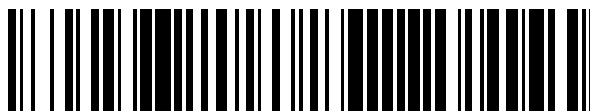


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 067**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2012** **PCT/US2012/061522**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013** **WO13062991**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2012** **E 12780389 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 2771938**

54 Título: **Sistemas electrolíticos a base de poliuretano para células electroquímicas**

30 Prioridad:

28.10.2011 US 201161552544 P

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

18.10.2017

73 Titular/es:

LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US

72 Inventor/es:

CAO, FEINA;
GOR, TESHAM;
LU, QIWEI;
ECKSTEIN, YONA;
XIE, JIAN y
MELTZER, DONALD A.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 638 067 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

Sistemas electrolíticos a base de poliuretano para células electroquímicas

5 Antecedentes de la invención

La invención se refiere a un sistema electrolítico que comprende una composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster). La invención también proporciona una célula electroquímica usando tales sistemas electrolíticos.

10 Ha habido una gran cantidad de interés en desarrollar métodos más seguros, mejores y más eficientes para almacenar energía para aplicaciones tales como comunicación por radio, satélites, ordenadores portátiles y vehículos eléctricos por nombrar unos pocos. También se han concertado esfuerzos en el desarrollo de baterías de alta energía eficaces en coste que tengan características de rendimiento mejoradas, particularmente en
15 comparación a los sistemas de almacenamiento conocidos en la técnica.

Las células recargables, o células secundarias, son más deseables que las células primarias, las células no recargables, ya que las reacciones químicas asociadas que tienen lugar en los electrodos positivos y negativos de la batería son reversibles. Los electrodos para las células secundarias son capaces de regenerarse (es decir,
20 recargarse) muchas veces mediante la aplicación de una carga eléctrica a las mismas. Se han desarrollado numerosos sistemas de electrodos avanzados para almacenar carga eléctrica. Actualmente, se ha dedicado mucho esfuerzo al desarrollo de membranas y electrolitos capaces de potenciar las capacidades de las células electrolíticas.

25 Hasta el momento, los electrolitos han sido bien electrolitos líquidos como se encuentran en las baterías celulares húmedas convencionales, o bien películas sólidas como están disponibles en sistemas de baterías más nuevos, más avanzados. Cada uno de estos sistemas tiene limitaciones inherentes y deficiencias relacionadas que los hace inadecuados para diversas aplicaciones.

30 Los electrolitos líquidos, aunque demuestran una conductividad iónica aceptable, tienden a filtrarse de las células en las que están sellados. Aunque las mejores técnicas de fabricación han disminuido que ocurra la filtración, las células todavía filtran electrolitos líquidos potencialmente peligrosos de vez en cuando. Esto es particularmente cierto para las células de ion litio actuales. Además, cualquier filtración de la célula disminuye la cantidad de electrolito disponible en la célula, reduciendo de esta manera la eficacia de la célula. Las células que usan
35 electrolitos líquidos tampoco están disponibles para todos los tamaños y formas de baterías. Las preocupaciones por la seguridad con las células electroquímicas se centran generalmente en los sistemas electrolíticos, que normalmente son soluciones de líquidos inflamables. De esta manera, existe una necesidad de sistemas electrolíticos que controlen, reduzcan o incluso eliminen los riesgos de seguridad asociados a los sistemas electrolíticos y las células que se usan.

40 Un conjunto de alternativas son los electrolitos sólidos, que están libres de los problemas de la filtración. Sin embargo, tienen propiedades vastamente inferiores en comparación con los electrolitos líquidos. Por ejemplo, los electrolitos sólidos convencionales tienen conductividades iónicas en el intervalo de 10^{-5} S/cm (que significa Siemens por centímetro), mientras que la conductividad iónica aceptable se considera generalmente ser $>10^{-3}$ S/cm. La buena conductividad iónica es necesaria para asegurar un sistema de batería capaz de transportar cantidades usables de potencia para una aplicación dada. La buena conductividad es necesaria para el funcionamiento de alta velocidad
45 demandado, por ejemplo, por teléfonos móviles y satélites. En consecuencia, los electrolitos sólidos no son adecuados para muchos sistemas de baterías de alto rendimiento.

50 Los ejemplos de electrolitos poliméricos sólidos incluyen sistemas poliméricos sólidos secos en que un polímero, tal como poliuretano, se mezcla con una sal electrolítica en forma seca o en polvo. Estos tipos de sistemas se desvelan, por ejemplo, en Ionic Conductivity of Polyether-Polyurethane Networks Containing Alkali Metal Salts. An Analysis of the Concentration Effect, Macromolecules, Vol. 17, N.º 1, 1984, páginas 63-66, de Killis, et al; y Poly(dimethylsiloxane)--Poly(ethylene oxide) Based Polyurethane Networks Used As Electrolytes in Lithium
55 Electrochemical Solid State Batteries, Solid State Ionics, 15 (1985) 233-240, de Bouridah, et al. Desafortunadamente, estos sistemas secos, como los electrolitos sólidos analizados anteriormente, se caracterizan por una conductividad iónica relativamente baja.

Una solución que se ha propuesto se refiere al uso de los denominados electrolitos en gel para sistemas electroquímicos. Los geles o sistemas poliméricos plastificados son sistemas húmedos, no secos, como se describe
60 anteriormente. Hasta ahora la mayoría de sistemas electrolíticos en gel se han basado en homopolímeros, es decir, sistemas poliméricos únicos. Los electrolitos en gel basados en homopolímeros no han sido exitosos ya que tienden a disolverse en concentraciones mayores del disolvente electrolítico, perdiendo de esta manera integridad mecánica.

65 En consecuencia, existe una necesidad de un nuevo sistema electrolítico que combine la estabilidad mecánica y la libertad de filtración ofrecida por los electrolitos sólidos con las conductividades iónicas altas de los electrolitos

Líquidos.

En otras palabras, existe una necesidad de sistemas electrolíticos mejorados, así como células electroquímicas que usen uno de tales sistemas electrolíticos, que aborden los problemas vistos en las alternativas actuales.

5

Sumario de la invención

La presente invención proporciona: sistemas electrolíticos basados en poliuretano para su uso en células electroquímicas producidas a partir de la composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) descrita; y las células electroquímicas en sí mismas que utilizan tales sistemas electrolíticos. La invención proporciona además tales células electroquímicas donde: (i) los electrodos de las células son electrodos compuestos producidos usando la composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) descrita; (ii) los separadores y/o membranas de las células se producen a partir de la composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) descrita; o (iii) una combinación de los mismos. Un sistema electrolítico de gel polimérico para su uso en una célula electroquímica que tiene electrodos positivo y negativo, comprendiendo dicho sistema electrolítico: (A) una composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster), (B) una sal de metal alcalino; y (C) un disolvente orgánico aprótico, caracterizado por que la composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) se produce haciendo reaccionar (i) al menos un intermedio poliol de poli(dialquilen éster) con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena, donde (i) el intermedio poliol de poliéster (éster de dialquilen), comprende un intermedio derivado de dietilenglicol y ácido adípico y que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 4.000 y donde (iii) el extensor de cadena, es éter de bis (beta-hidroxietil) hidroquinona y/o 1,4-butanodiol.

La invención también proporciona una célula electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y (I) un electrolito polimérico colocado entre dichos electrodos positivo y negativo, donde el electrolito polimérico comprende (A) la composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) descrita, (B) una sal de metal alcalino; y (C) un disolvente orgánico aprótico. La célula electroquímica también puede incluir una membrana separadora colocada entre dichos electrodos positivo y negativo, donde la dicha membrana comprende (A) la composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) descrita.

30

En algunas realizaciones, la célula electroquímica tiene al menos una de las siguientes características: (i) una vida de ciclo de carga/descarga de >500, >750 o incluso >1000; (ii) una eficiencia de carga/descarga de >90 % o incluso >95 % después de 500 ciclos; (iii) una ventana de funcionamiento de -10 °C a 70 °C; (iv) está esencialmente libre de cualquier envoltorio metálico rígido; y/o (v) es una batería tipo bolsa.

35

Descripción detallada de la invención

Diversas características y realizaciones de la invención se describirán a continuación a modo de ilustración no limitante.

40

La presente invención se refiere a una composición que comprende al menos un elastómero de poliuretano termoplástico, más específicamente un poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster), donde la composición se usa en la preparación del sistema electrolítico descrito, o una célula electroquímica que utiliza el sistema electrolítico descrito.

45

El sistema electrolítico

La invención proporciona un sistema electrolítico que combina la estabilidad mecánica y la libertad de filtración ofrecidas por los electrolitos sólidos con las altas conductividades iónicas de los electrolitos líquidos. El sistema electrolítico puede comprender una composición de gel polimérico homogéneo que comprende el poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) descrito en el presente documento. Estos sistemas electrolíticos no contienen ningún líquido que fluye libremente, más bien el sistema electrolítico es una composición homogénea de fase única que puede describirse como una composición de gel polimérico.

