

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 414**

51 Int. Cl.:

C08L 27/12 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 5/43 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2012 PCT/CN2012/074101**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2013 WO13155659**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2012 E 12874853 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 2838952**

54 Título: **Composiciones de fluoropolímero**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2019

73 Titular/es:
RHODIA OPERATIONS (100.0%)
25, rue de Clichy
75009 Paris, FR

72 Inventor/es:
CHENG, SHUJING y
BOURDETTE, ARNAUD

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 701 414 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

Composiciones de fluoropolímero

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición para la solubilización de un fluoropolímero. La invención también se refiere a la composición obtenida de fluoropolímero, al proceso para su preparación y a sus usos. La invención es también para el uso de la composición de fluoropolímero para aplicaciones de recubrimiento.

10

Antecedentes de la invención

Los fluoropolímeros tales como politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno, se encuentran en numerosos campos técnicos.

15

El politetrafluoroetileno (PTFE), un fluoropolímero sintético de tetrafluoroetileno, se usa como recubrimiento no adherente para sartenes y otros utensilios de cocina; como aislante en cables y conjuntos conectores, y como material para placas de circuitos impresos usadas a las frecuencias de microondas. A menudo se usa en recipientes y en tuberías para productos químicos reactivos y corrosivos.

20

El fluoruro de polivinilideno (PVDF) está disponible como productos para canalizaciones, láminas, cañerías, películas, placas, membranas, recubrimientos en polvo, espumas y aislantes de cables. Puede ser inyectado, moldeado o soldado, y se usa habitualmente en paneles químicos, semiconductores, fotovoltaicos, así como en baterías de ión litio.

25

En las diferentes aplicaciones a menudo hay presente una etapa en la que el fluoropolímero es solubilizado, particularmente cuando el fluoropolímero se usa en baterías, o para fabricar membranas para la filtración de agua.

30

Con la creciente demanda de equipos electrónicos alimentados por baterías, existe un correspondiente aumento en la demanda de celdas electroquímicas recargables que tengan unas elevadas energías específicas.

35

Las baterías secundarias de ión litio tienen un elevado voltaje y una elevada capacidad en comparación con las baterías secundarias convencionales de níquel-cadmio. En particular, cuando se usan óxidos de composite de un metal de transición y litio tales como LiCoO_2 y LiMn_2O_4 como material activo del cátodo, y se usan materiales de carbono tales como grafito y fibra de carbono como materiales activos del ánodo, puede conseguirse un elevado voltaje y una elevada capacidad, y no se producen efectos secundarios tales como cortocircuitos. Por lo tanto, las baterías secundarias de litio se usan ampliamente como fuentes de energía para dispositivos electrónicos móviles tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, cámaras digitales, etc.

40

Las baterías secundarias de litio generalmente se preparan mediante la aplicación, sobre una película metálica, de una suspensión que consiste en un material activo y un aglutinante polimérico, secando la suspensión y comprimiendo la película. Aunque se han usado diversas resinas como aglutinante, habitualmente se usan las resinas basadas en flúor tales como fluoruro de polivinilideno (PVDF), que se adhiere bien al material del colector de corriente y al material activo.

45

Para la preparación de la suspensión, habitualmente se disuelve el aglutinante polimérico en un disolvente para formar una solución que tiene entre aproximadamente el 1 y el 15 % de aglutinante en el disolvente. Las soluciones de aglutinante normalmente se formulan con N-metil pirrolidona (NMP). Se considera que la NMP es la más eficaz.

50

Sin embargo, los riesgos de seguridad para los operadores y el medio ambiente son una preocupación permanente. La NMP será etiquetada como un mutágeno de categoría 2 / tóxico reproductivo R61 a partir de junio de 2009 en Europa, y la NMP es el objeto de un informe del Toxic Release Inventory (SARA título III sección 313). Existe una necesidad de otros disolventes que presenten una buena seguridad y/o perfil medioambiental.

55

En el documento CN1277236-A y en el documento CN1120210-C se desarrolla una fórmula adhesiva que consiste en una resina de fluoruro de polivinilideno al 3-15 % en peso, N-metil pirrolidona o dimetil acetamida al 85-95 % en peso, y γ -aminopropil trietoxi silicona, γ -propil metacrilato trimetoxi silicona o etilamino amidopropil trimetoxi silicona como agente de acoplamiento al 1-5 % en peso.

