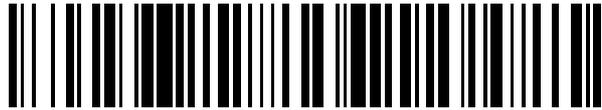


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 526**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

H01M 10/05 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2012 PCT/US2012/061520**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13062990**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2012 E 12784187 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2771380**

54 Título: **Membranas basadas en poliuretano y/o separadores para celdas electroquímicas**

30 Prioridad:

28.10.2011 US 201161552538 P

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

11.03.2019

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**LU, QIWEI;
CAO, FEINA;
GOR, TESHAM;
XIE, JIAN;
LIU, YADONG y
ECKSTEIN, YONA**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 703 526 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

Membranas basadas en poliuretano y/o separadores para celdas electroquímicas

5 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere a una membrana que comprende una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno). La invención también proporciona una celda electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, y (I) una membrana separadora dispuesta entre dichos electrodos positivo y negativo, en donde dicha membrana comprende la composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) descrita.

Ha habido un gran interés en desarrollar métodos más seguros, mejores y más eficientes para almacenar la energía para aplicaciones tales como radiocomunicación, satélites, ordenadores portátiles y vehículos eléctricos por nombrar algunos. También se han realizado esfuerzos para desarrollar baterías rentables y de alta energía con características de rendimiento mejoradas, particularmente en comparación con sistemas de almacenamiento conocidos en la técnica.

Las celdas recargables, o celdas secundarias, son más deseables que las celdas primarias, las celdas no recargables, puesto que las reacciones químicas asociadas que tienen lugar en los electrodos positivo y negativo de la batería son reversibles. Los electrodos para las celdas secundarias son capaces de generarse (es decir, recargarse) muchas veces por la aplicación de una carga eléctrica en los mismos. Se han desarrollado numerosos sistemas de electrodos avanzados para almacenar la carga eléctrica. Al mismo tiempo, se ha dedicado mucho tiempo al desarrollo de membranas capaces de mejorar las capacidades de las celdas electroquímicas.

Existe una necesidad de usar membranas en las celdas electroquímicas descritas. Durante la carga de la celda descrita anteriormente, los electrones fluyen a través de una fuente de voltaje externa y los cationes de litio fluyen a través del electrolito hacia el material del ánodo. Cuando se usa la celda, los cationes de litio fluyen a través del electrolito, pero los electrones fluyen desde el material del ánodo al material del cátodo a través de una carga.

Para evitar un cortocircuito dentro de la celda electroquímica, una capa que es eléctricamente aislante pero permeable a los cationes de litio se localiza entre los dos electrodos. Esto puede ser lo que se conoce como un electrolito sólido o un separador convencional, y también se puede denominar una membrana.

En la producción de muchas celdas electroquímicas, por ejemplo, en el caso de las baterías de litio en la forma de celdas redondas, las películas de batería requeridas, es decir, películas de cátodo, películas de ánodo y películas separadoras se combinan usando un aparato de bobinado para dar un bobinado de batería. En las baterías de iones de litio convencionales, las películas de cátodo y las películas de ánodo se unen a los electrodos colectores en la forma de, por ejemplo, una lámina de aluminio o una lámina de cobre. Las láminas metálicas de este tipo garantizan una estabilidad mecánica adecuada.

Por el contrario, la película separadora debe resistir los esfuerzos mecánicos por sí misma, y esto no plantea problemas para las películas separadoras basadas, por ejemplo, en poliolefinas, en el espesor en el que se utilizan. Sin embargo, dichos materiales experimentan contracción por calor y otros problemas que pueden inhibir el rendimiento de las celdas electroquímicas en las que se utilizan. Las soluciones hasta la fecha para abordar estos problemas, incluido el uso de un proceso diferente para laminar en caliente estos separadores en los electrodos, pueden llevar a problemas con los microporos necesarios para que los separadores funcionen. Estos separadores también deben ofrecer la conductividad necesaria a la vez que evitan el hinchamiento, otro problema común en estas aplicaciones.

Además, los separadores necesitan ayudar a mejorar la seguridad de las celdas electroquímicas. Los sistemas de electrolitos en las celdas electroquímicas convencionales son líquidos inflamables. Por lo tanto, las celdas electroquímicas, incluidos los separadores, deben diseñarse para ayudar a controlar y reducir el riesgo asociado con estos materiales, o incluso permitir su sustitución con alternativas menos inflamables. El documento US 2011/092648 se refiere a una composición de poliuretanos termoplásticos disipativos electrostáticos (ESDTPU por sus siglas en inglés) obtenida mediante la reacción de (a) al menos un intermedio de poliéster polioliol con (b) al menos un diisocianato y (c) al menos un extensor de cadena. El intermedio de poliéster polioliol se puede derivar de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo. El artículo polimérico obtenido puede usarse como separadores para la construcción de baterías de iones de litio; membranas de electrolito polimérico, la construcción de membranas de baterías de polímero de litio y pilas de combustible; o combinaciones de los mismos.

El documento DE 198 55 889 divulga la preparación de membranas basadas en TPU utilizadas en celdas electroquímicas. Se caracterizan por una resistencia excelente al calor, a la fusión y a la contracción. Se divulga la formulación del polioliol utilizado para la preparación del TPU utilizado: poli(butileno)adipato, poli(etileno/butileno)adipato o polietrametilenglicol.

Por lo tanto, existe una necesidad de separadores, que también se pueden denominar membranas, que funcionan al menos tan bien como las películas separadoras convencionales basadas, por ejemplo, las basadas en poliolefinas, pero sin los problemas de contracción térmica, sin problemas de hinchamiento, y/o con al menos tan buena, sino mejor, resistencia mecánica, para permitir su uso en celdas electroquímicas, las demandas de rendimiento en las que continúan aumentando.

En otras palabras, existe la necesidad de separadores mejorados así como de celdas electroquímicas mejoradas que usen dichos separadores que aborden los problemas vistos en las alternativas actuales.

10 Sumario de la invención

La presente invención proporciona: membranas basadas en poliuretano y/o separadores para su uso en celdas electroquímicas hechas a partir de la composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) descrita; y las propias celdas electroquímicas que utilizan dichas membranas y/o separadores. La invención proporciona además dichas celdas electroquímicas en las que: (i) los electrodos de las celdas son electrodos compuestos hechos usando la composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) descrita; (ii) el sistema electrolítico de las celdas incluye un sistema electrolítico de gel polimérico que incluye dicha composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno), una sal de metal alcalino y un disolvente orgánico aprótico; o (iii) una combinación de los mismos.

En particular, la presente invención proporciona las siguientes realizaciones:

1. Una membrana que comprende

(a) una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) hecha reaccionando (i) al menos un intermedio de poli(éster de dialquileno) con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena;

en donde (i), el intermedio de poli(éster de dialquileno) comprende un intermedio derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo, y en donde la composición de poliuretano termoplástico comprende además una carga seleccionada del grupo que consiste en nanocargas y nanofibras.

2. La membrana de la realización 1 en donde el componente (iii) el extensor de cadena comprende hidroquinona bis (beta-hidroxietil) éter.

3. La membrana de cualquiera de las realizaciones 1 a 2 en la que el ácido dicarboxílico contiene de 4 a 15 átomos de carbono y el dialquilenglicol contiene de 2 a 8 átomos de carbono alifáticos.

4. La membrana de cualquiera de las realizaciones 1 a 3 en la que (ii), el diisocianato, comprende: 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato); diisocianato de hexametileno; 3,3'-dimetilbifenil-4,4'-diisocianato; diisocianato de m-xilileno; fenileno-1,4-diisocianato; naftaleno-1,5-diisocianato; difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato; diisocianato de tolueno; diisocianato de isoforona; diisocianato de 1,4-ciclohexilo; decano-1,10-diisocianato; dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato; o combinaciones de los mismos; y

en donde (iii), el extensor de cadena, comprende: hidroquinona bis (beta-hidroxietil) éter; etilenglicol; dietilenglicol; propilenglicol; dipropilenglicol; 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,3-butanodiol; 1,5-pentanodiol; neopentilglicol; o combinaciones de los mismos.

5. La membrana de cualquiera de las realizaciones 1 a 4 en la que: (i), el intermedio de poli(éster de dialquileno) comprende poli(adipato de dietilenglicol); (ii), el diisocianato, comprende 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato); y (iii), el extensor de cadena, comprende butanodiol, benceno glicol, o combinaciones de los mismos.

6. La membrana de cualquiera de las realizaciones 1 a 5 que comprende además una cantidad eficaz de una sal que contiene litio.