En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) de acuerdo con la reivindicación 1 se adapta a acoplarse, como por ejemplo, por absorción, a una especie o material electroquímicamente activos. El material electroquímicamente activo puede ser un electrolito líquido, tal como una sal metálica que se disuelve en un disolvente orgánico y que se adapta a promover el transporte iónico entre los electrodos positivo y negativo de una célula electroquímica (o batería).

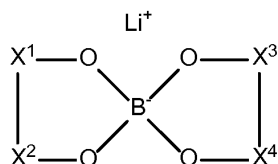
60

El electrolito líquido absorbido por el poliuretano puede seleccionarse para optimizar el rendimiento de los electrodos positivo y negativo. En una realización, para una célula electroquímica basada en litio, el electrolito líquido absorbido por el poliuretano es típicamente una solución de una sal de metal alcalino, o una combinación de sales, disueltas en un disolvente o disolventes orgánicos apróticos. Las sales metálicas alcalinas típicas incluyen, pero no se limitan a, sales que tienen la fórmula M^+X^- donde M^+ es un catión metálico alcalino tal como Li^+ , Na^+ , K^+ y combinaciones de los mismos; y X^- es un anión tal como Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_2^-$,

65

(CF₃O₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻ y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, estas sales son todas sales de litio. Los disolventes orgánicos apróticos incluyen, pero no se limitan a, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dipropilo, dimetil sulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano y combinaciones de los mismos.

5 Las sales adecuadas también incluyen sal que contiene litio libre de halógeno. En algunas realizaciones, la sal se representa por la fórmula:



10 donde cada -X¹-, -X²-, -X³- y -X⁴- es independientemente -C(O)-, -C(R¹R²)-, -C(O)-C(R¹R²)- o -C(R¹R²)-C(R¹R²)- donde cada R¹ y R² es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo y donde el R¹ y el R² de un grupo X dado puede estar unido para formar un anillo. En algunas realizaciones, la sal se representa por la fórmula anterior donde -X¹-, -X²-, -X³- y -X⁴- son -C(O)-. Las sales adecuadas también incluyen las estructuras -ato abiertas de tales sales, incluyendo bis(oxalato)borato de litio. 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 litio, bis(salicilato)borato de litio, (glicolato, oxalato)borato de litio o combinaciones de los mismos.

20 En algunas realizaciones, el sistema electrolítico incluye una estructura de soporte polimérico orgánico, que puede fabricarse con cualquiera de las composiciones elastoméricas de poliuretano descritas en el presente documento. Los poliuretanos termoplásticos de poli(dialquilen éster) de acuerdo con la reivindicación 1 útiles en la presente invención se producen haciendo reaccionar (i) al menos un intermedio poliol de poli(dialquilen éster) con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena.

25 En algunas realizaciones, el sistema electrolítico para una célula electroquímica comprende una especie activa electrolítica dispersada en la estructura de soporte polimérico que comprende una composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) producida haciendo reaccionar (i) al menos un intermedio poliol de poli(dialquilen éster) con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena; donde (i), el intermedio poliol de poliéster, comprende un intermedio derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico o un éster o anhídrido del mismo.

30 El presente sistema electrolítico tiene también la importante ventaja de tener un poliuretano que sea fácilmente procesable y reprocesable, ya que los materiales son elastómeros termoplásticos. Otros sistemas de gel de la técnica anterior típicamente se reticulan químicamente de forma permanente bien por radiación (haz de electrones, UV, etc.) o usando un agente de reticulado químico, por ejemplo, diisocianatos que pueden usarse para reticular trioles de poliéter. Aunque los sistemas electrolíticos basados en poliuretano de la presente invención también pueden reticularse por tales métodos, incluyendo pero no limitado al uso de la radiación, representan sistemas más fácilmente procesables y reprocesables.

40 La invención proporciona un sistema electrolítico para su uso en una célula electroquímica que tiene electrodos positivos y negativos, comprendiendo dicho sistema electrolítico: (A) una composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) producida haciendo reaccionar (i) al menos un intermedio poliol de poli(dialquilen éster) con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena, donde (i) el intermedio poliol de poliéster, comprende un intermedio derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico o un éster o anhídrido del mismo; (B) una sal de metal alcalino; y (C) un disolvente orgánico aprótico.

45 En algunas realizaciones, la composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) se usa en la fabricación del soporte polimérico del sistema electrolítico que se prepara en sí mismo con un extensor de cadena que incluye éter de bis (beta-hidroxietil) hidroquinona.

50 En algunas realizaciones, las especies electrolíticas del sistema electrolítico es un electrolito líquido, por ejemplo una sal de metal alcalino, donde el electrolito se disuelve en un disolvente orgánico aprótico. La sal de metal alcalino puede ser un material que tiene la fórmula M⁺X⁻ donde M⁺ es un catión metálico alcalino tal como Li⁺, Na⁺, K⁺ y combinaciones de los mismos; y X⁻ es un anión tal como Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃CO₂⁻, CF₃SO₂⁻, (CF₃O₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻ y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, estas sales son todas sales de litio. Los disolventes orgánicos apróticos incluyen, pero no se limitan a, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dipropilo, dimetil sulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano y combinaciones de los mismos.

Las composiciones de poliuretano termoplástico

Las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención son composiciones de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster). El poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) se produce haciendo reaccionar (i) al menos un intermedio poliol de poli(dialquilen éster) con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena.

El intermedio poliol de poli(dialquilen éster) comprende un intermedio derivado de dietilenglicol y ácido adípico y que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 4.000. Deriva de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido di-carboxílico o un éster o un anhídrido del mismo. Sin embargo, otros intermedios poliol pueden estar también presentes y usarse en combinación con el intermedio poliol de poli(dialquilen éster) descrito en el presente documento.

El ácido di-carboxílico es ácido adípico.

El dialquilenglicol descrito anteriormente es dietilenglicol.

El intermedio poliol de poli(dialquilen éster) deriva de ácido adípico y dietilenglicol, tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 4000, o de 1500 a 3500, o incluso de 2000 a 3000. En algunas realizaciones, el intermedio poliol de poli(dialquilen éster) se usa en combinación con un segundo poliol que comprende un poli(mono-alquilen éster), por ejemplo, un poliol de poliéster que deriva de butanodiol y ácido adípico, donde el poliol resultante puede tener un peso molecular promedio en número de 100 a 4000, o de 1500 a 3500 o incluso de 2000 o 2100 a 3000.

Como se indica anteriormente, el poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) se produce haciendo reaccionar (i) al menos un intermedio poliol de poli(dialquilen éster) con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena.

El intermedio poliol de poli(dialquilen éster) puede usarse en combinación con uno o más polioles adicionales. Los intermedios de poliéster de poliol adecuados para su uso en esta invención pueden derivar de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o un anhídrido del mismo. Los intermedios de poliéster de poliol 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 intermedios de poliéster de poliol incluyen dos grupos hidroxilo terminales y, en algunas realizaciones, dos grupos hidroxilo y uno o más, o dos, grupos ácido carboxílico. Los intermedios de poliéster de poliol son generalmente un poliéster sustancialmente lineal o lineal, que tiene un peso molecular promedio en peso (Mn) de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000 o de aproximadamente 1000 a aproximadamente 3000 o aproximadamente 2000.

En algunas realizaciones, el intermedio poliol de poli(dialquilen éster) puede tener un número ácido bajo, tal como menos de 1,5, menos de 1,0 o incluso menos de 0,8. Un número ácido bajo para el intermedio poliol de poli(dialquilen éster) puede proporcionar generalmente estabilidad hidrolítica en el polímero TPU resultante. El número ácido puede determinarse por ASTM D-4662 y se define como la cantidad de base, expresada en miligramos de hidróxido potásico que se requiere para titular constituyentes ácidos en 1,0 gramos de muestra. La estabilidad hidrolítica también puede mejorarse añadiendo estabilizantes hidrolíticos al TPU que se conocen por aquellos expertos en la materia de la formulación de polímeros de TPU.

El dialquilenglicol adecuado para su uso en la preparación del intermedio poliol de poli(dialquilen éster) de la presente invención es dietilenglicol. Pueden usarse mezclas de dos o más glicoles. En algunas realizaciones, los monoalquilenglicoles pueden usarse en combinación con el dietilenglicol descrito anteriormente. En otras realizaciones el glicol usado para preparar el intermedio poliol de poli(dialquilen éster) está libre de monoalquilenglicoles.

El ácido dicarboxílico adecuado para su uso en la preparación del intermedio poliol de poli(dialquilen éster) de la presente invención es ácido adípico.

Los intermedios de poliéster de poliol de la presente invención también pueden derivar de un éster o un anhídrido de uno o más de los ácidos dicarboxílicos descritos anteriormente o combinaciones de tales materiales. Los anhídridos adecuados incluyen anhídrido succínico, anhídrido alquil y/o alquenil succínico, anhídrido ftálico y anhídrido tetrahidroftálico. El ácido es ácido adípico. Pueden usarse mezclas de dos o más ácidos.

Los intermedios de poliéster de poliol de la presente invención se preparan haciendo reaccionar uno o más del dialquilenglicol descrito anteriormente con uno o más de los ácidos dicarboxílicos descritos anteriormente y/o uno o más de los ésteres o anhídridos de los mismos. En algunas realizaciones, se usa más de un equivalente de glicol para 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) por reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más dialquilenglicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren relaciones en moles

generalmente en exceso de más de un mol de glicol a ácido de manera que se obtengan cadenas lineales que tienen una preponderancia de grupos hidroxilo terminales.