60

El documento US2005048368-A1, el documento JP2005072009-A, el documento CN1591939-A, el documento KR2005023179-A y el documento CN100411232-C se refieren a una fórmula de separación; el disolvente orgánico empleado consiste en dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetato de dimetilo, acetona y/o N-metil-2-pirrolidina. La dimetilacetamida, la dimetilformamida, también se clasifican como CMR (carcinógeno / mutágeno / tóxico reproductivo).

65

El documento KR2003047038-A desarrolla un aglutinante de composite para una batería de litio. El aglutinante del electrodo de composite comprende fluoruro de polivinilideno (PVDF) y poliimida. Preferiblemente, la poliimida es una solución de poliimida al 20 % preparada mediante la mezcla de dianhídrido piromelítico y 4,4'-diaminofenil éter en la proporción de 1/1 y disolviendo la mezcla en N-metilpirrolidona.

El documento JP2002246029-A, el documento WO200273720-A2, el documento AU2002257642-A1 y el documento AU2002257642-A8 describen una nueva composición aglutinante que comprende fluoro-resina-A que se disuelve en el disolvente orgánico específico, y resina-B, que no se disuelve total o parcialmente en el disolvente orgánico. La fluoro-resina-A comprende el fluoro-polímero-A1, cuya solución de N-metilpirrolidona al 8 % en peso tiene una viscosidad de 0,3-20 Pa.s, y el fluoro-polímero-A2, en el que hay incorporados grupos polares. La relación ponderal de A/B es de entre 99/1 y 1/99.

Las membranas basadas en poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) para baterías de litio se divulgan en el Journal of Membrane Science (2008), 310 (1 + 2), 349-355. Las membranas de copolímero de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP) se preparan mediante una inversión de fases con poli(etilenglicol) como aditivo, y con THF, acetona o DMF como disolventes.

Las propiedades mecánicas y eléctricas del poli(fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno-propileno)/carbón negro Super-S expandido en un disolvente líquido como aglutinante de electrodo para una batería de ión litio se divulgan en el Journal of Applied Polymer Science (2004), 91 (5), 2958-2965.

En las diferentes aplicaciones, existe la necesidad de hallar disolventes con un mejor perfil de salud, de seguridad y de medio ambiente con objeto de preparar soluciones de fluoropolímeros.

Breve resumen de la invención

Esta aspiración y otras se consiguen por medio de la presente invención, cuyo objeto es por lo tanto una composición según se define en la reivindicación 1, notablemente para la solubilización de un fluoropolímero, que comprende una mezcla disolvente de al menos:

a) El compuesto de fórmula (I):



y

b) dimetilsulfóxido (DMSO).

La mezcla disolvente usada en la invención presenta un buen perfil de HSE sin ningún producto químico CMR. Por lo tanto, los riesgos para la salud humana y el medio ambiente disminuyen drásticamente. Entonces, la presente invención hace posible la solubilización de un fluoropolímero con disolventes que no están etiquetados como CMR. La mezcla disolvente tiene una buena potencia disolvente para el fluoropolímero.

La mezcla disolvente tiene un punto de congelación menor que el del DMSO y muy conveniente para las aplicaciones. Es muy ventajosa debido a que el punto de congelación del DMSO es alto (18 °C), cercano a la temperatura ambiente, lo que puede implicar una congelación. Además, la mezcla de la presente invención es soluble en agua.

La composición obtenida comprende un fluoropolímero solubilizado y la mezcla disolvente según se describe, y posiblemente un enmascarante del olor y/o un agente anticongelante.

El término "composición de fluoropolímero" se usará en la presente invención para definir esta composición obtenida. La composición de fluoropolímero obtenida según la invención puede estar en forma de una solución o en forma de un gel.

"Un gel" es un compuesto sólido de al menos dos componentes, uno de los cuales (el polímero) forma una red tridimensional en el medio del otro componente (los disolventes), en la que la cantidad mínima de líquido es suficiente para asegurar las propiedades elásticas del gel. Una característica general de los geles físicos es la existencia del punto de cedencia.

Por lo tanto, la presente invención propone una mezcla disolvente para la preparación de una solución y/o de un gel de un fluoropolímero.

En el contexto de la invención, el término "solución" pretende englobar un "gel".

La invención también se refiere a la composición que comprende el fluoropolímero solubilizado y al proceso para su preparación.

La invención también se refiere al uso de esta composición con objeto de preparar una membrana o un recubrimiento sobre cualquier sustrato, y particularmente como un polímero aglutinante para el recubrimiento de un material de batería.