7. La membrana de cualquiera de las realizaciones 1 a 6 que comprende además un disolvente orgánico.

8. La membrana de cualquiera de las realizaciones 1 a 7 en la que dicha membrana tiene una conductividad de Li^+ de $>1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, según se mide con un sistema analítico Solartron a la temperatura de 20 a 30 °C.

9. La membrana de cualquiera de las realizaciones 1 a 8 en la que dicha 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 $>120 \text{ °C}$; y

(iii) una temperatura de transición vítrea de $<-10 \text{ °C}$.

10. La membrana de cualquiera de las realizaciones 1 a 9 en la que (a), el componente de poli(éster de dialquileno) está sustancialmente libre de poli(éster de dialquileno).

11. La membrana de cualquiera de las realizaciones 1 a 10 que comprende además al menos un polímero de base, o que comprende además al menos un polímero de base en el que el polímero de base comprende: una poliolefina; una resina estirénica; un poliuretano termoplástico, una poliamida; un polímero acrílico; un cloruro de polivinilo; un fluoruro de polivinilideno; un óxido de polietileno; un copolímero óxido de etileno-óxido de propileno; un poliácridonitrilo; un polioximetileno; un poliéster; un policarbonato; un óxido de polifenileno; sulfuro de polifenileno; o combinaciones de los mismos.

12. La membrana de cualquiera de las realizaciones 1 a 11 que comprende además al menos un aditivo

adicional, que comprende un plastificante, un lubricante, un antioxidante, un estabilizador térmico, un estabilizador hidrolítico, un eliminador de ácido, una carga mineral y/o inerte, o cualquier combinación de los mismos.

13. Una celda electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, y (I)

- (A) una membrana separadora según se define en cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en donde dicha membrana está dispuesta entre dichos electrodos positivo y negativo; y
(B) una especie electrolítica activa electroquímicamente.

14. La celda electroquímica de la realización 13, en donde dicha especie electrolítica es un electrolito líquido que comprende una sal de metal alcalino, en donde dicho electrolito se disuelve en un disolvente orgánico aprótico, preferentemente, en donde dicha sal de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en materiales que tienen la fórmula M^+X^- ;

en donde M^+ es un ion de metal alcalino tal como Li^+ , Na^+ , K^+ o combinaciones de los mismos; y en donde X^- es un ion tal que Cl^- , Br^- , I^- , CO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CH_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $B(C_2O_4)_2^-$, o combinaciones de los mismos; y

en 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, sulfóxido de dimetilo, acetonitrilo, dimetiloxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano y combinaciones de los mismos.

15. La celda electroquímica de la realización 13 o 14 que tiene al menos una de las siguientes características:

- (i) una vida útil de ciclos de carga/descarga de >500 ciclos;
(ii) una eficacia de carga/descarga de $>90\%$ después de 500 ciclos;
(iii) una ventana de operación de $-10\text{ }^\circ\text{C}$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

16. La celda electroquímica de cualquiera de las realizaciones 13 a 15 en donde la celda electroquímica comprende además: (II) un sistema electrolítico de gel polimérico dispuesto entre dichos electrodos positivo y negativo, en donde el electrolito polimérico comprende (A) dicha composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno), (B) una sal de metal alcalino, y (C) un disolvente orgánico aprótico.

17. La celda electroquímica de cualquiera de las realizaciones 13 a 16 en donde los electrodos positivo y negativo comprenden una composición de (a) la composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) como se define en cualquiera de las realizaciones 1 a 12, y (b) un polvo de cátodo o de ánodo.

En algunas de estas realizaciones, el componente (iii) está esencialmente libre o, o incluso libre de, etilenglicol, butanodiol, y/o pequeñas diaminas.

La invención proporciona además la membrana descrita que incluye además una cantidad eficaz de una sal que contiene litio y opcionalmente un disolvente orgánico. En algunas realizaciones, la membrana tiene una conductividad de Li^+ de $>1.0 \times 10^{-5}$ S/cm (que se puede representar también como $>1E-5$ S/cm y significa Siemens por centímetro), $>1E-4$ S/cm, o $>1E-3$ S/cm, según se mide con un sistema analítico Solartron a temperatura ambiente, normalmente 20 a $30\text{ }^\circ\text{C}$ (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 $>120\text{ }^\circ\text{C}$, $>140\text{ }^\circ\text{C}$, o incluso $>160\text{ }^\circ\text{C}$; y (iii) una temperatura de transición vítrea de $<-10\text{ }^\circ\text{C}$, $<-20\text{ }^\circ\text{C}$, o incluso $<-30\text{ }^\circ\text{C}$.

Descripción detallada de la invención

Varias características y realizaciones de la invención se describirán a continuación.

La presente invención se refiere a una composición que comprende al menos un elastómero de poliuretano termoplástico, más específicamente un poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno), donde la composición se usa en la preparación de una membrana para una celda electroquímica, o una celda electroquímica que utiliza la membrana descrita. En la presente invención, la membrana descrita puede usarse como un separador en las celdas electroquímicas descritas.

La membrana

Los presentes inventores han encontrado que las membranas que consisten en elastómeros de poliuretano especificados en el presente documento dan una velocidad de transferencia de iones Li satisfactoria con una carga y descarga de corriente alta igual o superior a $2,5\text{ mA/cm}^2$. Las membranas de este tipo no se contraen ni se derriten a temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Esto evita cortocircuitos dentro de un rango de temperatura de 170 a $200\text{ }^\circ\text{C}$ debido a la contracción que puede ser bien el caso cuando se usan separadores de poliolefina. Por lo tanto, estas membranas se pueden usar para baterías de superficie más grandes. Otras ventajas de dichas membranas son su idoneidad para ser laminadas en los electrodos por calor y su buen contacto con la superficie del electrodo cuando se fabrican en celdas redondas y celdas prismáticas usando un dispositivo de bobinado respectivo.

Las membranas de la presente invención comprenden una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno). El poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) se hace reaccionando (i) al menos un intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena. Las composiciones de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) adecuadas para su uso en la presente invención se describen con detalle a continuación.

La composición de acuerdo con la invención se puede disolver y dispersar en un diluyente líquido inorgánico, pero preferentemente orgánico, con la intención de que la mezcla resultante tenga una viscosidad de preferentemente 100 a 50.000 mPas, y después aplicar esta solución o dispersión de una manera conocida per se, tal como mediante colada, pulverización, vertido, inmersión, recubrimiento por rotación, recubrimiento con rodillo o impresión (por relieve, grabado, planografía o serigrafía) en un material de soporte. El procesamiento posterior puede hacerse mediante métodos habituales, por ejemplo, eliminando el diluyente y curando el aglutinante.

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

Los materiales de soporte adecuados son aquellos materiales que se usan habitualmente 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 tereftalato de polietileno. Dichas películas pueden proporcionarse ventajosamente con una capa de liberación, preferentemente, que comprende polisiloxanos.

La preparación de los separadores empezando a partir de la composición también se puede llevar a cabo mediante métodos termoplásticos, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, colada, moldeo por compresión, amasado o extrusión, con o sin una etapa de calandrado de la mezcla descrita de acuerdo con la invención. Después de formar una película de la mezcla, se pueden eliminar los componentes volátiles tales como disolvente o plastificante.

Además, la presente invención se refiere a un material compuesto, que se puede usar en particular en celdas electroquímicas, preferentemente, en forma de una película, más preferentemente, en forma de una película que tiene un espesor total de 15 a 1500 μm , especialmente, que tiene un espesor total de 50 a 500 μm , que comprende al menos una primera capa que comprende un compuesto electroquímico activo conductor de electrones y al menos una segunda capa que está libre de un compuesto activo electroquímicamente conductor de electrones, la última capa que comprende la mezcla de acuerdo con la invención.

Además, la presente invención describe un proceso para la preparación de dicho material compuesto que comprende las siguientes etapas: (I) preparar al menos una primera capa, como se definió anteriormente; (II) preparar al menos una segunda capa, como se definió anteriormente; y (III) combinar posteriormente la al menos una primera capa y la al menos una segunda capa mediante un proceso de recubrimiento usado comúnmente.

Preferentemente, la al menos una segunda capa se prepara en un soporte temporal. De acuerdo con la invención, pueden usarse soportes temporales, tales como una película de separación de un polímero o un papel preferentemente revestido, tal como una película de poliéster siliconado. La preparación de esta segunda capa se puede realizar sobre un soporte permanente, tal como un electrodo de descarga o sin ningún soporte.

La combinación y la preparación, respectivamente, de las capas anteriores definidas se pueden lograr mediante procesos sin presión para revestir o preparar películas, tal como vertido o revestimiento de cuchilla, así como mediante procesos a presión, tal como extrusión.