En algunas realizaciones, el intermedio polioli de poli(dialquilen éster) de la presente invención se usa en combinación con un intermedio poliéter de polioli y/o un intermedio de poliéster convencional. Como se usa en el presente documento, los intermedios poliéster de polioli de la presente invención pueden incluir una mezcla de enlaces poliéster y poliéter, pero pueden no contener solamente enlaces poliéter o, en algunas realizaciones, más de un 70 % de enlaces poliéter, basándose en el número de enlaces poliéter y poliéster. En otras realizaciones las composiciones de la presente invención están sustancialmente libres, o libres de, intermedios poliéter de polioli y tales materiales no se usan en la preparación, donde los intermedios poliéter de polioli como se usan en el presente documento pueden significar intermedios que contienen solamente enlaces poliéter, o que contienen menos del 50, del 40, del 20 o incluso del 15 por ciento de enlaces poliéster.

En algunas realizaciones, el intermedio polioli de poli(dialquilen éster) de la presente invención se usa en combinación con un intermedio poliéter de polioli y/o un intermedio de poliéster convencional. En tales realizaciones, la relación de intermedio polioli de poli(dialquilen éster) al poliéter de polioli y/o el intermedio 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 aproximadamente 40:60. En algunas realizaciones, la relación es tal que no más del 50 % en peso de la composición global es poliéter de polioli y/o intermedio poliéster convencional.

Como se indica anteriormente, el poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) se produce haciendo reaccionar (i) al menos un intermedio polioli de poli(dialquilen éster) con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena. Los diisocianatos adecuados incluyen: (i) diisocianatos aromáticos tales como: 4,4'-metileno-bis-(fenil isocianato) (MDI), diisocianato de m-xilileno (XDI), fenileno-1,4-diisocianato, diisocianato de 1,5-naftaleno, difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato (TODI) y diisocianato de tolueno (TDI); así como (ii) diisocianatos alifáticos tales como: diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), decano-1,10-diisocianato, diisocianato de hexametileno (HDI) y ciclohexilmetano-4,4'-diisocianato. En algunas realizaciones, el diisocianato es 4,4'-metileno-bis(fenil isocianato) (MDI). En otras realizaciones, uno o más de los diisocianatos listados puede excluirse de la presente invención.

Puede usarse una mezcla de dos o más diisocianatos. Además, pueden usarse pequeñas cantidades de isocianatos que tienen una funcionalidad mayor que 2, tales como tri-isocianatos junto con los diisocianatos. Deben evitarse grandes cantidades de isocianatos con una funcionalidad de 3 o más ya que podrían provocar que el polímero de TPU se reticule.

Como se indica anteriormente, el poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) se produce haciendo reaccionar (i) al menos un intermedio polioli de poli(dialquilen éster) con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena. Los extensores de cadena adecuados incluyen glicoles y pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el extensor de cadena es un glicol aromático, o se usa una mezcla de extensores de cadena que incluye un glicol aromático.

En algunas realizaciones, el extensor de cadena incluye 1,4-butanodiol. En algunas realizaciones, el extensor de cadena y/o el TPU global, está esencialmente libre de, o incluso completamente libre de CHDM.

El glicol aromático bis(hidroxietil éter) de hidroquinona o bis(beta-hidroxietil) éter también conocido como 1,4-di(2-hidroxietoxi)benceno y normalmente denominado HQEE puede usarse como extensor de cadena.

Puede usarse como extensor de cadena una mezcla de dos o más glicoles como el extensor de cadena. En algunas realizaciones, el extensor de cadena es una mezcla de HQEE y 1,4-butanodiol.

También pueden usarse diaminas como un extensor de cadena, como se conoce bien en la técnica. En una realización de la presente invención, el extensor de cadena contiene una diamina como co-extensor de cadena en combinación con uno o más de los extensores de cadena descritos anteriormente, tales como HQEE. En otras realizaciones, la presente invención no usa ninguna diamina en la preparación de sus composiciones.

Todavía en otras realizaciones, el extensor de cadena usado en la presente invención está esencialmente libre o, o incluso completamente libre de, butanodiol, etilenglicol y/o los extensores de co-cadena de diamina como se describen anteriormente.

Las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención pueden incluir también un sólido. Las composiciones de poliuretano termoplástico pueden ser del 1 al 99 por ciento en peso de elastómero de poliuretano y del 99 al 1 por ciento en peso de un sólido, donde el sólido se incorpora en el elastómero de poliuretano termoplástico. El contenido sólido también puede ser del 3 al 95, del 5 al 97, del 10 al 90 o incluso del 5 al 20 o del 10 al 20 por ciento en peso, siendo el equilibrio de la composición el elastómero de poliuretano.

Los sólidos adecuados son principalmente sólidos inorgánicos, preferentemente sólidos básicos inorgánicos

seleccionados de la clase que consiste en óxidos, óxidos de compuestos, silicatos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, nitruros, amidas, imidas y carburos de los elementos del 1er, 2o, 3o o 4o grupo o del 4o subgrupo de la tabla periódica.

5 Los ejemplos particulares son: 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 tipo escalera, ino-, filo- y tectosilicatos, preferentemente wollastonita, en particular wollastonita hidrofobizada, sulfatos, tales como aquellos de metales alcalinos y alcalinotérreos; carbonatos, por ejemplo, aquellos de los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos, por ejemplo carbonato cálcico, magnésico, bórico, lítico, potásico y

10 sódico; fosfatos, tales como apatitas; nitruros; amidas; imidas; carburos; polímeros, tales como polietileno, polipropileno, poliestireno, politetrafluoroetileno y fluoruro de polivinilideno; poliamidas; poliimidas; y otros termoplásticos, termoajustables y microgeles, dispersiones sólidas, en particular aquellas que comprenden los polímeros mencionados anteriormente y también mezclas de dos o más de los sólidos anteriormente mencionados.

15 Han de mencionarse particularmente: Wollastonita (CaSiO_3), CaCO_3 , óxidos mixtos o carbonatos de Mg y Ca, tales como dolomita, en forma molida 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 cerámicas sintetizadas, polvos poliméricos que no se disuelven en disolventes electrolíticos, preferentemente aquellos que se han mencionado específicamente antes y cargas de superficie tratada, que se han tratado, por ejemplo, con agentes de acoplamiento de silano que son electroquímicamente estables.

20 De acuerdo con la invención, los sólidos usados también pueden ser sólidos inorgánicos conductores de ion Li, preferentemente un sólido conductor de ion Li básico inorgánico.

Los ejemplos de estos son: 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_4 (petulita), LiAlSiO_4 (eucryptita), micas, tales como $\text{K}[\text{Li}, \text{Al}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F-OH})_2/\text{K}[\text{Li}, \text{Al}, \text{Fe}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F-OH})_2$; zeolitas de litio, en particular aquellas cuya forma es tipo fibra, tipo lámina o tipo cubo, en particular aquellas de 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

30 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 tipo escalera, ino-, filo- y tectosilicatos, tales como Li_2SiO_3 , Li_2SiO_4 , $\text{Li}_2\text{S-Si}_2$ y productos mecánicamente molidos de Li_2S , SiS_2 y Li_4SiO_2 , donde el producto más preferentemente constituido por estos tres compuestos tiene la siguiente

35 composición: 95 % en peso ($0,6 \text{ Li}_2\text{S}$ $0,4 \text{ SiS}_2$) 5 % en peso de 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 el análisis de la capa catódica, excluyéndose la presencia de negro de carbón conductor cuando estos se usan como sólido III; y también mezclas de dos o más de los sólidos conductores de ion Li mencionados anteriormente.

40 En algunas realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención pueden comprender además una sal que contiene metal, un complejo de sales o un compuesto de sal formado por la unión del ion metálico con un ion o una molécula no metálicos. Los ejemplos de sales útiles en la presente invención 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 grupo halógeno, hidrocarbilo, alquilo o arilo. En una realización, la sal es la sal de litio de ácido trifluorometan sulfónico o $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, que se denomina comúnmente trifluorometan sulfonamida de litio.

45 Las sales adecuadas también incluyen las sales que contienen litio libres de halógenos descritas anteriormente, por ejemplo: bis(oxalato)borato de litio. 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 litio, bis(salicilato)borato de litio, (glicolato, oxalato)borato de litio o combinaciones de los mismos. La cantidad eficaz de la sal seleccionada añadida a la polimerización en una sola reacción puede ser al menos aproximadamente 0,10, 0,25 o incluso 0,75 partes en peso basado en 100 partes en peso del polímero.

En otras realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención están sustancialmente libres a completamente libres de cualquiera o todos los sólidos y/o sales que contienen metales

55 descritos en el presente documento. En algunas realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico contienen menos del 10 % en peso de tales materiales, y en otras realizaciones menos del 8 %, el 6 %, el 5 %, el 3 % o incluso el 2 % en peso de tales materiales.