Descripción detallada de la invención

Un objeto de la presente invención es una composición para la solubilización de un fluoropolímero, según se describe.

5 La presente invención es una composición de fluoropolímero que comprende un fluoropolímero solubilizado y la mezcla disolvente según se describe.

La composición comprende normalmente entre el 0,1 y el 15 % en peso del fluoropolímero.

10 La composición tiene generalmente una viscosidad de menos de 1.000 cP a la temperatura ambiente, preferentemente a 27 °C.

15 Cuando el fluoropolímero es PVDF, las soluciones obtenidas de PVDF en la mezcla disolvente de la invención, tienen preferentemente una viscosidad en el intervalo de entre 250 y 400 cP, más preferentemente de entre 300 y 400 cP a la temperatura ambiente.

Fluoropolímero

20 El polímero implicado en la composición de la invención es un fluoropolímero.

Con respecto al fluoropolímero, éste representa cualquier polímero que tenga en su cadena más del 50 %, preferentemente más del 75 %, en peso de al menos un fluoromonómero elegido entre los monómeros que contienen un enlace vinílico capaz de abrirse con objeto de ser polimerizado y que contenga, directamente unido a este doble enlace, al menos un átomo de flúor, un grupo fluoroalquilo o un grupo fluoroalcoxi.

25 El fluoropolímero puede ser un homopolímero o un copolímero derivado al menos parcialmente de monómeros olefínicos completamente sustituidos con átomos de flúor o completamente sustituidos con una combinación de átomos de flúor y al menos un átomo de cloro, de bromo y de yodo por monómero.

30 Algunos ejemplos de fluoro homo- o copolímeros son polímeros o copolímeros derivados de tetrafluoroetileno, de hexafluoropropileno, de clorotrifluoroetileno y de bromotrifluoroetileno.

35 Dichos fluoropolímeros también pueden contener unidades recurrentes derivadas de otros monómeros insaturados etilénicamente que contienen al menos tantos átomos de flúor como átomos de carbono, tales como, por ejemplo, fluoruro de vinilideno, trifluoroetileno y vinil perfluoroalquil éteres tales como perfluoro(metilvinil) éter o perfluoro(etilvinil) éter.

40 Son especialmente preferidos los polímeros (homopolímero o copolímeros de los mismos) de fluoruro de polivinilideno (PVDF).

El fluoropolímero puede ser un copolímero de fluoruro de vinilideno (VDF) con comonómeros tales como hexafluoropropileno (HFP) y/o clorotrifluoroetileno (CTFE). El comonómero es ventajosamente HFP.

45 El PVDF contiene, en peso, al menos un 50 % de VDF, más preferentemente al menos un 75 % e incluso más preferentemente al menos un 85 %.

La cantidad de comonómero puede ser normalmente del 0-25 %, preferentemente del 0-10 % en peso.

50 Algunos ejemplos de dichos polímeros de PVDF apropiados incluyen Kynar 301F, Kynar 741 y Kynar 461, disponibles en Arkema, y Solef 6020 y Solef 5130, disponibles en Solvay.

El fluoropolímero puede ser un homopolímero o un copolímero, también puede comprender monómeros no fluorados tales como etileno o propileno en unas cantidades preferentemente menores del 25 %.

55 La presente invención incluye el caso en el que el fluoropolímero se mezcla con unas cantidades menores (menores del 50 % en peso) de otro polímero tal como poliuretano, óxido de polietileno, poliacrilonitrilo, polimetilacrilato, poliacrilamida, acetato de polivinilo, polivinilpirrolidona, diacrilato de glicol y combinaciones de los mismos.

Disolvente

60 La relación ponderal entre el compuesto de fórmula (I) y el DMSO es de 70/30 a 30/70. Estas proporciones permiten unas buenas propiedades, así como un buen perfil HSE.