Dicho material compuesto puede rellenarse con el electrolito y la sal conductora sea antes de combinar las capas o, preferentemente, después de combinar las capas, opcionalmente, después de contactar el mismo con electrodos de descarga apropiados, por ejemplo, una película metálica, y o bien incluso puede realizarse después de introducir el material compuesto en un alojamiento de batería, en donde la estructura microporosa específica de las capas lograda usando la mezcla de acuerdo con la invención, particularmente atribuida a la presencia del sólido anteriormente definido en el separador y opcionalmente en los electrodos, permite el remojo del electrolito y la sal conductora y el desplazamiento del aire que está presente en los poros. El llenado puede realizarse a temperaturas que oscilan entre 0 y aproximadamente 100 °C, dependiendo del electrolito usado.

En algunas realizaciones, la membrana de la presente invención tiene una conductividad de Li^+ de $>1.0\text{E}-5$ S/cm ($>1.0 \times 10^{-5}$ S/cm), o $>1\text{E}-4$ S/cm, o $>1\text{E}-3$ S/cm, según se mide con un sistema analítico Solartron a temperatura ambiente, normalmente 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 >120 °C, >140 °C, o incluso >160 °C; y (iii) una temperatura de transición vítrea de <-10 °C, o <-20 °C, o incluso <-30 °C.

En cualquiera de las realizaciones anteriormente descritas, la membrana puede estar hecha a partir de un único componente de poli(éster de dialquileno) polioliol que puede estar libre de poliéter polioles y/o poliéster convencionales. En todavía otras realizaciones, la membrana puede 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 cloruro de polivinilo; un fluoruro de polivinilideno; un óxido de polietileno; un copolímero 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, se pueden usar cargas en las composiciones de la invención, particularmente, cuando se usan en la preparación de las membranas descritas anteriormente. Las cargas adecuadas incluyen nanocargas e incluso nanofibras.

Composiciones de poliuretano termoplástico

Las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención son composiciones de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno). El poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) se hace reaccionando (i) al menos un intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena.

El intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol está derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo. Sin embargo, otros intermedios de polioliol pueden estar presentes también y usarse en combinación con el intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol descrito en el presente documento.

El ácido dicarboxílico mencionado anteriormente puede contener de 4 a 15 átomos de carbono. Ejemplos adecuados del ácido dicarboxílico incluyen ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido isotálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexano dicarboxílico o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el ácido dicarboxílico es ácido adípico.

El dialquilenglicol descrito anteriormente puede contener de 2 a 8 átomos de carbono, y en algunas realizaciones 2 a 8 átomos de carbono alifáticos (que todavía permiten la presencia de átomos de carbono aromáticos). Los ejemplos adecuados del dialquilenglicol incluyen oxidimetanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 3,3-oxidipropan-1-ol, dibutilenglicol o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el dialquilenglicol es dietilenglicol.

En algunas realizaciones, el intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol está derivado de ácido adípico y dietilenglicol, y 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 de poli(éster de dialquileno) polioliol se usa en combinación con un segundo polioliol que comprende un poli(éster de monoalquileno), por ejemplo, un poliéster polioliol derivado de butanodiol y ácido adípico, donde el polioliol resultante puede tener un peso molecular promedio en número de 100 a 4000, o de 1500 a 3500, o incluso de 2000 o 2100 a 3000.

Tal como se ha señalado anteriormente, el poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) se hace reaccionando (i) al menos un intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena.

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

En algunas realizaciones, el intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol puede tener un número de ácido bajo, tal como inferior a 1,5, inferior a 1,0, o incluso inferior a 0,8. Un número de ácido bajo para el intermedio poli(éster de dialquileno) polioliol puede proporcionar generalmente estabilidad hidrolítica mejorada en el polímero de TPU resultante. El número de ácido puede determinarse por ASTM D-4662 y se define como la cantidad de base, expresada en miligramos de hidróxido de potasio que se requiere para titular los constituyentes ácidos en 1,0 gramos de muestra. La estabilidad hidrolítica puede mejorarse también añadiendo estabilizadores hidrolíticos al TPU que se conocen por los expertos en la técnica de formular polímeros de TPU.

Los dialquilenglicoles adecuados para el uso en la preparación del intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol de la presente invención pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Los glicoles adecuados contienen de 2 o 4 o 6 a 20, 14, 8, 6 o 4 átomos de carbono, y en algunas realizaciones pueden contener

2 a 12, 2 a 8 o 6, 4 a 6, o incluso 4 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el dialquilenglicol incluye oxidimetanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 3,3-oxidipropán-1-ol, dibutilenglicol o combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, uno o más de los dialquilenglicoles enumerados pueden excluirse de la presente invención. Se pueden usar mezclas de dos o más glicoles. En algunas realizaciones, pueden usarse monoalquilenglicoles en combinación con los dialquilenglicoles descritos anteriormente. En otras realizaciones, el glicol usado para preparar el intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol está libre de monoalquilenglicoles.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados para su uso en la preparación del intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol de la presente invención pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Los ácidos adecuados pueden contener de 2, 4, o 6 a 20, 15, 8, o 6 átomos de carbono, y en algunas realizaciones pueden contener 2 a 15, 4 a 15, 4 a 8, o incluso 6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los ácidos dicarboxílicos incluyen ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido isotálico, ácido tereftálico, ácido ciclohexano dicarboxílico o combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, uno o más de los ácidos dicarboxílicos enumerados pueden estar excluidos de la presente invención.

Los intermedios de poliéster polioliol de la presente invención pueden derivar también de un éster o anhídrido de uno o más ácidos dicarboxílicos descritos anteriormente o combinaciones de dichos materiales. Los anhídridos adecuados incluyen anhídrido succínico, anhídrido alquilo y/o alqueno succínico, anhídrido ftálico y anhídrido tetrahidroftálico. En algunas realizaciones, el ácido es ácido adípico. Se pueden usar mezclas de dos o más ácidos.

Los intermedios de poliéster polioliol de la presente invención se preparan reaccionando uno o más de los dialquilenglicoles descritos 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) mediante reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más dialquilenglicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren las relaciones molares generalmente en exceso de más de un mol de glicol a ácido para obtener así cadenas lineales que tienen una preponderancia de grupos hidroxilo terminales.

En algunas realizaciones, el intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol de la presente invención se usa en combinación con un intermedio de poliéter polioliol y/o un intermedio de poliéster convencional. Tal como se utiliza en el presente documento, los intermedios de poliéster polioliol de la presente invención pueden incluir una mezcla de enlaces de poliéster y poliéter, pero no pueden contener solo enlaces poliéter o, en algunas realizaciones, más del 70 % de enlaces poliéter, con respecto a la cantidad total de enlaces poliéter y poliéster. En otras realizaciones, las composiciones de la presente invención están sustancialmente libres de, o están libres de, intermedios de poliéter polioliol, y dichos materiales no se usan en la preparación, donde los intermedios de poliéter polioliol como se usan en el presente documento pueden significar intermedios que contienen solo enlaces de poliéter, o que contienen menos de 50, 40, 20, o incluso 15 por ciento de enlaces de poliéster.

En algunas realizaciones, el intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol de la presente invención se usa en combinación con un intermedio de poliéter polioliol y/o un intermedio de poliéster convencional. En dichas realizaciones, la relación del intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol al poliéter polioliol y/o intermedio de poliéster convencional es 10:90 a 90:10, 25:75 a 75:25, o 60:40 a 40:60. En algunas realizaciones, la relación es tal que más del 50 % en peso de la composición global es poliéter polioliol y/o el intermedio de poliéster convencional.

Tal como se ha señalado anteriormente, el poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) se hace reaccionando (i) al menos un intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol 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), m-xilileno diisocianato (XDI), fenileno-1,4-diisocianato, 1,5-naftaleno diisocianato, difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato (TODI), y tolueno diisocianato (TDI); así como (ii) diisocianatos alifáticos tales como: isoforona diisocianato (IPDI), 1,4-ciclohexil diisocianato (CHDI), decano-1,10-diisocianato, hexametileno diisocianato (HDI), y dicitlohexilmetano-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 enumerados pueden estar excluidos de la presente invención.

Se puede usar una mezcla de uno o más diisocianatos. Asimismo, pequeñas cantidades de isocianatos que tienen una funcionalidad mayor que 2, tales como triisocianatos se pueden usar junto con los diisocianatos. Grandes cantidades de isocianatos con una funcionalidad de 3 o más deberían evitarse ya que causarían que el polímero de TPU se reticule.

Tal como se ha señalado anteriormente, el poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) se hace reaccionando (i) al menos un intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol 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, los extensores de cadena son glicoles que tienen de 2 a 12 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los extensores de cadena de glicol son glicoles inferiores alifáticos o de cadena corta que tienen de 2 a 10 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo: etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), neopentilglicol, y similares. En algunas realizaciones, el 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.