Los sólidos, cuando se presentan, pueden ser sustancialmente insolubles en el líquido usado como electrolito y también pueden ser electroquímicamente inertes en el medio de batería. En algunas realizaciones, los sólidos son sólidos básicos. Para los fines de la invención, los sólidos básicos son aquellos cuya mezcla con un diluyente líquido que contiene agua, que en sí mismo tiene un pH de no más de 7, tiene un pH mayor que su diluyente. En algunas realizaciones, los sólidos tienen un tamaño de partícula primario de 5 nm a 25 micrómetros, preferentemente de 0,01 a 10 micrómetros y en particular de 0,01 a 5 micrómetros y más particular de 0,02 a 1 micrómetros, determinándose

60 los tamaños de partícula dados por microscopía electrónica. El punto de fusión de los sólidos está preferentemente por encima de la temperatura de funcionamiento habitual de la célula electroquímica y los puntos de fusión por

encima de 120 °C, en particular por encima de 150 °C, han demostrado ser particularmente ventajosos. Los sólidos en este punto pueden ser simétricos en su forma externa, es decir, tienen una relación dimensional de altura:anchura:longitud (relación de aspecto) de aproximadamente 1 y tener forma de esferas o gránulos, ser aproximadamente de forma redonda o pueden estar en forma de cualquier poliedro deseado, tal como un cuboide, un tetraedro, un hexaedro, un octaedro o una bipirámide, o puede estar distorsionado o asimétrico, es decir, tener una relación dimensional de altura:anchura:longitud (relación de aspecto) que no es igual a 1 y estar, por ejemplo, en forma de agujas, tetraedros asimétricos, bipirámides asimétricas, hexa- u octaedros asimétricos, lamelas o placas o tener forma tipo fibra. Si los sólidos son partículas asimétricas, el límite superior dado para el tamaño de partícula primario se refiere al eje más pequeño en cada caso.

Las composiciones de poliuretano termoplástico de acuerdo con la invención también pueden comprender otros polímeros termoplásticos, tales como óxido de polietileno, copolímeros en la base de polivinilidendifluoruro, poliacrilonitrilo y poli(met)acrilatos, tales como poli(metacrilato de metilo). Cuando se usan estos polímeros distintos, la relación de los mismos puede estar en el intervalo de 5 a 400 partes en peso basado en 100 partes en peso del elastómero de poliuretano termoplástico.

Los elastómeros de poliuretano termoplástico definidos anteriormente pueden producirse de acuerdo con procesos comúnmente conocidos.

En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) de la invención se combina con una matriz o polímero de base para formar una combinación polimérica. Estas combinaciones también pueden producirse con los polímeros modificados con sal descritos en el presente documento.

Los polímeros de base adecuados como se definen en el presente documento pueden ser un homopolímero o un copolímero. El polímero de base puede ser una combinación de múltiples polímeros de base y puede incluir además cualquiera de los aditivos adicionales descritos anteriormente, incluyendo aditivos ESD (disipadores electrostáticos). En otras realizaciones, el polímero de base y/o las composiciones de la presente invención son sustancialmente libres a libres de aditivos ESD.

El polímero de base puede incluir:

(i) una poliolefina (PO), tal como polietileno (PE), polipropileno (PP), polibuteno, goma etilen propileno (EPR), polioxietileno (POE), copolímero de olefina cíclica (COC) o combinaciones de los mismos;

(ii) un estirénico, tal como poliestireno (PS), acrilnitrilo butadien estireno (ABS), estiren acrilnitrilo (SAN), goma estiren butadieno (SBR o HIPS), polialfametil estireno, metil metacrilato de estireno (MS), anhídrido maleico de estireno (SMA), copolímero de estireno-butadieno (SBC) (tal como copolímero de estireno-butadienestireno (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 de etilen propileno dieno (EPDM) y/o elastómeros acrílicos (por ejemplo, copolímeros PS-SBR) o combinaciones de los mismos;

(iii) un poliuretano termoplástico (TPU);

(iv) una poliamida, tal como NailonTM, incluyendo poliamida 6,6 (PA66), poliamida 11 (PA11), poliamida 12 (PA12), una copoliamida (COPA) o combinaciones de los mismos;

(v) un polímero acrílico, tal como poli(metil acrilato), poli (metil metacrilato) o combinaciones de los mismos;

(vi) un polivinilcloruro (PVC), un polivinilcloruro clorado (CPVC) o combinaciones de los mismos;

(vii) un polioximetileno, tal como poliacetal;

(viii) un poliéster, tal como polietilen tereftalato (PET), polibutilen tereftalato (PBT), copoliésteres y/o elastómeros de poliéster (COPE) incluyendo copolímeros en bloque de poliéter-éster tales como polietilen tereftalato modificado con glicol (PETC) ácido poliláctico (PLA) o combinaciones de los mismos;

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

o combinaciones de los mismos.

Las composiciones de poliuretano termoplástico de acuerdo con la invención también pueden contener un plastificante. Los plastificantes usados pueden ser disolventes apróticos, preferentemente aquellos que solvatan 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; óxido de oligoalquilenos, tales como éter de dibutilo, éter de di-terc-butilo, éter de dipentilo, éter de dihexilo, éter de diheptilo, éter de dioctilo, éter de dinonilo, éter de didecilo, éter de didodecilo, éter dimetilico de etilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, 1-terc-butoxi-2-metoxietano, 1-terc-butoxi-2-etoxietano, 1,2-dimetoxipropano, éter de 2-metoxietilo, éter de 2-etoxietilo, éter dibutílico de dietilenglicol, éter terc butil metílico de dietilenglicol, éter dimetilico de trietilenglicol, éter dimetilico de tetraetilenglicol, gamma-butirolactona y dimetilformamida; hidrocarburos de fórmula $C_n H_{2n+2}$ 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, tris(2-etilhexil)fosfato, fosfato de tridecilo, fosfato de dietil n-butilo, tris(butoxietil)fosfato, tris(2-metoxietil)fosfato, tris(tetrahidrofuril)fosfato, tris(1H,1H,SH-octafluoropentil) fosfato, tris (1H, 1H-trifluoroetil)fosfato, tris(2-

dietilamino)etil fosfato, 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, dietoxifosfoinilformiato 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 dimetil sulfito, dietil sulfito, glicol sulfito, dimetil sulfona, dietil sulfona, etilpropil sulfona, dipropil sulfona, dibutil sulfona, tetrametilen sulfona, metilsulfolano, dimetil sulfóxido, dietil sulfóxido, dipropil sulfóxido, dibutil sulfóxido, tetrametilensulfóxido, metansulfonato de etilo, bis(metansulfonato) de 1,4-butanodiol, sulfato de dietilo, sulfato de dipropilo, sulfato de dibutilo, sulfato de dihexilo, sulfato de dioctilo y SO₂ CIF; y nitrilos, tales como acrilonitrilo; dispersantes, en particular aquellos con estructura tensioactiva; y mezclas de estos.

Las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención pueden incluir además aditivos útiles adicionales, donde tales aditivos pueden utilizarse en cantidades adecuadas. Estos aditivos adicionales opcionales incluyen cargas minerales y/o inertes, lubricantes, adyuvantes de procesamiento, antioxidantes, estabilizantes hidrolíticos, eliminadores de ácido y otros aditivos según se desee. Las cargas útiles incluyen arcilla de diatomeas (Superfloss), sílice, talco, mica, wallstonita, sulfato de bario y carbonato cálcico. Si se desea, los antioxidantes útiles incluyen antioxidantes fenólicos. Los lubricantes útiles incluyen estearatos metálicos, aceites de parafina y ceras de amida. Los aditivos también pueden usarse para mejorar la estabilidad hidrolítica del polímero de TPU. Cada uno de estos aditivos adicionales opcionales descritos anteriormente pueden estar presentes en, o excluirse de, las composiciones de poliuretano termoplástico de la invención.

Cuando están presentes, estos aditivos adicionales pueden estar presentes en las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención del 0 o el 0,01 al 5 o el 2 por ciento en peso de la composición. Estos intervalos pueden aplicarse separadamente a cada aditivo adicional presente en la composición o en el total de todos los aditivos adicionales presentes.

La composición de acuerdo con la invención puede disolverse y dispersarse en un diluyente inorgánico, pero preferentemente líquido orgánico, pretendiéndose que la mezcla resultante tenga una viscosidad de preferentemente 100 a 50.000 mPas y después aplicando esta solución o dispersión de una manera conocida en sí misma, tal como por fundición, pulverización, vertido, inmersión, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento con rodillo o impresión – por impresión en relieve, intaglio, planográfica o en pantalla – a un material vehículo. El procesamiento posterior puede realizarse por métodos habituales, por ejemplo retirando el diluyente y curando el aglutinante.

Los diluyentes orgánicos adecuados son éteres alifáticos, especialmente tetrahidrofurano y dioxano, hidrocarburos, especialmente mezclas de hidrocarburos tales como espíritu de petróleo, tolueno y xileno, ésteres alifáticos, especialmente acetato de etilo y acetato de butilo y cetonas, especialmente acetona, etil metil cetona, ciclohexanona, dietilformamida, cloroformo, 1,1,2,2-tetracloroetano, dietilacetamida, dimetilformamida, dimetilacetamida, 1,1,1 tricloroetano y N-metilpirrolidona. También pueden emplearse mezclas de tales diluyentes.