65 La mezcla disolvente puede comprender disolventes adicionales.

Algunos ejemplos de disolventes adicionales incluyen:

- 5 – hidrocarburos alifáticos que incluyen, más particularmente, las parafinas, tales como, en particular, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano o ciclohexano, y naftaleno e hidrocarburos aromáticos, y más particularmente hidrocarburos aromáticos tales como, en particular, benceno, tolueno, xilenos, cumeno, las fracciones de petróleo formadas por una mezcla de alquilbencenos,
- 10 – hidrocarburos alifáticos o aromáticos halogenados que incluyen, más particularmente, hidrocarburos perclorados tales como, en particular, tetracloroetileno, hexacloroetano; hidrocarburos parcialmente clorados tales como diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano, tricloroetileno, 1-clorobutano, 1,2-diclorobutano; monoclorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,3-diclorobenceno, 1,4-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno o una mezcla de diferentes clorobencenos,
- 15 – óxidos de éter alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, más particularmente, óxido de dietilo, óxido de dipropilo, óxido de diisopropilo, óxido de dibutilo, metiltertiobutil éter, óxido de dipentilo, óxido de diisopentilo, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol éter dietílico, óxido de etilenglicol dibutil éter bencilico; dioxano, tetrahidrofurano (THF),
- 20 – glicol éteres tales como etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monopropil éter, etilenglicol monoisopropil éter, etilenglicol monobutil éter, etilenglicol monofenil éter, etilenglicol monobencil éter, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol mono-n-butil éter,
- ésteres de glicol éter tales como acetato de etilenglicol metil éter, acetato de etilenglicol monoetil éter, acetato de etilenglicol monobutil éter,
- 25 – alcoholes tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol de diacetona,
- cetonas tales como acetona, metiletil cetona, metilisobutil cetona, diisobutil cetona, ciclohexanona, isoforona,
- ésteres lineales o cíclicos tales como: acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetoacetato de metilo, ftalato de dimetilo, γ -butirolactona,
- carboxamidas lineales o cíclicas tales como N,N-dimetilacetamida (DMAC), N,N-dietilacetamida, dimetilformamida (DMF), dietilformamida o N-metil-2-pirrolidina (NMP),
- carbonatos orgánicos, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de etileno, carbonato de vinileno,
- ésteres fosfóricos tales como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributiletilo,
- ureas tales como tetrametilurea, tetraetilurea.

30 La cantidad de disolventes adicionales es preferentemente o menor que la cantidad del compuesto de fórmula (I) y/o de DMSO. La cantidad del disolvente adicional es preferentemente menor del 50 % en peso, preferentemente menor del 25 % de la cantidad total de disolventes.

35 En una realización de la invención se prefiere una baja cantidad de disolventes adicionales. En una realización de la invención, el disolvente se elige exento de CMR y sustancialmente exento de NMP, DMF, DMAC.

En una realización de la invención, el disolvente está sustancialmente exento de disolventes adicionales.

40 El compuesto de Fórmula (I)

Según la presente invención, la composición comprende al menos un compuesto de fórmula (I) según se define en la reivindicación 1:



en la que:

- 50 – R^2 y R^3 , idénticos o diferentes, son grupos metilo o etilo;
- R^1 es un grupo de fórmula $-Z-C(=O)OR^1$, siendo Z un grupo alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 2 a 5 átomos de carbono y siendo R^1 un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, tales como un grupo metilo, es preferida.

55 Los compuestos de fórmula (I) también pueden ser compuestos de fórmula $MeO(O=C)-Z-C(=O)NR^2R^3$, en la que Z, R^2 y R^3 se han definido previamente. Preferiblemente, los compuestos de fórmula (I) son compuestos de fórmula $MeO(O=C)-Z-C(=O)NR^2R^3$, en la que R^2 y R^3 se han definido previamente y Z es un grupo alquilo ramificado que tiene entre 2 y 4 átomos de carbono.

Según una realización preferida de la invención, el compuesto de fórmula (I) es una mezcla que comprende:

- 60 - un compuesto de fórmula (I) en la que R^1 es $-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-C(=O)OMe$,
- un compuesto de fórmula (I) en la que R^1 es $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-C(=O)OMe$,
- un compuesto de fórmula (I) en la que R^1 es $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-C(=O)OMe$, y
- 65 - un compuesto de fórmula (I) en la que R^1 es $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-C(=O)OMe$.

Dicha mezcla también puede comprender un compuesto de fórmula (I) en la que R¹ es -(CH₂)₄-C(=O)OMe.

Entonces, la composición de la presente invención puede comprender un compuesto de fórmula (I) de fórmula MeO(O=C)-(CH₂)₄-C(=O)NR²R³, en la que R² y R³ se han definido previamente.

Según una realización de la invención, R² y R³ son grupos metilo.

El compuesto de fórmula (I) puede ser producido notablemente según un proceso definido en el documento WO2009/092795.

