 3. La pila electroquímica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde dicha composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) es preparada por reacción de (i) al menos un intermediario poli(éster de dialquileno) polioliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un prolongador de cadena, donde (i) el intermediario poli(éster de dialquileno) polioliol comprende un intermediario derivado de dietilenglicol y ácido adípico.
- 15 4. La pila electroquímica de la reivindicación 3, donde (ii) el diisocianato comprende: 4,4'-metilenbis(fenil isocianato), hexametildiisocianato, 3,3'-dimetilbifenil-4,4'-diisocianato, m-xililendiisocianato, fenilen-1,4'-diisocianato, naftalen-1,5'-diisocianato, difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato, toluendiisocianato, isoforona diisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, decano-1,10'-diisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato o sus combinaciones, donde (iii) el prolongador de cadena comprende: hidroquinona bis(beta-hidroxiethyl) éter, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol o sus combinaciones.
- 20 5. La pila electroquímica de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 4, donde: (i) el intermediario poli(éster de dialquileno) polioliol comprende poli(adipato de dietilenglicol); (ii) el diisocianato comprende 4,4'-metilenbis(fenil isocianato); y (iii) el prolongador de cadena comprende butanodiol, bencenoglicol o sus combinaciones.
- 25 6. La pila electroquímica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que además incluye al menos un aditivo adicional, consistente en un plastificante, un lubricante, un antioxidante, un estabilizador térmico, un estabilizador hidrolítico, un capturador de ácidos, una carga mineral y/o inerte, una nanocarga o cualquier combinación de los mismos.
- 30 7. La pila electroquímica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde (B) el material activo de electrodo es un material activo de cátodo seleccionado entre el grupo consistente en: óxidos compuestos de litio, azufre elemental, casolita que contiene Li_2S_n disuelto, donde n es superior o igual a 1, organoazufre, $(C_2S_x)_y$, donde x es de 2,5 a 20 e y es superior o igual a 2, y una combinación de los mismos.
- 35 8. La pila electroquímica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde (B) el material activo de electrodo es un material activo de ánodo seleccionado entre el grupo consistente en: un material basado en grafito, un primer compuesto que contiene al menos uno de Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb y Ti, un compuesto del primer compuesto, el material basado en grafito, y carbono, un nitruro que contiene litio y una combinación de éstos.
- 40 9. La pila electroquímica de cualquiera de las reivindicaciones 7 ó 8, donde la cantidad del material activo de electrodo es del 80-99% en peso con respecto al peso total del electrodo.
- 45 10. La pila electroquímica de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde el electrodo es un electrodo de tipo lámina para una batería de litio.