Los materiales vehículo adecuados son aquellos materiales habitualmente usados para electrodos, preferentemente metales tales como aluminio y cobre. También es posible usar soportes temporales, tales como películas, especialmente películas de poliéster tales como películas de polietilen tereftalato. Tales películas pueden proporcionarse ventajosamente con una capa de liberación, preferentemente que comprende polisiloxanos.

En algunas realizaciones, el diisocianato usado en la preparación de la composición descrita anteriormente comprende: 4,4-metilenbis-(fenil isocianato); diisocianato de hexametileno; 3,3-dimetilbifenil-4,4'-diisocianato; diisocianato de m-xilileno; fenilen-1,4-diisocianato; naftalen-1,5 diisocianato; difenilmetan-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato; diisocianato de tolueno; diisocianato de isoforona; diisocianato de 1,4-ciclohexilo; decan-1,10-diisocianato; dicitlohexilmetan-4,4'-diisocianato o combinaciones de los mismos; y el extensor de cadena usado en la preparación de la composición descrita anteriormente comprende: éter de bis (beta-hidroxietil) hidroquinona; etilenglicol; dietilenglicol; propilenglicol; dipropilenglicol; 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,3-butanodiol; 1,5-pentanodiol; neopentilglicol; o combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el intermedio poliol de poli(dialquilen éster) usado en la preparación de las composiciones descritas anteriormente comprende poli(adipato de dietilenglicol) y el diisocianato comprende 2,2'-metilenbis-(fenil isocianato); y el extensor de cadena comprende butanodiol, bencenglicol o combinaciones de los mismos.

En cualquiera de las realizaciones anteriormente descritas, las composiciones de poliuretano termoplástico pueden producirse a partir de un componente poliéster de poliol sustancialmente libre de polioles de poliéter. En aún otras realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico pueden comprender además al menos un polímero de base. Los polímeros de base adecuados incluyen: una poliolefina; una resina estirénica; un poliuretano termoplástico, una poliamida; un polímero acrílico; un polivinilcloruro; 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 combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, las cargas pueden usarse en las composiciones de poliuretano termoplástico de la

invención. Las cargas adecuadas incluyen nanocargas e incluso nanofibras.

La célula electroquímica

5 La presente invención se refiere a una célula electroquímica que comprende el sistema electrolítico definido anteriormente. Adicionalmente, se refiere al uso del sistema electrolítico como se define en el presente documento en células electroquímicas tales como una batería de litio. Las células electroquímicas incluyen baterías, tales como las baterías de ion litio indicadas en el presente documento y también incluyen capacitadores y dispositivos similares, tales como los capacitadores de doble capa eléctrica también denominados súper capacitadores o ultra-capacitadores.

Funcionalmente, colocado entre los electrodos positivo y negativo está un sistema electrolítico. En la presente invención, el sistema electrolítico puede incluir cualquiera de los sistemas electrolíticos descritos anteriormente. El sistema electrolítico incluye un poliuretano adaptado para acoplarse, como, por ejemplo, por absorción, a una especie o material electroquímicamente activos. El material electroquímicamente activo puede ser un electrolito líquido, tal como una sal metálica que se disuelve en un disolvente orgánico y que se adapta a promover el transporte iónico entre dichos electrodos positivo y negativo.

Como se indica anteriormente, la presente invención proporciona un sistema electrolítico para usarse adecuadamente en células electroquímicas que tienen las siguientes características deseadas: (a) la transferencia de ion litio a través del sistema de acuerdo con la invención es considerablemente bueno; (b) el sistema de acuerdo con la invención es termoestable; (c) el sistema puede doblarse a 180 °C sin provocar ningún daño a dicho sistema, que es particularmente importante para células prismáticas, es decir, aquellas de tipo rectangular, en que este sistema puede usarse particularmente de forma adecuada como sistemas electrolíticos; (d) el sistema como se proporciona tiene también propiedades elásticas y de esta manera es capaz de mantener buen contacto con el ánodo y/o el cátodo; (e) el sistema puede laminarse por calor en una superficie anódica o catódica, que asegura la resistencia deseada de unión entre estas superficies y el sistema de acuerdo con la invención, permitiendo de esta manera la eliminación de envueltas metálicas rígidas requeridas por tecnologías alternativas; (f) incluso después de la inmersión electrolítica, la resistencia mecánica del sistema de acuerdo con la invención es muy buena; (g) la producción de dicho sistema ha de considerarse muy económica; (h) el sistema de acuerdo con la invención tiene una buena humectabilidad y una rápida absorción de las soluciones electrolíticas y tiene un riesgo reducido de filtración en comparación con sistemas electrolíticos líquidos.

Las células electroquímicas de la invención incluyen generalmente un electrodo positivo y un electrodo negativo. El electrodo positivo puede fabricarse a partir de cualquiera de un número de sistemas químicos conocidos por aquellos expertos en la materia. Los ejemplos de tales sistemas incluyen, pero no se limitan a, óxido de manganeso, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de vanadio y combinaciones de los mismos. El electrodo negativo puede fabricarse igualmente a partir de cualquiera de un número de materiales de electrodos conocidos por aquellos expertos en la materia. La selección del material del electrodo negativo depende de la selección del electrodo positivo de manera que se asegure una célula electroquímica que funcionará apropiadamente para una aplicación dada. En consecuencia, el electrodo negativo puede fabricarse a partir de, por ejemplo, metales alcalinos, aleaciones de metales alcalinos, carbono, grafito, coque de petróleo y combinaciones de los mismos.

La invención proporciona una célula electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y el electrolito polimérico descrito anteriormente colocado entre dichos electrodos positivo y negativo. En algunas realizaciones, la célula electroquímica también incluye: (I) electrodos que comprenden una composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster); (II) una membrana separadora colocada entre dichos electrodos positivo y negativo, donde la dicha membrana comprende una composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster); o (III), tanto (I) como (II). Cada una de las composiciones de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) pueden ser de cualquiera de los materiales descritos anteriormente y en algunas realizaciones se produce haciendo reaccionar (i) al menos un intermedio poliol de poli(dialquilen éster) con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena, donde (i), el intermedio poliol de poliéster, comprende un intermedio derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido di-carboxílico o un éster o anhídrido del mismo. En algunas realizaciones, el extensor de cadena comprende éter de bis (beta-hidroxietil) hidroquinona.

Las células electroquímicas de la invención pueden tener una vida de ciclo de carga/descarga de >500, >750 o incluso >1000 ciclos. Las células electroquímicas de la invención pueden tener una eficiencia de carga/descarga de >90 % o incluso >95 % después de 500 ciclos. Las células electroquímicas de la invención pueden tener una ventana de funcionamiento de -10 °C a 70 °C, donde una cualquiera o combinación de estas características de rendimiento es o se cumplen durante la ventana de funcionamiento definida. Las células electroquímicas de la invención pueden estar esencialmente libres de cualquier envoltorio metálico rígido y pueden incluso estar completamente libres de cualquier envoltorio metálico rígido. Las células electroquímicas de la invención pueden ser una batería tipo bolsa.

En realizaciones aún adicionales, las células electroquímicas de la invención cumplen al menos una de, o cualquier combinación de, las siguientes características: (i) una vida de ciclo de carga/descarga de >500, >750 o incluso

>1000; (ii) una eficiencia de carga/descarga de >90 % o incluso >95 % después de 500 ciclos; (iii) una ventana de funcionamiento de -10 °C a 70 °C; (iv) estando esencialmente libre de cualquier envoltorio metálico rígido; y/o (v) siendo una batería tipo bolsa.

- 5 En aún otras realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) de la presente invención, así como las membranas, los sistemas electrolíticos y/o las células electroquímicas producidas usando tales composiciones de poliuretano, son sustancialmente libres de sólidos inorgánicos. Por sustancialmente libre, se entiende 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 de, o incluso
10 completamente libres de sólidos inorgánicos.

Como se indica anteriormente, cualquier electrodo comúnmente usado en las células electroquímicas puede usarse en las células electroquímicas de la presente invención.

- 15 En algunas realizaciones, los electrodos usados en las células electroquímicas de la presente invención comprenden: una composición de (A) de la composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) descrita anteriormente y (B) un material activo de electrodo.

20 El electrodo puede ser para una batería de litio donde el electrodo contiene una composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) y un material activo catódico o un material activo anódico, ambos de los cuales pueden denominarse un material activo de electrodo. El electrodo puede incluir además un agente conductor, un disolvente orgánico o ambos.

25 Cualquier disolvente orgánico que se usa en baterías comunes puede usarse en la presente invención sin limitación particular. Sin embargo, el disolvente orgánico puede ser un compuesto que tiene momentos dipolares relativamente fuertes. Los ejemplos del compuesto incluyen dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetil acetamida (DMA), acetona y N-metil-2-pirrolidona (en lo sucesivo denominada NMP). En algunas realizaciones, el disolvente es NMP. La relación de composiciones de poliuretano termoplástico al disolvente orgánico pueden ser 1:0,1 a 100 (en peso). Si la relación del disolvente orgánico es menos de 0,1, las composiciones de poliuretano termoplástico
30 pueden no disolverse completamente y pueden no actuar como un aglutinante. Si la relación del disolvente orgánico excede 100, las composiciones de poliuretano termoplástico se disuelven bien, pero una concentración de la solución de material activo puede ser demasiado baja, que puede provocar problemas en el proceso de recubrimiento.