El compuesto de fórmula (I) puede ser una mezcla de

- RO(O=C)-Z-C(=O)NR²R³; y
- R⁴R⁵NC(=O)-Z-C(=O)NR²R³.

Uno de los compuestos preferidos de fórmula (I) es el 5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxo-metil éster del ácido pentanoico, (número de CAS: 1174627-68-9), conocido como Rhodiasolv® Polarclean de Rhodia; en el que R² = R³ = CH₃ y R¹ = -Z-COOMe donde Z es un grupo alquileo C₄ ramificado.

Mezcla de disolventes

La invención también se refiere a una mezcla de disolventes que es particularmente útil para llevar a cabo la invención.

La relación ponderal entre el compuesto de fórmula (I) y el DMSO en la mezcla es de 70/30 a 30/70.

El disolvente puede comprender disolventes adicionales al compuesto de fórmula (I) y al DMSO que se han descrito anteriormente. La cantidad de disolventes adicionales es preferentemente o menor que la cantidad del compuesto de fórmula (I) y/o de DMSO. La cantidad de disolvente adicional disolvente es preferentemente menor del 50 % en peso, preferentemente menor del 25 % de la cantidad total de disolventes.

La composición también puede comprender agentes enmascarantes del olor, tales como compuestos que contienen un éster, un aldehído, un alcohol, un hidrocarburo y/o una cetona. El enmascarante del olor puede incluirse en la mezcla, la relación ponderal entre la mezcla del compuesto de fórmula (I) / DMSO y el enmascarante del olor es preferible de entre 0,1/99,9 y 1/99.

La composición también puede comprender un agente anticongelante, notablemente un agente anticongelante de glicol, tal como, por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol. El agente anticongelante puede incluirse, la relación ponderal entre la mezcla del compuesto de fórmula (I) / DMSO y el agente anticongelante es preferible de entre 1/99 y 10/90.

Proceso para la preparación de la composición de fluoropolímero

Otro objeto de la invención es el proceso para la preparación de la composición que comprende el fluoropolímero que se denomina "composición de fluoropolímero".

La composición de la invención se prepara según un proceso que comprende las etapas de:

- preparar la mezcla disolvente mezclando un compuesto de fórmula (I) y dimetilsulfóxido,
- introducir la mezcla disolvente en el fluoropolímero, con agitación,
- calentar la mezcla a una temperatura comprendida entre 15 y 100 °C.

Esta operación se lleva a cabo ventajosamente a entre 30 y 80 °C.

La temperatura se mantiene hasta la solubilización del fluoropolímero.

Al final de esta etapa, la composición obtenida generalmente se enfría hasta la temperatura ambiente.

Según otra realización de la invención, el proceso para la preparación de la composición de fluoropolímero comprende las etapas de:

- preparar la mezcla disolvente mezclando un compuesto de fórmula (I) y dimetilsulfóxido,
- calentar la mezcla disolvente a una temperatura comprendida entre 15 y 100 °C,
- introducir el fluoropolímero en la mezcla disolvente.

La temperatura se mantiene hasta la solubilización del fluoropolímero.

Al final de esta etapa, la composición obtenida generalmente se enfría hasta la temperatura ambiente.

Usos

La mezcla disolvente de la presente invención puede usarse cada vez que se prefiera una ruta disolvente para el uso de un material de fluoropolímero, preferentemente de PVDF.

5 Otra aplicación de la mezcla disolvente de la invención es en el campo del reciclado de los fluoropolímeros, particularmente del PVDF. Por lo tanto, el PVDF puede ser recuperado a partir del revestimiento de los paneles fotovoltaicos y de los recubrimientos de cables.

10 La composición de fluoropolímero obtenida a partir de la mezcla disolvente de la invención puede usarse, por ejemplo, como material de partida para la preparación de una membrana o de una espuma o para el recubrimiento de un sustrato, o como aglutinante.

15 Algunos ejemplos de sustratos que pueden ser recubiertos son metales (lámina, película y cable), plásticos, textiles, vidrio, y así sucesivamente.

20 La presente invención también proporciona un proceso para el recubrimiento de un sustrato que comprende las etapas de aplicar la composición de fluoropolímero de la invención sobre una o ambas caras del sustrato o partes del mismo, y eliminar el disolvente.

La eliminación del disolvente puede obtenerse, por ejemplo, mediante una evaporación aumentando la temperatura, o mediante una técnica de inversión de fases que usa un no disolvente adicional, por ejemplo, agua.