Los glicoles aromáticos pueden usarse también como el extensor de cadena para hacer el TPU incluyendo benceno glicol y xileno glicol. El xileno glicol es una mezcla de 1,4-di(hidroximetil)benceno y 1,2-di(hidroximetil)benceno. El benceno glicol incluye específicamente hidroquinona, es decir, hidroquinona bis(hidroxietil éter) o bis(beta-hidroxietil)éter también conocido como 1,4-di(2-hidroxietoxi)benceno y a menudo denominado HQEE; resorcinol, es decir, bis(beta-hidroxietil)éter también conocido como 1,3-di(2-hidroxietil)benceno; catecol, es decir, bis(beta-hidroxietil)éter también conocido como 1,2-di(2-hidroxietoxi)benceno; y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el extensor de cadena es HQEE.

Una mezcla de dos o más glicoles puede usarse como el extensor de cadena. En algunas realizaciones, el extensor de cadena es una mezcla de HQEE y al menos otro extensor de cadena, tal como 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol. En otras realizaciones, uno o más de los extensores de la cadena enumerados pueden estar excluidos de la presente invención.

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

En todavía 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 coextensores de cadena de diamina como se describe anteriormente.

Las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención pueden incluir también un sólido. Las composiciones de poliuretano termoplástico pueden ser de 1 a 99 por ciento en peso de elastómero de poliuretano y del 99 al 1 por ciento en peso de un sólido, en donde el sólido se incorpora en el elastómero de poliuretano termoplástico. El contenido de sólidos puede ser también de 3 a 95, 5 a 97, 10 a 90, o incluso 5 a 20 o 10 a 20 por ciento en peso, siendo el balance 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 compuestos, silicatos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, nitruros, amidas, imidas y carburos de los elementos del 1º, 2º, 3º o 4º grupo principal o 4º subgrupo de la tabla periódica.

Ejemplos particulares son: óxidos, tales como óxido de calcio, sílice, alúmina, óxido de magnesio y óxido de titanio, óxidos mixtos, por ejemplo, de los elementos silicón, calcio, aluminio, magnesio y titanio; silicatos, tales como de tipo escalera, ino-, filo- y tectosilicatos, preferentemente, wollastonita, en particular, wollastonita hidrofobizada, sulfatos, tales como aquellos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos; carbonatos, por ejemplo, aquellos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, por ejemplo, carbonato de calcio, magnesio, bario, litio, potasio y sodio; fosfatos, tales como apatitas; nitruros; amidas; imidas; carburos; polímeros, tal como polietileno, polipropileno, poliestireno, politetrafluoroetileno y fluoruro de polivinilideno; poliamidas; poliimidas; y otros termoplásticos, termoestables y microgeles, dispersiones sólidas, en particular, aquellas que comprenden los polímeros mencionados anteriormente, y también mezclas de dos o más de los sólidos mencionados anteriormente.

Se mencionan particularmente: Wollastonita (CaSiO_3), CaCO_3 , óxidos mixtos o carbonatos de Mg y Ca, tal 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 de polímeros que no se disuelven en disolventes electrolíticos, preferentemente, aquellos como los mencionados específicamente, y las cargas tratadas en la superficie, que se han tratado con, por ejemplo, agentes de acoplamiento de silano que son electroquímicamente estables.

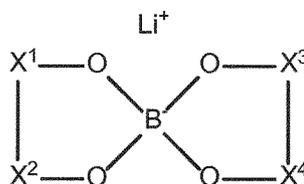
De acuerdo con la invención, los sólidos usados pueden ser también sólidos conductores de iones de Li inorgánicos, preferentemente, un sólido conductor de iones de Li básico inorgánico.

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_{10} (petulita), LiAlSiO_4 (eucryptita), micas, como $\text{K}[\text{Li}, \text{Al}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F}-\text{OH})_2/\text{K}[\text{Li}, \text{Al}, \text{Fe}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F}-\text{OH})_2$; zeolitas de litio, en particular, aquellas cuya forma es de tipo fibra, tipo lámina o tipo cubo, en particular, aquellas de la fórmula $\text{Li}_2/z \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ donde z corresponde a la valencia, x es de 1,8 a 12 e y es de 0 a 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_2

O, 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 , LiAl(OH)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 , $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, y productos molidos mecánicamente de Li_2S , SiS_2 y Li_4SiO_2 , en donde el producto más preferentemente constituido por estos tres compuestos tiene la siguiente composición: 95 % en peso (0,6 Li_2S 0,4 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 la descripción de la capa de cátodo, la presencia de negro de carbono que está excluido cuando estos se usan como sólido III; y también mezclas de dos o más de los sólidos conductores de iones de Li mencionados anteriormente.

En algunas realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención pueden comprender además una sal que contiene metal, complejo de sal o compuesto de sal formado por la unión de un ion metálico con un ion o molécula no metálico. Los ejemplos de sales útiles en la presente invención incluyen: LiClO_4 , $\text{LiN(CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiI , LiCl , LiBr , LiSCN , LiSO_3CF_3 , LiNO_3 , $\text{LiC(SO}_2\text{CF}_3)_3$, 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 trifluorometano sulfónico, o $\text{LiN(CF}_3\text{SO}_2)_2$, que se denomina comúnmente trifluorometano sulfonamida de litio. La cantidad eficaz de la sal seleccionada añadida a la polimerización de un solo disparo puede ser por lo menos aproximadamente 0,10, 0,25, o incluso 0,75 partes en peso basándose en 100 partes en peso del polímero.

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



en donde cada $-\text{X}^1-$, $-\text{X}^2-$, $-\text{X}^3-$ y $-\text{X}^4-$ es independientemente $-\text{C(O)-}$, $-\text{C(R}^1\text{R}^2)-$, $-\text{C(O)-C(R}^1\text{R}^2)-$ or $-\text{C(R}^1\text{R}^2)-\text{C(R}^1\text{R}^2)-$ donde cada R^1 y R^2 es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo y en donde el R^1 y R^2 de un grupo X dado puede enlazarse para formar un anillo. En algunas realizaciones, la sal está representada por la fórmula anterior en la que $-\text{X}^1-$, $-\text{X}^2-$, $-\text{X}^3-$ y $-\text{X}^4-$ son $-\text{C(O)-}$. Las sales adecuadas también incluyen las estructuras -ato, abiertas de dichas sales, incluido el bis(oxalato)borato de litio. En algunas realizaciones, la sal que contiene litio sin 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, borato (glicolato, oxalato) de litio, o combinaciones de los mismos.

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

Los sólidos, cuando están presentes, pueden ser sustancialmente insolubles en el líquido usado como electrolito, y también ser electroquímicamente inertes en el medio de la batería. En algunas realizaciones, los sólidos son sólidos básicos. Para los fines de la invención, los sólidos básicos son aquellos cuya mezcla con un diluyente líquido que contiene agua, que él mismo tiene un pH no superior a 7, tiene un pH más alto que su diluyente. En algunas realizaciones, los sólidos tienen un tamaño de partícula primario de 5 nm a 25 μm , preferentemente de 0,01 a 10 μm y en particular de 0,01 a 5 μm , y más particular de 0,02 a 1 μm , siendo determinados los tamaños de partícula dados por microscopía electrónica. El punto de fusión de los sólidos está preferentemente por encima de la temperatura de operación normal de la celda electroquímica, y los puntos de fusión superiores a 120 °C, en particular, superiores a 150 °C, han demostrado ser particularmente ventajosos. Los sólidos aquí pueden ser simétricos en su forma externa, es decir, tener una relación dimensional de altura:anchura:longitud (relación de aspecto) de aproximadamente 1 y estar conformados como esferas o granulados, tener una forma aproximadamente redonda, o bien tener la forma de cualquier poliedro deseado, tal como un cuboide, tetraedro, hexaedro, octaedro o bipirámide, o pueden estar distorsionados o ser asimétricos, es decir, tener una relación dimensional altura: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, láminas o placas, o tener forma tipo fibra. Si los sólidos son partículas asimétricas, el límite superior dado anteriormente 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 pueden comprender también otros polímeros termoplásticos, tal como óxido de polietileno, copolímeros en la base de difluoruro de polivinilideno, poli(acrilonitrilo) y poli(met)acrilatos, tales como poli(metil metacrilato). Cuando se usan estos otros polímeros, la relación de los mismos puede estar entre el intervalo de 5 a 400 partes en peso basándose 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.

5 En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileo) de la invención se mezcla con una matriz o polímero de base para formar la mezcla de polímeros. Estas mezclas pueden hacerse también con los polímeros modificados con sal descritos en el presente documento.