35 Cualquier agente conductor que se usa comúnmente en la técnica puede usarse en la presente invención sin limitación particular. Los ejemplos del agente conductor incluyen negro de carbono y polvo de níquel. La cantidad del agente conductor puede estar en el intervalo del 0-10 % en peso, preferentemente del 1-8 % en peso, basado en la composición de electrodos. Estos agentes conductores pueden denominarse potencias de cátodo y/o ánodo.

40 El electrodo de la invención puede ser electrodos tipo lámina o puede ser un recubrimiento en folios metálicos. En algunas realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico de la invención se usan como una capa de recubrimiento superior del electrodo. Los cátodos y los ánodos descritos en el presente documento, que contienen las la composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la presente invención, pueden usarse para fabricar una célula electroquímica tal como una batería de litio.

45 Puede usarse cualquier separador que se use comúnmente en baterías de litio en la presente invención sin limitación. El separador puede tener alta capacidad de unión a agua y ser menos resistente a la migración de iones en el electrolito. Los ejemplos del separador incluyen una fibra de vidrio, poliéster, TEFLÓN, polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE) y combinaciones de estos materiales, que pueden estar en forma de tejido no tejido o tejido. En particular, el separador puede ser una membrana de polietileno y/o de polipropileno multi-
50 porosa, que es menos reactiva a un disolvente orgánico y garantiza seguridad.

En algunas realizaciones, la invención proporciona además una membrana o un separador producidos a partir de cualquiera de las la composiciones de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) descritas anteriormente.

55 En algunas realizaciones, la membrana de la presente invención tiene una conductividad de Li⁺ de >1,0E-5 S/cm (>1,0x10⁻⁵ S/cm), o >1,0E-4 S/cm o >1,0E-3 S/cm, como se mide con un sistema analítico Solartron a temperatura ambiente, típicamente 20 a 30 °C (1470 & 1400). En algunas realizaciones, la membrana tiene al menos una de las siguientes características: (i) un peso molecular promedio en peso de al menos 60.000; (ii) un punto de fusión de
60 >120 °C, >140 °C o incluso >160 °C; y (iii) una temperatura de transición de vidrio de <-10 °C, o <-20 °C o incluso <-30 °C.

En realizaciones aún adicionales, la célula electroquímica puede ser lo que se denomina una "batería de estado sólido" donde la célula contiene electrodos sólidos y un sistema electrolito/separador sólido. A veces este sistema electrolito/separador sólido se denomina un electrolito sólido que niega la necesidad de un separador y/o membrana, pero es solamente porque el electrolito sólido actúa eficazmente como el separador y/o la membrana. En tales
65

realizaciones, los electrodos sólidos de la célula pueden ser el electrodo basado en poliuretano termoplástico descrito anteriormente, y el sistema electrolito/separador sólido pueden ser las composiciones de electrolito basado en poliuretano termoplástico descritas anteriormente.

- 5 Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de tal manera que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de aquellos inicialmente añadidos. Por ejemplo, los iones metálicos (de, por ejemplo, un detergente) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados de esta manera, incluyendo los productos formados tras emplear la composición de la presente invención en su uso destinado, pueden no ser susceptibles de fácil descripción. Sin embargo, todas tales modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del alcance de la invención; la invención abarca la composición preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

Ejemplos

- 15 La invención se ilustrará además por los siguientes ejemplos, que exponen realizaciones particularmente ventajosas. Aunque los ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención, no se destinan a limitarla.

Ejemplo 1

- 20 La tabla a continuación ilustra diversas formulaciones de TPU incluyendo aquellas muestras de la técnica anterior con el fin de la comparación. Todas las muestras se realizan con 4,4'-metilenbis-(fenil isocianato) (MDI) y se preparan usando el método de procesamiento de polimerización de TPU en estado fundido convencional. En este método, los polioles, los extensores de cadena (BDO o HQEE) y el catalizador, si es necesario, se combinan en primer lugar y se precalientan a 120 °C. El MDI se funde y después se mezcla con la combinación de poliol en agitación vigorosa durante varios minutos para polimerizar la mezcla. Los polímeros resultantes se moldean por compresión en membranas finas a temperaturas por encima de los puntos de fusión de los TPU para el ensayo adicional.

Tabla 1 - Composiciones químicas para el Ejemplo 1

N.º de muestra	Poliol	Extensor de cadena
Comparativo 1	3000 MW poli(adipato de tetrametilenglicol)	HQEE
Comparativo 2	2000 MW poliol de óxido de etileno/óxido de propileno	HQEE
Comparativo 3	1000 MW polietilenglicol	BDO
Comparativo 4	1000 MW éter glicol de politetrametileno	BDO
Comparativo 5	1000 MW éter glicol de politetrametileno	HQEE
1	3000 MW poli(adipato de dietilenglicol)	HQEE
2	Mezcla de 3000 MW poli(adipato de tetrametilenglicol) y 3000 MW poli(adipato de dietilenglicol) (50/50)	HQEE

Ejemplo 2

- 35 La Tabla 2 a continuación resume los resultados para las muestras de TPU en el Ejemplo 1. La dureza de Shore A a 5 s se ensaya de acuerdo con ASTM D-2240 y un número mayor indica un material más duro. Las membranas de TPU se secan en un horno de vacío a 80 °C durante 24 h y después se sumergen en electrolito líquido durante 12 h antes de ensamblarse entre el cátodo y el ánodo para el ensayo de conductividad. Las muestras de membrana circulares se hincharon en ambas dimensiones cuando se sumergieron en electrolito y se midieron tanto los cambios dimensionales así como el cambio en el peso.

Tabla 2 - Resultados de ensayo de las muestras en el Ejemplo 1

N.º de muestra	Dureza ¹	Conductividad del ion litio ² (mS/cm)	Hinchamiento ³	
			Radial (%)	Axial (%)
Comparativo 1	87A	0,05	22	19
Comparativo 2	88A	0,86	59	2
Comparativo 3	90A	0,38	41	0
Comparativo 4	82A	0,30	1	5
Comparativo 5	80A	0,11	0	6
1	89A	1,24	29	7

N.º de muestra	Dureza ¹	Conductividad del ion litio ² (mS/cm)	Hinchamiento ³	
			Radial (%)	Axial (%)
2	89A	1,18	29	20

1 - La dureza se presenta en unidades de Shore A, como se mide por ASTM D-2240.

2 - La conductividad del ion Li se presenta en mS/cm. Los valores en la tabla anterior son promedios de tres resultados de ensayo separados. Los resultados se obtuvieron sumergiendo la membrana a ensayarse en un electrolito líquido (1,2 M LiPF₆ en una combinación 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo) durante 12 horas, retirando después la membrana, secando la superficie con papel de filtro para retirar el electrolito líquido en exceso, colocando la membrana en sándwich entre dos electrodos de acero inoxidable y después midiendo por espectroscopía de impedancia electroquímica usando Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá). La frecuencia se ajustó de 0,1 MHz a 10 Hz con amplitud de 10 mV.

3 - Se evaluó el hinchamiento usando un electrolito líquido (1,2 M LiPF₆ en una combinación 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo). La dimensión de las muestras en película se midió antes y después de sumergir en el electrolito líquido durante 12 horas. El hinchamiento axial = (grosor después de sumergir - grosor antes de sumergir)/ grosor antes de sumergir × 100 %. El hinchamiento radial = (diámetro después de sumergir - diámetro antes de sumergir)/ diámetro antes de sumergir × 100 %.

Una conductividad mayor que 10⁻³ S/cm es altamente deseada para electrolitos poliméricos de baterías de ion Li para asegurar la baja pérdida de capacidad durante los ciclos de carga y descarga. Los resultados muestran que las composiciones (Muestra 1 y 2) de la presente invención proporcionan significativamente mayor conductividad en comparación con las composiciones comparativas. La conductividad de las Muestras 1 y 2 es 1,24 E-03 S/cm y 1,18 E-03 S/cm, respectivamente. Los Ejemplos Comparativos 4 y 5 tienen los hinchamientos más bajos en comparación con los demás, pero tienen significativamente menor conductividad que las Muestras 1 y 2. Estos ejemplos inventivos tienen un buen equilibrio global de propiedades: (i) una conductividad promedio de ion litio de al menos 1,00E-03 S/cm; (ii) un resultado de hinchamiento radial de no más del ~40 %; y (iii) un resultado de hinchamiento axial de no más del ~20 %.

Ejemplo 3

Siguiendo el estudio del Ejemplo 1 y 2, se prepara un segundo conjunto de ejemplo de TPU preparado por extrusión reactiva continua. La tabla 3 ilustra las formulaciones de las composiciones de TPU ensayadas. Todos los ejemplos se producen con MDI.

Tabla 3 - Composiciones químicas para el Ejemplo 3

N.º de muestra	Poliol	Extensor de cadena
3	2000 MW poli(adipato de dietilenglicol)	HQEE
4	3000 MW poli(adipato de dietilenglicol)	HQEE
5	Mezcla de 3000 MW poli(adipato de tetrametilenglicol) y 3000 MW poli(adipato de dietilenglicol) (50/50)	HQEE

Ejemplo 4

Las muestras se extruden en películas finas con grosor de 0,1 mil o menos por procesos de fundición en estado fundido para evaluación, incluyendo la propiedad térmica, la propiedad mecánica, la conductividad del ion Li, la contracción térmica y el hinchamiento cuando se exponen a sistemas electrolíticos comunes. La tabla 4 - 6 a continuación resume los resultados de ensayo.