25 Una aplicación específica es un proceso para la preparación de un separador de batería recubierto.

El material separador puede estar formado por una poliolefina porosa, preferentemente polietileno, polipropileno o una combinación de los dos, recubierto como se describe a continuación.

30 Otros posibles materiales separadores incluyen politetrafluoroetileno, poliestireno, tereftalato de polietileno, monómero de etilenpropileno dieno (EPDM), nailon y combinaciones de los mismos.

El proceso de la invención para la preparación de un separador de batería recubierto comprende las etapas:

- 35
- proporcionar un material separador,
 - aplicar la composición de fluoropolímero de la invención sobre una o ambas caras del sustrato o partes del mismo,
 - eliminar el disolvente.

40 La composición de fluoropolímero puede ser aplicada en un lado del material separador en un momento dado, o en otra realización, en ambos lados simultáneamente.

45 Un lado del material separador puede ser recubierto en un momento dado con la composición de fluoropolímero de la presente invención. El separador recubierto después se seca mediante la evaporación de los disolventes para formar un recubrimiento poroso en el fluoropolímero en un lado del material separador. Después del recubrimiento del primer lado, se usa de nuevo el mismo proceso para recubrir el segundo lado del separador.

En una realización preferida, el separador puede ser recubierto simultáneamente en ambos lados haciendo pasar el material del separador a través de un baño de inmersión de la composición de fluoropolímero. El material del separador recubierto se seca después mediante evaporación.

50 Después de secar se obtiene un recubrimiento poroso de fluoropolímero sobre el separador.

La presente invención también proporciona un proceso para la preparación de una batería que implica un separador recubierto según la invención.

55 Las celdas electroquímicas, particularmente las baterías litio según la presente invención, pueden ser fabricadas usando el separador con un recubrimiento poroso, junto con otros componentes de la celda electroquímica.

60 Los tres componentes funcionales principales de una batería de ión litio son el ánodo, el cátodo y el electrolito. El ánodo de una celda convencional de ión litio está hecho de carbono (grafito). El cátodo es un óxido metálico (por ejemplo, cobalto o dióxido de manganeso). El electrolito es normalmente una mezcla de disolventes orgánicos que contienen iones complejos de litio.

65 Las muestras de composiciones de electrolitos líquidos para las celdas de litio ion según la presente invención pueden incluir disolventes tales como carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, carbonato de dipropilo, dimetilsulfóxido, acetonitrilo y combinaciones de los mismos, una sal de litio que tiene Li^+ como el catión y una de PF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)^{2-}$ como el anión.

En resumen, la presente invención proporciona un proceso de fabricación de una celda electroquímica en el que se aplica un fluoropolímero sobre un material separador de batería poroso.

5 Las composiciones de fluoropolímero según la presente invención están formuladas con disolventes con unos elevados puntos de ebullición que tienen unos buenos perfiles HSE para disolver el fluoropolímero y recubrir el separador con él.

10 El material de fluoropolímero tal como el PVDF también puede usarse como materiales aglutinantes usados en el proceso de fabricación de la suspensión del electrodo del cátodo y el ánodo para la batería de ión litio. Un electrodo de cátodo se fabrica normalmente mediante la mezcla del polvo del material activo, el polvo del aglutinante, el disolvente y los aditivos en una suspensión o una pasta, y bombeando esta suspensión a una máquina de recubrimiento. Un electrodo de ánodo se fabrica de una forma similar normalmente mezclando el grafito como el material activo, junto con el aglutinante, el disolvente y los aditivos en una suspensión o una pasta, y bombeando esta suspensión a una máquina de recubrimiento. Las máquinas de recubrimiento pueden pulverizar la mezcla de la suspensión o la pasta en ambos lados de las láminas para el cátodo y para el ánodo. La lámina recubierta posteriormente es calandrada para hacer más uniforme el espesor del electrodo, seguido de una operación de ranurado para un apropiado dimensionamiento del electrodo.

20 La invención también se refiere entonces al uso de la composición como un material aglutinante usado en el proceso de fabricación de la suspensión del cátodo y el ánodo para una batería de ión litio.

Algunos ejemplos de implementación de la invención se proporcionan a continuación en el presente documento. Estos ejemplos se proporcionan a modo de indicación, y no son de naturaleza limitante.