10 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 mezcla de polímeros de base, y puede incluir además cualquiera de los aditivos adicionales descritos anteriormente, incluidos los aditivos ESD (electrostáticos disipativos). En algunas realizaciones, el polímero de base, y/o las composiciones de la presente invención, están sustancialmente libres de aditivos ESD.

15 El polímero de base puede incluir:

- (i) una poliolefina (PO), tal como polietileno (PE), polipropileno (PP), polibuteno, caucho de etileno propileno (EPR), polioxietileno (POE), copolímero de olefina cíclica (COC), o combinaciones de los mismos;
- 20 (ii) un estirénico, tal como poliestireno (PS), acrilonitrilo butadieno-estireno (ABS), estireno acrilonitrilo (SAN), caucho de estireno-butadieno (SBR o HIPS), polialfametilestireno, estireno metil metacrilato (MS), estireno maleico anhídrido (SMA), copolímero de estireno-butadieno (SBC) (tal como copolímero de estireno-butadienoestireno (SBS) y copolímero de estireno-etileno/butadieno-estireno (SEBS)), copolímero de estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS), látex estireno butadieno (SBL), SAN modificado con monómero de etileno propileno dieno (EPDM) y/o elastómeros acrílicos (por ejemplo, copolímeros PS-SBR), o combinaciones de los mismos;
- 25 (iii) un poliuretano termoplástico (TPU);
- (iv) una poliamida, tal como Nylon™, que incluye poliamida 6,6 (PA66), poliamida 11 (PA11), poliamida 12 (PA12), una copoliamida (COPA), o combinaciones de los mismos;
- 30 (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 poliacetil;
- (viii) un poliéster, tal como polietileno tereftalato (PET), polibutileno tereftalato (PBT), copoliésteres y/o elastómeros de poliéster (COPE) incluidos los copolímeros de bloque poliéter-éster tales como poli(tereftalato de polietileno) modificado con glicol (PETG) poli(ácido láctico) (PLA), o combinaciones de los mismos;
- 35 (ix) un policarbonato (PC), un sulfuro de polifenileno (PPS), un óxido de polifenileno (PPO), o combinaciones de los mismos;

o combinaciones de los mismos.

40 Las composiciones de poliuretano termoplástico de acuerdo con la invención pueden contener también un plastificante. Los plastificantes usados pueden ser disolventes apróticos, preferentemente, aquellos que solvatan iones de Li, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de diisopropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de etileno y carbonato de propileno; óxidos de oligoalquileo, tales como dibutil éter, di-terc-butil éter, dipentil éter, dihexil éter, diheptil éter, dioctil éter, dinonil éter, didecil éter, didodecil éter, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter, 1-terc-butoxi-2-metoxietano, 1-terc-butoxi-2-etoxietano, 1,2-dimetoxipropano, 2-metoxietil éter, 2-etoxietil éter, dietilenglicol dibutil éter, dietilenglicol terc-butil metil éter, trietilenglicol dimetil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, gamma-butirolactona y dimetilformamida; hidrocarburos de la 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,5H-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, dietoxifosfinilformato 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, tetrametileno sulfona, metilsulfolano, sulfóxido de dimetilo, sulfóxido de dietilo, sulfóxido de dipropilo, sulfóxido de dibutilo, sulfóxido de tetrametileno, metanosulfonato de etilo, 1,4-butanodiol bis(metanosulfonato), sulfato de dietilo, sulfato de dipropilo, sulfato de dibutilo, sulfato de dihexilo, sulfato de dioctilo y SO_2ClF ; y nitrilos, tales como acrilonitrilo; dispersantes, en particular, aquellos con estructura tensioactiva; y mezclas de los mismos.

65 Las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención pueden incluir además aditivos útiles adicionales, donde dichos aditivos pueden utilizarse en cantidades adecuadas. Estos aditivos adicionales opcionales

incluyen cargas minerales y/o inertes, lubricantes, adyuvantes de procesamiento, antioxidantes, estabilizadores hidrolíticos, eliminadores de ácidos y otros aditivos según se desee. Las cargas útiles incluyen arcilla (superfloss) de tierra de diatomeas, sílice, talco, mica, wallostonita, sulfato de bario y carbonato de calcio. Si se desea, los antioxidantes útiles incluyen los antioxidantes fenólicos. Los lubricantes útiles incluyen estearatos metálicos, aceites de parafina y ceras de amida. Se pueden usar aditivos para mejorar la estabilidad hidrolítica del polímero TPU. Cada uno de estos aditivos adicionales opcionales descritos anteriormente pueden estar presentes en, o excluidos 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 desde 0 o 0,01 a 5 o 2 por ciento en peso de la composición. Estos intervalos pueden aplicarse por separado a cada aditivo adicional presente en la composición o al total de todos los aditivos adicionales presentes.

La composición de acuerdo con la invención se puede disolver y dispersar en un diluyente líquido inorgánico, pero preferentemente orgánico, con la intención de que la mezcla resultante tenga una viscosidad de preferentemente 100 a 50.000 mPas, y después aplicar esta solución o dispersión de una manera conocida per se, tal como mediante colada, pulverización, vertido, inmersión, recubrimiento por rotación, recubrimiento con rodillo o impresión (por relieve, grabado, planografía o serigrafía) en un material de soporte. El procesamiento posterior puede hacerse mediante métodos habituales, por ejemplo, eliminando el diluyente y curando el aglutinante.

Los diluyentes orgánicos adecuados son éteres alifáticos, especialmente, tetrahidrofurano y dioxano, hidrocarburos, especialmente, mezclas de hidrocarburos tales como alcohol de petróleo, tolueno y xileno, ésteres alifáticos, especialmente, etil acetato y butil acetato, y cetonas, especialmente, acetona, etil metil cetona, ciclohexanona, dietilformamida, cloroformo, 1,1,2,2 tetracloroetano, 1,1,1 tricloroetano, y dietilacetamida. También se pueden emplear mezclas de dichos diluyentes.

Los materiales de soporte adecuados son aquellos materiales que se usan habitualmente 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 tereftalato de polietileno. Dichas 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'-metileno-bis-(fenilisocianato); diisocianato de hexametileno; 3,3'-dimetilbifenil-4,4'-diisocianato; diisocianato de m-xilileno; fenileno-1,4-diisocianato; naftaleno-1,5-diisocianato; difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato; diisocianato de tolueno; diisocianato de isoforona; diisocianato de 1,4-ciclohexilo; decano-1,10-diisocianato; dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato; o combinaciones de los mismos; y el extensor de cadena usado en la preparación de la composición descrita anteriormente comprende: hidroquinona bis (beta-hidroxiethyl) éter; etilenglicol; dietilenglicol; propilenglicol; dipropilenglicol; 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,3-butanodiol; 1,5-pentanodiol; di(hidroxiethyl) éter; neopentilglicol; o combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el intermedio de poli(éster de dialquileño) polioli usado en la preparación de las composiciones descritas anteriormente comprende poli(adipato de dietilenglicol), y el diisocianato comprende 4,4'-metileno-bis-(fenil isocianato); y el extensor de cadena comprende butanodiol, benceno glicol, o combinaciones de los mismos.

En cualquiera de las realizaciones anteriormente descritas, las composiciones de poliuretano termoplástico pueden estar hechas de un componente de poliéster polioli sustancialmente libre de poliéter polioles. En todavía 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 cloruro de polivinilo; un fluoruro de polivinilideno; un óxido de polietileno; un copolímero 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.

De acuerdo con la invención, las cargas se usan en las composiciones de poliuretano termoplástico de la invención cuyas cargas se seleccionan del grupo que consiste en nanocargas y nanofibras.

Celda electroquímica

La presente invención se refiere a una celda electroquímica que comprende una membrana según se ha definido anteriormente. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería de litio que contiene la membrana descrita. Además, se refiere al uso de la membrana según se ha definido en el presente documento como un separador en celdas electroquímicas tal como una batería de litio. Las celdas electroquímicas incluyen baterías, tales como las baterías de iones de litio indicadas en el presente documento, e incluyen también condensadores y dispositivos similares, tales como condensadores eléctricos de doble capa denominados supercondensadores o ultracondensadores.

Operativamente, dispuesto entre los electrodos positivo y negativo se encuentra un sistema de electrolitos. El sistema de electrolitos típicamente incluye una estructura de soporte polimérico orgánico adaptada para acoplarse, como por ejemplo, por absorción, a una especie o material electroquímicamente activo. El material electroquímicamente activo puede ser un electrolito líquido, tal como una sal metálica que se disuelve en un disolvente orgánico y que se adapta para promover el transporte de iones entre dichos electrodos positivo y negativo.