Tabla 4 - Resultados de ensayo de las películas secas en el Ejemplo 3

N.º de muestra	Dureza ¹	Propiedades térmicas ²		Resistencia a la punción ³ (lbf)	Propiedades de tensión ⁴		Contracción térmica ⁵	
		T _g (°C)	T _m (°C)		Estrés @ rotura (psi)	Alargamiento @ rotura (%)	Dirección de la máquina (%)	Dirección transversal (%)
3	85A	-23	177	-	6225	607	1,7	0,4
4	87A	-26	179	-	7310	583	1,1	0
5	84A	-30	168	4,8 (0,8 mil)	8085	458	1,5	0

1 - La dureza se presenta en unidades de Shore A, como se mide por ASTM D-2240.

2 - T_g y T_m se determinaron a partir de la curva de calorimetría diferencial de barrido.

3 - La resistencia a la punción se ensayó de acuerdo con FTMS 101C-Método 2065.

4 - Las propiedades mecánicas se ensayaron de acuerdo con ASTM D882.

5 - La contracción térmica se determinó midiendo las dimensiones iniciales de las películas de TPU y después

N.º de muestra	Dureza ¹	Propiedades térmicas ²		Resistencia a la punción ³ (lbf)	Propiedades de tensión ⁴		Contracción térmica ⁵	
		T _g (°C)	T _m (°C)		Estrés @ rotura (psi)	Alargamiento @ rotura (%)	Dirección de la máquina (%)	Dirección transversal (%)

colocando las muestras en un horno de secado de vacío a 90 °C durante 1 hora. Las dimensiones finales se miden después y se calcula la contracción a partir del cambio en las dimensiones: Contracción (%) = (dimensión final - dimensión inicial)/dimensión inicial × 100 %. Se midieron tanto la dirección de la máquina como la dirección transversal.

Tabla 5 - Resultados de ensayo de las películas hinchadas con electrolito en el Ejemplo 3.

N.º de Ejemplo	Absorción de electrolito ¹ (%)	Hinchamiento ²		Propiedades de tensión ³	
		Radial (%)	Axial (%)	Estrés @ rotura (psi)	Alargamiento @ rotura (%)
3	226	38	17	-	-
4	203	40	7	-	-
5	206	44	15	1700	315

1 - La toma de electrolito se mide pesando la muestra antes y después de sumergirla en electrolito (1,2 M LiPF₆ en una combinación 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo) durante 12 horas y calculando mediante la ecuación: Toma de electrolito (%) = (peso de la muestra después de sumergir - peso de la muestra antes de sumergir)/ peso de la muestra antes de sumergir × 100 %.

2 - Se evaluó el hinchamiento usando un electrolito líquido (1,2 M LiPF₆ en una combinación 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo). La dimensión de las muestras en película se midió antes y después de sumergir en el electrolito líquido durante 12 horas. El hinchamiento axial = (grosor después de sumergir - grosor antes de sumergir)/ grosor antes de sumergir × 100 %. El hinchamiento radial = (diámetro después de sumergir - diámetro antes de sumergir)/ diámetro antes de sumergir × 100 %.

3 - Las propiedades mecánicas se ensayaron en muestras en película hinchadas después de 12 horas de inmersión en electrolito (1,2 M LiPF₆ en una combinación 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo) de acuerdo con ASTM D882.

Tabla 6 - Resultados de ensayo de conductividad del Ejemplo 3.

N.º de Ejemplo	Conductividad de ion Li ¹ (mS/cm)
3	1,15
4	1,22
5	1,09

1 - La conductividad del ion Li se presenta en mS/cm. Los valores en la tabla anterior son promedios de tres resultados de ensayo separados. Los resultados se obtuvieron sumergiendo la membrana a ensayarse en un electrolito líquido (1,2 M LiPF₆ en una combinación 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo) durante 12 horas, retirando después la membrana, secando la superficie con papel de filtro para retirar el electrolito líquido en exceso, colocando la membrana en sándwich entre dos electrodos de acero inoxidable y después midiendo por espectroscopía de impedancia electroquímica usando Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá). La frecuencia se ajustó de 0,1 MHz a 10 Hz con amplitud de 10 mV.

5

Ejemplo 5

Se producen células moneda (CR016) a partir de dos discos de electrodo circulares, cátodo de LiFePO₄ y ánodo de MCMB y un electrolito polimérico. Para el fin de comparación, se construye una célula de punto de referencia con cátodo de LiFePO₄ y ánodo de MCMB y un separador Celgard[®] 3501 en medio. En el caso del Celgard[®] 3501, la película porosa se usa directamente y para el electrolito de polímero de TPU, las películas se sumergen en electrolito líquido durante 12 horas antes del ensamblaje. Todas las células moneda se ensamblan en una caja de manipulación con guantes llena de argón a un nivel de oxígeno por debajo de 0,1 ppm y un nivel de humedad por debajo de 01, ppm. Los discos de electrodos se pinchan fuera de los laminados del ánodo y el cátodo. El disco catódico (1,4 mm) se coloca en el centro de la cáscara externa de la célula moneda. Un separador de película electrolítica de polímero TPU (1,6 mm para Celgard[®] 3501 y 1,4 mm para los TPU) se coloca concéntrico en la parte de arriba del cátodo. Se cargan 6 gotas de electrolito en la superficie del Celgard[®] 3501. El disco anódico se coloca en la parte superior de la película electrolítica de polímero. Se coloca un espaciador de acero inoxidable en la parte superior del ánodo y se sigue de un muelle de disco. La pila se cubre después por una tapa y se cierra apretando con una prensa hidráulica a 10 MPa. El electrolito se prepara usando una combinación de 1,2 M LiTFSI en EC/EMC (30/70).

Ejemplo 6

Como se lista en la Tabla 7, las combinaciones de polipropileno (PP) y Muestra 4, junto con compatibilizadores se componen en un extrusor de doble tornillo.

5

Tabla 7 - Formulaciones para el Ejemplo 6

N.º de muestra	Muestra 4 (%)	PP (%)	Compatibilizador (%)
6	45,0	50,0	5,0
7	67,5	25,0	7,5

Ejemplo 7

- 10 Las muestras se extruden en películas con grosores de 1-2 mil por procesos de fundido en estado fundido para los ensayos de conductividad de ion Li, resistencia mecánica y contracción térmica.

Tabla 8 - Resultados de ensayo para el Ejemplo 6

N.º de muestra	Propiedades de tensión en película seca ¹		Contracción térmica en película seca ²	
	Estrés @ rotura (psi)	Alargamiento @ rotura (%)	Estrés @ rotura (psi)	Alargamiento @ rotura (%)
6	6290	696	0,7	0
7	5120	659	0,7	0

1 - Las propiedades mecánicas se ensayaron de acuerdo con ASTM D882.

2 - La contracción térmica se determinó midiendo las dimensiones iniciales de las películas de TPU y después colocando las muestras en un horno de secado de vacío a 90 °C durante 1 hora. Las dimensiones finales se miden después y se calcula la contracción a partir del cambio en las dimensiones: Contracción (%) = (dimensión final - dimensión inicial)/dimensión inicial × 100 %. Se midieron tanto la dirección de la máquina como la dirección transversal.

15

Tabla 9 - Resultados de ensayo para el Ejemplo 6

N.º de Muestra	Conductividad de ion Li ¹ (mS/cm)
6	0,40
7	0,92

1 - La conductividad del ion Li se presenta en mS/cm. Los valores en la tabla anterior son promedios de tres resultados de ensayo separados. Los resultados se obtuvieron sumergiendo la membrana a ensayarse en un electrolito líquido (1,2 M LiPF₆ en una combinación 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo) durante 12 horas, retirando después la membrana, secando la superficie con papel de filtro para retirar el electrolito líquido en exceso, colocando la membrana en sándwich entre dos electrodos de acero inoxidable y después midiendo por espectroscopía de impedancia electroquímica usando Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá). La frecuencia se ajustó de 0,1 MHz a 10 Hz con amplitud de 10 mV.

Ejemplo 8

- 20 Como se lista en la Tabla 10, las aleaciones de Muestra 4 y nanocargas se componen por un extrusor de doble tornillo.

Tabla 10 - Formulaciones del Ejemplo 8

N.º de Muestra	Muestra 4 (%)	Nano Carga (%)	
		Nano Sílice	Nano Alúmina
8	99	1	
9	95	5	
10	90	10	
11	99		1
12	95		5
13	90		10
14	85		15

Ejemplo 9

La conductividad del ion Li del Ejemplo 8 se ensaya y se lista en la Tabla 11. Con el aumento del contenido de nano-carga, la conductividad del ion Li de las aleaciones aumentó significativamente.