25 Parte experimental

Ejemplo comparativo 1

30 Se mezcló un 9,1 % en peso de PVDF comercializado por FLTCO (Sinochem) con un 45,45 % de dimetilsulfóxido (DMSO) y un 45,45 % de Rhodiasolv® IRIS (Rhodia) - un disolvente diéster. Los componentes se mezclaron y se calentaron hasta que la temperatura alcanzó los 60 °C. La solución se volvió transparente en 15 min. Después, la solución se enfrió hasta la temperatura ambiente. No se observó gelificación. La viscosidad de la solución a la temperatura ambiente se midió aproximadamente 600 cp. La solución se congeló después de mantenerla a la temperatura ambiente durante 6 días.

35 Ejemplos comparativos 2.1

40 Se mezcló un 9,1 % en peso de PVDF comercializado por FLTCO (Sinochem) con un 90,9 % de Rhodiasolv® Polarclean (Rhodia). Los componentes se mezclaron a la temperatura ambiente. La mezcla no se volvió una solución trasparente después de más de 30 min de agitación. La mezcla se mantuvo turbia.

Ejemplos comparativos 2.2

45 Se mezcló un 9,1 % en peso de PVDF comercializado por FLTCO (Sinochem) con un 90,9 % de Rhodiasolv® Polarclean (Rhodia). Los componentes se mezclaron y se calentaron hasta que la temperatura alcanzó los 40 °C. La mezcla no se volvió una solución trasparente después de más de 30 min de agitación. La mezcla se mantuvo turbia.

Ejemplos comparativos 2.3

50 Se mezcló un 9,1 % en peso de PVDF comercializado por FLTCO (Sinochem) con un 90,9 % de Rhodiasolv® Polarclean (Rhodia). Los componentes se mezclaron y se calentaron hasta que la temperatura alcanzó los 60 °C. La solución se volvió semitransparente en 30 min. Después, la solución se enfrió hasta la temperatura ambiente. No se observó gelificación. La viscosidad de la solución a la temperatura ambiente se midió aproximadamente 900 cp. La solución se congeló después de mantenerla a la temperatura ambiente durante 1 día.

55 Ejemplos comparativos 2.4

60 Se mezcló un 9,1 % en peso de PVDF comercializado por FLTCO (Sinochem) con un 90,9 % de Rhodiasolv® Polarclean (Rhodia). Los componentes se mezclaron y se calentaron hasta que la temperatura alcanzó los 70 °C. La solución se volvió semitransparente en 20 min. Después, la solución se enfrió hasta la temperatura ambiente. No se observó gelificación. La viscosidad de la solución a la temperatura ambiente se midió aproximadamente 900 cp. La solución se congeló después de mantenerla a la temperatura ambiente durante 1 día.

Ejemplo inventivo 3.1

5 Se mezcló un 9,1 % en peso de PVDF comercializado por FLTCO (Sinochem) con un 45,45 % de dimetilsulfóxido (DMSO) y un 45,45 % de Rhodiasolv® Polarclean (Rhodia). Los componentes se mezclaron a la temperatura ambiente. La mezcla no se volvió trasparente después de más de 30 min de agitación. La mezcla se mantuvo turbia.

Ejemplo inventivo 3.2

10 Se mezcló un 9,1 % en peso de PVDF comercializado por FLTCO (Sinochem) con un 45,45 % de dimetilsulfóxido (DMSO) y un 45,45 % de Rhodiasolv® Polarclean (Rhodia). La solución se mezcló y se calentó hasta que la temperatura alcanzó aproximadamente los 40 °C. La solución se volvió semitransparente en 30 min. Después, la solución se enfrió hasta la temperatura ambiente. No se observó gelificación. La viscosidad de la solución a la temperatura ambiente se midió aproximadamente 824 cp. La solución se congeló después de mantenerla a la temperatura ambiente durante 2 días.

15

Ejemplo inventivo 3.3

20 Se mezcló un 9,1 % en peso de PVDF comercializado por FLTCO (Sinochem) con un 45,45 % de dimetilsulfóxido (DMSO) y un 45,45 % de Rhodiasolv® Polarclean (Rhodia). La solución se mezcló y se calentó hasta que la temperatura alcanzó aproximadamente los 60 °C. La solución se volvió transparente en 10 min. Después, la solución se enfrió hasta la temperatura ambiente. No se observó gelificación. La viscosidad de la solución a la temperatura ambiente se midió aproximadamente 900 cp. La solución no se congeló después de mantenerla a la temperatura ambiente durante 30 días.