Como se describió anteriormente, la presente invención proporciona una membrana para usarse de manera adecuada en particular como un separador en celdas electroquímicas que tiene las siguientes características deseadas: (a) la transferencia de iones de litio a través de la membrana de acuerdo con la invención es considerablemente buena; (b) la membrana de acuerdo con la invención es termoestable y no presenta contracción por debajo de 200 °C; (c) la membrana se puede doblar a 180 °C sin causar ningún daño a dicha membrana, lo que es particularmente importante para las celdas prismáticas, es decir, aquellas del tipo rectangular, en las que estas membranas pueden ser particularmente adecuadas como separadores; (d) la membrana según se proporciona tiene también propiedades elásticas y por lo tanto es capaz de mantener buen contacto con el ánodo y/o el cátodo; (e) la membrana puede laminarse por calor en una superficie de cátodo o de ánodo, lo que asegura el buen contacto deseado entre estas superficies y la membrana de acuerdo con la invención; (f) incluso después de la inmersión del electrolito, la resistencia mecánica de la membrana de acuerdo con la invención es muy buena; (g) la producción de dicha membrana se debe considerar muy económica; (h) la membrana de acuerdo con la invención tiene una buena humectabilidad para soluciones electrolíticas.

Las celdas electroquímicas de la invención incluyen generalmente un electrodo positivo y un electrodo negativo. El electrodo positivo puede estar fabricado de uno cualquiera de un número de sistemas químicos conocidos por los expertos en la materia. Ejemplos de dichos sistemas incluyen, pero sin limitación, óxido de manganeso, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de vanadio y combinaciones de los mismos. El electrodo negativo puede estar fabricado igualmente a partir de cualquiera de un número de materiales de electrodo conocidos por los expertos en la materia. La selección del material de electrodo negativo depende de la selección del electrodo positivo para asegurar así una celda electroquímica que funcionará adecuadamente para una aplicación dada. Por consiguiente, el electrodo negativo puede estar fabricado 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 celda electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito de polímero dispuesto entre dichos electrodos positivo y negativo, y una membrana separadora dispuesta entre dichos electrodos positivo y negativo, donde la membrana puede ser cualquiera de aquellas descritas anteriormente. En algunas realizaciones, la celda electroquímica incluye también: (I) electrodos que comprenden una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño); (II) un electrolito polimérico dispuesto entre dichos electrodos positivo y negativo, en donde el electrolito polimérico comprende (A) dicha composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) y (B) una especie electrolítica electroquímicamente activa; o (III), ambos (I) y (II). Cada una de las composiciones de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) puede ser cualquiera de los materiales descritos anteriormente y en algunas realizaciones se hace reaccionando (i) al menos un intermedio de poli(éster de dialquileño) polioliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena, en donde (i), el intermedio de poliéster polioliol, comprende un intermedio derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo. En algunas realizaciones el extensor de cadena comprende hidroquinona bis (beta-hidroxietil) éter.

Las celdas electroquímicas de la invención pueden tener un ciclo de vida de carga/descarga de >500, >750 o incluso >1000 ciclos. Las celdas electroquímicas de la invención pueden tener una eficacia de carga/descarga de >90 % o incluso >95 % después de 500 ciclos. Las celdas electroquímicas de la invención pueden tener una ventana de operación de -30 a 100 °C, donde una o cualquier combinación de estas características de rendimiento se cumplen en la ventana de operación definida. Las celdas electroquímicas de la invención pueden estar esencialmente libres de cualquier carcasa metálica rígida y pueden incluso estar completamente libres de cualquier carcasa metálica rígida. Las celdas electroquímicas de la invención pueden ser una batería de tipo bolsa.

En todavía otras realizaciones, las celdas electroquímicas de la invención encuentran al menos una de, o cualquier combinación de las siguientes características: (i) un ciclo de vida de carga/descarga de >500, >750 o incluso >1000 ciclos; (ii) una eficacia de carga/descarga de >90 % o incluso >95 % después de 500 ciclos; (iii) una ventana de operación de -30 a 100 o -0 a 70 °C.

En algunas realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileño) de la presente invención, así como las membranas, y/o celdas electroquímicas hechas usando dichas composiciones de poliuretano, están sustancialmente libres de sólidos inorgánicos. Por sustancialmente libres, 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 todavía otras realizaciones, las composiciones están esencialmente libres de, o incluso completamente libres de sólidos inorgánicos.

Una solución electrolítica de la celda electroquímica incluye una sal de litio. Cualquier compuesto de litio que se disuelve en un disolvente orgánico para producir iones de litio puede usarse como una sal de litio. Por ejemplo, se puede usar al menos una sal de litio iónica tal como perclorato de litio (LiClO_4), tetrafluoroborato de litio (LiBF_4), hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), trifluorometanosulfonato de litio (LiCF_3SO_3), y bis(trifluorometanosulfonil) amida de litio ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$). Las sales sin halógeno descritas anteriormente también se pueden usar, incluyendo 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, borato (glicolato, oxalato) de litio, o combinaciones de los mismos. Una concentración de la sal de litio puede estar en el intervalo de 0,5-2,0 M. Si la concentración de la sal de litio está fuera de este intervalo, la conductividad iónica puede ser indeseablemente baja. Una solución electrolítica orgánica que contiene una sal inorgánica de este tipo se usa de tal manera que se puede formar una trayectoria a través de la cual los iones de litio fluyen en una dirección de flujo de corriente.

Los ejemplos del disolvente orgánico para la solución electrolítica adecuada para la presente invención incluyen poliglimes, oxolanos, carbonatos, 2-fluorobenceno, 3-fluorobenceno, 4-fluorobenceno, dimetoxietano y dietoxietano. Estos disolventes pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Ejemplos de poliglimes incluyen dietilenglicol dimetiléter ($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$), dietilenglicol dietiléter ($\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$), trietilenglicol dimetiléter ($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$), y trietilenglicol dietiléter ($\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$). Estas poliglimes pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Ejemplos de dioxolanos incluyen 1,3-dioxolano, 4,5-dietil-dioxolano, 4,5-dimetil-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxolano, y 4-etil-1,3-dioxolano. Estos dioxolanos pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más. Ejemplos de carbonatos incluyen metileno carbonato, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, gamma-butirolactona, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de metiletilo, carbonato de dietilo, y carbonato de vinileno. Estos carbonatos pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

El disolvente orgánico puede ser una mezcla de carbonato de etileno (EC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de propileno (PC), y fluorobenceno (FB); y una mezcla de diglima (DGM) (llamada también "dietilenglicol dimetiléter"), dimetoxietano (DME), y 1,3-dioxolano (DOX).

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

La solución electrolítica de acuerdo con una realización de la presente invención se añade usando los métodos convencionales al fabricar las baterías de litio. Los métodos convencionales incluyen, pero sin limitación, los métodos siguientes: (1) Un método que incluye inyectar la solución electrolítica en un conjunto electrolítico encapsulado, que incluye un cátodo, un ánodo y un separador; (2) Un método que incluye: revestir los electrodos o un separador con un electrolito de polímero que contiene una resina que forma una matriz y la solución electrolítica; formar un conjunto de electrodos usando los electrodos revestidos y un separador; y sellar el conjunto de electrodos en una funda de batería; o (3) Un método que incluye: revestir los electrodos o un separador con un electrolito de polímero que contiene una resina que forma una matriz y la solución electrolítica; formar un conjunto de electrodos usando los electrodos revestidos y un separador; sellar el conjunto de electrodos en una funda de batería; y polimerizar el interior de la batería. En el presente documento, se puede aplicar este método cuando se usa un polímero libre o monómero de polimerización como la resina formadora de matriz.

Cualquier material que se usa comúnmente como un aglutinante de una placa de electrodo se puede usar como una resina polimérica formadora de matriz en el método de acuerdo con la presente invención sin limitación. Los ejemplos de la resina polimérica formadora de matriz incluyen el copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno, fluoruro de polivinilideno, poliacrilonitrilo, polimetilmetacrilato y combinaciones de estos materiales.

La resina polimérica formadora de matriz puede incluir además una carga que aumenta la resistencia mecánica del electrolito polimérico. Ejemplos de la carga incluyen sílice, caolín y alúmina. Además, la resina polimérica formadora de matriz puede incluir además un plastificante si se requiere.

La solución electrolítica de acuerdo con la presente invención puede usarse en baterías de litio comunes, tales como baterías primarias, baterías secundarias y baterías de azufre.

La solución electrolítica de acuerdo con la presente invención puede usarse en baterías de litio cilíndricas y rectangulares, sin limitación.

En algunas realizaciones, la invención proporciona además un sistema electrolítico que combina la estabilidad mecánica y la libertad de fugas ofrecida por los electrolitos sólidos con las conductividades iónicas altas de los electrolitos líquidos. El sistema electrolítico puede comprender una estructura de soporte polimérico orgánico adaptada para acoplarse, como por ejemplo, por absorción, a una especie o material electroquímicamente activo. El material electroquímicamente activo puede ser un electrolito líquido, tal como una sal metálica que se disuelve en un

disolvente orgánico y que se adapta para promover el transporte de iones entre dichos electrodos positivo y negativo de una celda (o batería) electroquímica.