5

Tabla 11 - Resultados de ensayo del Ejemplo 8

N.º de Muestra	Conductividad de ion Li ¹ (mS/cm)
8	1,90
9	1,92
10	6,33
11	2,14
12	3,04
13	3,59
14	4,85

1 - La conductividad del ion Li se presenta en mS/cm. Los valores en la tabla anterior son promedios de tres resultados de ensayo separados. Los resultados se obtuvieron sumergiendo la membrana a ensayarse en un electrolito líquido (1,2 M LiPF₆ en una combinación 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo) durante 12 horas, retirando después la membrana, secando la superficie con papel de filtro para retirar el electrolito líquido en exceso, colocando la membrana en sándwich entre dos electrodos de acero inoxidable y después midiendo por espectroscopía de impedancia electroquímica usando Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá). La frecuencia se ajustó de 0,1 MHz a 10 Hz con amplitud de 10 mV.

Ejemplo 10

- 10 Se preparan ejemplos aún adicionales para demostrar la adecuabilidad de las composiciones de TPU de la invención para aplicaciones de células electroquímicas, incluyendo baterías de ion Li. Las siguientes composiciones de TPU se preparan y se ensayan midiendo su dureza, su conductividad de ion Li y sus propiedades de hinchamiento. Las formulaciones y los resultados de estas muestras adicionales se resumen en la tabla a continuación.

15

Tabla 12 - Composiciones químicas para el Ejemplo 10

N.º de muestra	Poliol	Extensor de cadena
15	3000 MW poli(adipato de dietilenglicol)	BDO
16	3000 MW poli(adipato de dietilenglicol)	CHDM
17	2000 MW adipato de polineopentilo	BDO
18	2000 MW poli(adipato de etilenglicol)	BDO
19	1000 MW poli(etilenglicol/adipato de dietilenglicol)	BDO
20	1000 MW poli(etilenglicol/adipato de dietilenglicol)	CHDM

Las muestras se extruden en películas con grosores de 0,1 mil o menos por procesos de fundido en estado fundido para la evaluación, incluyendo propiedades mecánicas, conductividad de ion Li e hinchamiento cuando se exponen a sistemas electrolíticos comunes. Las Muestras 16 y 20 no están de acuerdo con la invención.

20

Tabla 13 - Resultados para el Ejemplo 10

N.º de muestra	Dureza ¹	Conductividad de ion Li ² (mS/cm)	Hinchamiento ³	
			Radial (%)	Radial (%)
15	87A	1,24	19	9
16	84A	Disuelto ⁴	-	-
17	87A	0,78	34	18
18	88A	1,06	48	23
19	91A	1,39	54	25
20	84A	Disuelto ⁴	-	-

1 - La dureza se presenta en unidades de Shore A, como se mide por ASTM D-2240.

2 - La conductividad del ion Li se presenta en mS/cm. Los valores en la tabla anterior son promedios de tres resultados de ensayo separados. Los resultados se obtuvieron sumergiendo la membrana seca (almacenada a 80 °C en el horno de vacío durante 24 h) a ensayarse en un electrolito líquido (1,2 M LiPF₆ en una combinación 30:70

N.º de muestra	Dureza ¹	Conductividad de ion Li ² (mS/cm)	Hinchamiento ³	
			Radial (%)	Radial (%)
de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo) durante 12 horas, retirando después la membrana, secando la superficie con papel de filtro para retirar el electrolito líquido en exceso, colocando la membrana en sándwich entre dos electrodos de acero inoxidable y después midiendo por espectroscopía de impedancia electroquímica usando Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá). La frecuencia se ajustó de 0,1 MHz a 10 Hz con amplitud de 10 mV.				
3 - Se evaluó el hinchamiento usando un electrolito líquido (1,2 M LiPF ₆ en una combinación 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo). La dimensión de las muestras en película se midió antes y después de sumergir en el electrolito líquido durante 12 horas. El hinchamiento axial = (grosor después de sumergir - grosor antes de sumergir)/ grosor antes de sumergir × 100 %. El hinchamiento radial = (diámetro después de sumergir - diámetro antes de sumergir)/ diámetro antes de sumergir × 100 %.				
4 - Las Muestras 18 y 22 se disolvían en el sistema electrolítico y por lo tanto no pudieron completarse las mediciones de hinchamiento.				

Los resultados muestran que las composiciones de TPU de la invención, específicamente las muestras 15, 17, 18 y 19, son bien adecuadas para su uso en aplicaciones de células electroquímicas, incluyendo baterías de ion Li, y la muestra 15 es muy adecuada, que tiene una buena combinación de propiedades físicas, compatibilidad de electrolitos y conductividad en comparación con otras composiciones de TPU.

5

Excepto en los Ejemplos, o donde se indique explícitamente de otra manera, todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares, han de entenderse que se modifican por la palabra “aproximadamente”. Salvo que se indique de otra manera, todos los valores en porcentaje, valores en ppm y valores en partes están en una base en peso. Salvo que se indique de otra manera, cada químico o composición denominado en el presente documento debe interpretarse ser un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, sub-productos, derivados y otros materiales tales que se entienden normalmente estar presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusiva de cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, salvo que se indique de otra manera. Ha de entenderse que los límites superior e inferior de cantidad, intervalo y relación expuestos en el presente documento pueden combinarse independientemente. Similarmente, los intervalos y las cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los elementos distintos. Como se usa en el presente documento, la expresión “que consiste esencialmente en” permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y nuevas de la composición en consideración mientras que la expresión “esencialmente libre de” permite la exclusión de sustancias al menos en un nivel que no afecte materialmente a las características básicas y nuevas de la composición en consideración.

25

REIVINDICACIONES

1. Un sistema electrolítico de gel polimérico para su uso en una célula electroquímica que tiene electrodos positivo y negativo, comprendiendo dicho sistema electrolítico:

5

- (A) una composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster),
- (B) una sal de metal alcalino; y
- (C) un disolvente orgánico aprótico,

10 **caracterizado por que** la composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) se produce haciendo reaccionar (i) al menos un intermedio poliol de poli(dialquilen éster) con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena, donde (i) el intermedio poliol de poliéster (éster de dialquilen), comprende un intermedio derivado de dietilenglicol y ácido adípico y que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 4.000 y donde (iii) el extensor de cadena, es éter de bis (beta-hidroxietil) hidroquinona y/o 1,4-butanodiol.

15

2. El sistema electrolítico de la reivindicación 1, donde (ii), el diisocianato, comprende: 4,4-metilenbis-(fenil isocianato); diisocianato de hexametileno; 3,3-dimetilbifenil-4,4'-diisocianato; diisocianato de m-xilileno; fenilen-1,4-diisocianato; naftalen-1,5 diisocianato; difenilmetan-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato; diisocianato de tolueno; diisocianato de isoforona; diisocianato de 1,4-ciclohexilo; decan-1,10-diisocianato; dicitlohexilmetan-4,4'-diisocianato o combinaciones de los mismos.

20

3. El sistema electrolítico de cualquiera de la reivindicación 1 o 2, donde dicha composición de poliuretano termoplástico tiene al menos una de las siguientes características:

25

- (i) un peso molecular promedio en peso de al menos 60.000;
- (ii) un punto de fusión de $>120^{\circ}\text{C}$; y
- (iii) una temperatura de transición de vidrio de $<-10^{\circ}\text{C}$.

30

4. El sistema electrolítico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde dicha sal de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en materiales que tienen la fórmula M^+X^- ; donde M^+ es un catión metálico alcalino tal como Li^+ , Na^+ , K^+ o combinaciones de los mismos; y donde X^- es un ion tal como Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_2^- , $(\text{CH}_3\text{O}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ o combinaciones de los mismos; y donde dicho disolvente orgánico aprótico se selecciona del grupo que consiste en carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dipropilo, dimetil sulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano y combinaciones de los mismos.

35

5. El sistema electrolítico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende además al menos un polímero de base, o que comprende además al menos un polímero de base, donde el polímero de base comprende: una poliolefina; una resina estirénica; un poliuretano termoplástico, una poliamida; un polímero acrílico; un polivinilcloruro; 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 combinaciones de los mismos.

40

6. El sistema electrolítico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende además al menos un aditivo adicional, que comprende un plastificante, un lubricante, un antioxidante, un estabilizante del calor, un estabilizante hidrolítico, un eliminador de ácido, una carga mineral y/o inerte, una nano carga o cualquier combinación de los mismos.

45

7. Una célula electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y el sistema electrolítico de gel polimérico como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 colocado entre dichos electrodos positivo y negativo.

50

8. La célula electroquímica de la reivindicación 7 que tiene al menos una de las siguientes características:

55

- (i) una vida de ciclo de carga/descarga de >500 ciclos;
- (ii) una eficiencia de carga/descarga de $>90\%$ después de 500 ciclos;
- (iii) una ventana de funcionamiento de -10°C a 70°C ;
- (iv) está esencialmente libre de cualquier envoltorio metálico rígido;
- (v) es una batería tipo bolsa.

60

9. La célula electroquímica de la reivindicación 7 u 8, donde la célula electroquímica comprende además:

65

- (II) una membrana separadora colocada entre dichos electrodos positivo y negativo, donde la dicha membrana comprende (A) la composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

10. La célula electroquímica de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde los electrodos positivo y negativo comprenden una composición de (a) la composición de poliuretano termoplástico de poli(dialquilen éster) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y (b) una potencia de cátodo o ánodo.