25

Ejemplo inventivo 3.4

30 Se mezcló un 9,1 % en peso de PVDF comercializado por FLTCO (Sinochem) con un 45,45 % de dimetilsulfóxido (DMSO) y un 45,45 % de Rhodiasolv® Polarclean (Rhodia). La solución se mezcló y se calentó hasta que la temperatura alcanzó aproximadamente los 70 °C. La solución se volvió semitransparente en 10 min. Después, la solución se enfrió hasta la temperatura ambiente. No se observó gelificación. La viscosidad de la solución a la temperatura ambiente se midió aproximadamente 886 cp. La solución no se congeló después de mantenerla a la temperatura ambiente durante 30 días.

REIVINDICACIONES

1. Una composición, que comprende una mezcla disolvente de:

5 a) el compuesto de fórmula (I):



en la que:

10 - R¹ es un grupo de fórmula -Z-C(=O)OR', donde Z es un grupo alquileo divalente lineal o ramificado que comprende de 2 a 5 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
- R² y R³, idénticos o diferentes, son grupos metilo o etilo; y

15 b) dimetilsulfóxido (DMSO), y un fluoropolímero solubilizado

en la que la relación ponderal entre el compuesto de fórmula (I) y el DMSO es de 70/30 a 30/70.

2. Composición según la reivindicación 1, el compuesto de fórmula (I) es MeO(O=)C-Z-C(=O)NR²R³, en la que Z, R² y R³ se han definido previamente.

20 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el compuesto de fórmula (I) es una mezcla que comprende:

25 - un compuesto de fórmula (I) en la que R¹ es -CH(CH₂-CH₃)-CH₂-C(=O)OMe,
- un compuesto de fórmula (I) en la que R¹ es -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-C(=O)OMe,
- un compuesto de fórmula (I) en la que R¹ es -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-C(=O)OMe, y
- un compuesto de fórmula (I) en la que R¹ es -CH₂-CH₂-CH(CH₃)-C(=O)OMe.

30 4. Composición según la reivindicación 3, en la que dicha mezcla también comprende un compuesto de fórmula (I) en la que R¹ es -(CH₂)₄-C(=O)OMe.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición también comprende un compuesto de fórmula (I) es R⁴R⁵NC(=O)-Z-C(=O)NR²R³, en la que R², R³, R⁴ y R⁵ se han definido previamente.

35 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el fluoropolímero es fluoruro de polivinilideno (PDVF) y copolímero de fluoruro de vinilideno con comonomeros de hexafluoropropileno (HFP) y/o de clorotrifluoroetileno (CTFE).

40 7. Composición según la reivindicación 6, en la que la cantidad de fluoropolímero es del 0,1 al 15 % en peso.

8. Un proceso de preparación de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende las etapas de:

45 - preparar la mezcla disolvente mezclando un compuesto de fórmula (I) y dimetilsulfóxido,
- introducir la mezcla disolvente en el fluoropolímero, con agitación,
- calentar la mezcla a una temperatura desde la temperatura ambiente hasta una temperatura igual o inferior a 100 °C, preferentemente de 30 a 80 °C.

50 9. Un proceso de preparación de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende las etapas de:

55 - preparar la mezcla disolvente mezclando un compuesto de fórmula (I) y dimetilsulfóxido,
- calentar la mezcla disolvente a una temperatura desde la temperatura ambiente hasta una temperatura igual o inferior a 100 °C, preferentemente de 30 a 80 °C,
- introducir el fluoropolímero en la mezcla disolvente.

10. Un proceso según la reivindicación 8 o 9, que comprende adicionalmente las etapas de:

60 - enfriar la mezcla.

11. Uso de la composición según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, como un material de partida para la preparación de una membrana, una espuma, un aglutinante o para el recubrimiento de un sustrato.

65 12. Un proceso para el recubrimiento de un sustrato que comprende las etapas de aplicar la composición de la invención según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, sobre uno o ambos lados del sustrato o partes del mismo, y eliminar el disolvente.

13. Un proceso según la reivindicación 12 en el que el sustrato es un material separador de batería.

5 14. Uso de la composición según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el campo del reciclado de fluoropolímeros, particularmente de PVDF recuperado a partir del revestimiento de paneles fotovoltaicos y de los recubrimientos de cables.

15. Uso de la composición según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, como un material aglutinante usado en el proceso de fabricación en suspensión del electrodo del cátodo y del ánodo para una batería de ión litio.