5 El electrolito líquido absorbido por la estructura de soporte orgánico puede seleccionarse para optimizar el rendimiento de los electrodos positivo y negativo. En una realización, para una celda electroquímica basada en litio, el electrolito líquido absorbido por la estructura de soporte orgánico es típicamente una solución de una sal de metal alcalino, o combinaciones de sales, disuelta en un disolvente o disolventes orgánicos apróticos. Las sales metálicas alcalinas típicas incluyen, pero sin limitación, sales que tienen la fórmula M^+X^- donde M^+ es un catión de metal 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^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3O_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $B(C_2O_4)^-$, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, estas sales son todas sales de litio. Los disolventes orgánicos apróticos incluyen, pero sin limitación, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dipropilo, sulfóxido de dimetilo, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano, carbonato de etil metilo, y combinaciones de los mismos.

15 La estructura de soporte polimérico orgánico puede estar fabricada de cualquiera de las composiciones de elastómeros de poliuretano descritas anteriormente.

20 En algunas realizaciones, el sistema electrolítico para una celda electroquímica comprende una especie de electrolito activo dispersada en una estructura de soporte polimérico que comprende una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) hecha reaccionando (i) al menos un intermedio de poli(éster de dialquileno) poliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena; en donde (i), el intermedio de poliéster poliol, comprende un intermedio derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo.

25 El sistema electrolítico instantáneo también tiene la ventaja importante de tener una estructura de soporte polimérico que es fácilmente procesable y reprocesable, puesto que los materiales son elastómeros termoplásticos. Otros sistemas de gel de la técnica anterior están típicamente reticulados químicamente de manera permanente, ya sea por radiación (haz de electrones, UV, etc.) o usando un agente reticulante químico, por ejemplo, diisocianatos que se pueden usar para reticular los poliéter trioles.

30 En todavía otras realizaciones, el sistema electrolítico puede ser un sistema electrolítico de gel polimérico en el que el sistema electrolítico es un gel homogéneo que incluye la composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) descrita anteriormente, una sal de metal alcalino y un disolvente orgánico aprótico.

35 Tal como se ha señalado anteriormente, se puede usar cualquier electrodo usado de manera común en celdas electroquímicas en las celdas electroquímicas de la presente invención.

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

45 El electrodo puede ser para una batería de litio donde el electrodo contiene una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) y un material activo de cátodo o un material activo de ánodo, ambos pueden denominarse como material activo de electrodo. El electrodo puede incluir además un agente conductor, un disolvente orgánico, o ambos.

50 Cualquier disolvente orgánico convencional que se usa en las 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. 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 puede ser 1:0,1 a 100 (en peso). Si la relación del disolvente orgánico es inferior a 0,1, las composiciones de poliuretano termoplástico no pueden disolverse completamente y no pueden 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, lo que puede causar problemas en el proceso de revestimiento.

60 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 de 0-10 % en peso, preferentemente el 1-8% en peso, basado en la composición de electrodo. Estos agentes conductores pueden denominarse polvos de cátodo o de ánodo.

65 El electrodo de la invención pueden ser electrodos de tipo lámina o pueden ser un recubrimiento de hojas metálicas. En algunas realizaciones, las composiciones de poliuretano termoplástico de la invención se usan como una capa de revestimiento superior del electrodo. Los cátodos y los ánodos descritos en el presente documento, que contienen

las composiciones de poliuretano termoplástico de acuerdo con la presente invención, pueden usarse para fabricar una celda electroquímica tal como una batería de litio.

5 En todavía otras realizaciones, la celda electroquímica puede ser lo que se denomina "batería de estado sólido" donde la celda contiene electrodos sólidos y un sistema de electrolito/separador sólido. A veces este sistema de electrolito/separador sólido se denomina electrolito sólido que niega la necesidad de un separador y/o membrana, pero eso es solo porque el electrolito sólido actúa efectivamente como el separador y/o membrana. En dichas realizaciones, los electrodos sólidos de la celda pueden ser el electrodo basado en poliuretano termoplástico descrito anteriormente, y el sistema de electrolito/separador sólido pueden ser las composiciones de separador basado en poliuretano termoplástico descritas anteriormente.

15 Se sabe que algunos materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de aquellos que se añaden inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos (de, por ejemplo, un detergente) puede migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados de este modo, incluyendo los productos formados al emplear la composición de la presente invención en su uso pretendido, pueden no ser susceptibles de una descripción fácil. No obstante, todas estas modificaciones y productos de reacción están incluidos dentro del alcance de la presente invención; la presente invención comprende la composición preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

20 Ejemplos

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que exponen realizaciones particularmente ventajosas.

25 A continuación, solo los ejemplos 9 y 10 (muestras 10 a 16) están de acuerdo con la invención. Los otros ejemplos y muestras no están de acuerdo con la invención pero son útiles para comprender la invención.

En la experimentación establecida a continuación, se aplican las siguientes conversiones:

30 1 mil = 25,4 μ m
1 psi = 6890 Pa
1 lbf = 4,5 N

Ejemplo 1

35 La siguiente tabla ilustra varias formulaciones de TPU que incluyen las muestras de la técnica anterior para fines de comparación. Todas las muestras se fabrican con 4,4'-metileno-bis-(fenil isocianato) (MDI) y se preparan usando el método convencional de procesamiento de polimerización por fusión de TPU. En este método, los polioles, los extensores de cadena (BDO o HQEE) y el catalizador, si es necesario, primero se mezclan y precalientan a 120 °C. El MDI se funde y se mezcla después con la mezcla de polioliol bajo agitación vigorosa durante varios minutos para polimerizar la mezcla. Los polímeros resultantes se moldean por compresión para formar membranas delgadas a 40 temperaturas por encima de los puntos de fusión de los TPU para pruebas adicionales.

Tabla 1 - Composiciones químicas para el ejemplo 1

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

Ejemplo 2

45 La tabla 2 a continuación resume los resultados para las muestras de TPU en el ejemplo 1. La dureza Shore A a los 5 segundos se evalúa de acuerdo con ASTM D-2240, y un número más alto indica un material más duro. Las membranas de TPU se secan en un horno de vacío a 80 °C durante 24 horas y después se sumergen en electrolito líquido durante 12 horas antes de ensamblarse entre el cátodo y el ánodo para pruebas de conductividad. 50 muestras de membrana circular se hincharon en ambas dimensiones cuando se sumergieron en electrolitos, y se midieron los cambios dimensionales y el cambio de peso.

Tabla 2 - Resultados de la prueba de muestras en el ejemplo 1

N.º de muestra	Dureza ¹	Conductividad de iones de Li (mS/cm) ²	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
2	89A	1,18	29	20

1 - La dureza se presenta en unidades de Shore A, según lo medido por ASTM D-2240.
2 - La conductividad de iones de Li está presente en mS/cm. Los valores en la tabla anterior son promedios de tres resultados de pruebas separadas. Los resultados se obtuvieron sumergiendo la membrana seca (secada en el horno de vacío a 80 °C durante 24 horas) para evaluarse en un electrolito líquido (1,2 M de LiPF₆ en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo) durante 12 horas, eliminando después la membrana, limpiando ambas superficies con papel de filtro para eliminar el exceso de electrolito líquido, colocando la membrana intercalada entre dos electrodos de acero inoxidable, y midiendo después mediante espectroscopia de impedancia electroquímica usando Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá). La frecuencia se ajustó de 0,1 MHz a 10 Hz con una amplitud de 10 mV.
3 - El hinchamiento se evalúa usando un electrolito líquido (1,2 M de LiPF₆ en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno:carbonato de etilmetilo). La dimensión de las muestras de película se midió antes y después de sumergir en el electrolito líquido durante 12 horas. El hinchamiento axial = (espesor después del remojo-espesor antes del remojo)/espesor antes del remojo x 100 %. El hinchamiento radial = (diámetro después del remojo-diámetro antes del remojo)/diámetro antes del remojo x 100 %.

Una conductividad mayor que 10⁻³ S/cm es muy deseada para los separadores de las baterías de iones de Li para garantizar una resistencia interna baja, una eficacia de carga-descarga alta, y en consecuencia, una 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 una conductividad significativamente mayor 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 otros, pero tienen una conductividad significativamente menor que las muestras 1 y 2. Estos ejemplos inventivos tienen un buen balance global de propiedades: (i) una conductividad de iones de litio promedio de al menos 1.00E-03 S/cm; (ii) un resultado de hinchamiento radial de no más de -40 %; y (iii) un resultado de hinchamiento axial de no más de -20 %.

Ejemplo 3

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

Tabla 3 - Composiciones químicas para el ejemplo 3

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

Ejemplo 4

Las muestras se extruyen en películas delgadas con un espesor de 1,0 mil (25,4 µm) o menos mediante un proceso de colada y fusión para su evaluación, incluyendo la propiedad térmica, propiedad mecánica, conductividad de iones de Li, contracción térmica, e hinchamiento cuando se exponen a sistemas electrolíticos comunes. Comparativo 6, Celgard® 3501 comercial, se evalúa también como referencia. Tabla 4 - 6 a continuación resumen los resultados de la prueba.

Tabla 4 - Resultados de la prueba de películas secas del ejemplo 3

N.º de muestra	Dureza ¹	Propiedades térmicas ²		Fuerza de punción ³ (lbf)	Propiedades de tracción ⁴		Contracción térmica ⁵	
		T _g (°C)	T _m (°C)		Tensión @ Rotura (psi)	Deformación @ 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
Comparativo 6*	-	-	-	5,5 (1,0 mil)	-	-	<5,0**	0**

1 - La dureza se presenta en unidades de Shore A, según lo medido por ASTM D-2240.
 2 - T_g y T_m se determinaron a partir de una curva de calorimetría de barrido diferencial.
 3 - La fuerza de punción se evaluó de acuerdo con FTMS 101C-Método 2065.
 4 - Las propiedades mecánicas se evaluaron de acuerdo con ASTM D882.
 5 - La contracción térmica se determinó midiendo las dimensiones iniciales de las películas de TPU y colocando después las muestras en un horno de secado al 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 x 100 %. Se midió tanto la dirección de la máquina como la dirección transversal.
 * Comparativo 6 es Celgard® 3501. **Datos de la ficha de datos técnicos de Celgard® 3501.

Tabla 5 - Resultados de la prueba de películas hinchadas con electrolito en el ejemplo 3.

N.º de muestra	Absorción de electrolito ¹ (%)	Hinchamiento ²		Propiedades de tracción ³	
		Radial (%)	Axial (%)	Tensión @ Rotura (psi)	Deformación @ Rotura (%)
3	226	38	17	-	-
4	203	40	7	-	-
5	206	44	15	1700	315

1 - La captación de electrolitos se mide pesando la muestra antes y después del remojo en electrolito (1,2 M de LiPF₆ en una muestra 30:70 de carbonato de etileno:carbonato de etilmetilo) durante 12 h y calculando mediante ecuación: captación de electrolitos (%) = (peso de la muestra después del remojo - peso de la muestra antes del remojo)/peso de la muestra antes del remojo x 100 %.
 2 - El hinchamiento se evalúa usando un electrolito líquido (1,2 M de LiPF₆ en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno:carbonato de etilmetilo). La dimensión de las muestras de película se midió por calibre antes y después de sumergir en el electrolito líquido durante 12 horas. El hinchamiento axial (%)= (espesor después del remojo-espesor antes del remojo)/espesor antes del remojo x 100 %. El hinchamiento radial (%)= (radio después del remojo-radio antes del remojo)/radio antes del remojo x 100 %.
 3 - Se evaluaron las propiedades mecánicas en muestras de película hinchada después de 12 horas de remojo en el electrolito (1,2 M de LiTFSI en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno:carbonato de etilmetilo) de acuerdo con ASTM D882.

5

Tabla 6 - Resultados de la prueba de conductividad del ejemplo 3.

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

1 - La conductividad de iones de Li está presente en mS/cm. Los valores en la tabla anterior son promedios de tres resultados de pruebas separadas. Los resultados se obtuvieron sumergiendo la membrana seca (secada a 80 °C en el horno de vacío durante 24 horas) para evaluarse en un electrolito líquido (1,2 M LiPF₆ en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo) durante 12 horas, eliminando después la membrana, limpiando ambas superficies con papel de filtro para eliminar el exceso de electrolito líquido, colocando la membrana intercalada entre dos electrodos de acero inoxidable, y midiendo después mediante espectroscopia de impedancia electroquímica usando Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá). La frecuencia se ajustó de 0,1 MHz a 10 Hz con una amplitud de 10 mV.

Ejemplo 5

10 Las pilas de botón (CR2016) están hechas de dos discos de electrodos circulares, el cátodo de LiFePO₄ y un ánodo de MCMB, y un separador, sea Celgard® 3501 o un separador de TPU en el medio. En el caso de Celgard® 3501, la

5 película porosa se usa directamente y para el separador de TPU, las películas se sumergen en electrolito durante 12 horas antes del ensamblaje. Todas las pilas de botón se ensamblan en una caja de guantes rellena de argón a un nivel de oxígeno inferior a 0,1 ppm y nivel de humedad inferior a 0,1 ppm. Los discos de electrodos se perforan desde los laminados de ánodo y cátodo. El disco de cátodo (1,4 mm) se coloca en el centro de funda del cátodo con el lado con LiFePO_4 hacia arriba en una pila de botón. Un separador (1,6 mm para Celgard® 3501 y 1,4 mm para muestras de TPU (después del remojo del diámetro puede ser tan largo como 1,9 mm) se coloca concéntrico en la parte superior del cátodo. Se cargan 6 gotas de electrolito en la superficie del Celgard® 3501, y en el caso del separador de TPU, se añaden 2 gotas de electrolito. El disco de ánodo se coloca en la parte superior del separador con el lado con MCMB hacia abajo. Un espaciador de acero inoxidable se coloca en la parte superior del ánodo y se sigue por un resorte de acero inoxidable (Belleville Washers). Después se cubre el montón por la funda del ánodo de la pila de botón y se ensambla con una máquina de engaste hidráulico (MTI Corporation) a 10 MPa. Se prepara el electrolito usando 1,2 M de LiTFSI en una mezcla de EC/EMC (30/70).

15 Se realizan las pruebas de carga y descarga constantes en Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá) para evaluar el ciclo de vida de la pila de botón. El voltaje de corte se establece de 2 V a 3,8 V con una tasa de ciclo de 1 C. Los resultados de la prueba se presentan en la tabla 7. La capacidad se mide en unidad de mAh por gramo de materiales activos (LiFePO_4 para el cátodo y MCMB para el ánodo).

Tabla 7 - Resultados de la prueba de ciclo de carga/descarga de la celda (Ciclo # = 750)

N.º de muestra	Capacidad inicial (mAh/g)	Capacidad después del ciclo (mAh/g)	Capacidad de retención después del ciclo (%)	Eficacia de carga/descarga después del ciclo (%)
4	124	95	77,2 %	94,3
Comparativo 6*	124	88	70,8%	93,9

* Comparativo 6 es Celgard® 3501.

20 La prueba muestra que la muestra inventiva 4 tiene mejor rendimiento de ciclo, capacidad específica más alta, mejor retención de capacidad, y mejor eficacia de carga/descarga que el material del Comparativo 6.

25 También se realiza la prueba de autodescarga de las celdas. Las celdas se cargan totalmente después del proceso de activación (0,1 °C durante 3 ciclos) y determinación de la capacidad a 1 °C, se guardan a temperatura ambiente durante un cierto período de tiempo y después se descargan a una tasa de 1 °C para determinar la retención de la capacidad, que se puede usar para caracterizar el rendimiento de autodescarga.

Tabla 8 - Retenciones de capacidad de las celdas mediante la prueba de autodescarga

N.º de muestra	1 semana (%)	2 semana (%)	3 semana (%)	4 semana (%)	5 semana (%)
4	99,1	98,4	97,8	97,2	96,6
Comparativo 6*	99,3	98,8	98,1	97,6	96,9

* Comparativo 6 es Celgard® 3501.

30 **Ejemplo 6**

35 La estabilidad electroquímica (en términos de ventana electroquímica) del electrolito se realiza mediante voltamperometría cíclica usando un sistema de tres electrodos con Pt como electrodo de trabajo y contraelectrodo y Li como electrodo de referencia. La tasa de barrido se mantiene constante a 50 mV/s. La solución de electrolito se prepara disolviendo LiPF_6 o LiTFSI en una mezcla de EC y EMC (30:70 en peso) con una concentración de 1,2 M.

Tabla 9 - Ventana electroquímica del sistema electrolítico del ejemplo 6

N.º de muestra	Sal	Separador	Ventana electroquímica
Comparativo 7	LiPF_6	-	5,9 V
Comparativo 8	LiPF_6	Comparativo	5,9 V
6	LiPF_6	Muestra 4	6,1V
Comparativo 9	LiTFSI	-	5,9 V
Comparativo 10	LiTFSI	Comparativo	5,8V
7	LiTFSI	Muestra 4	5,8V

* Comparativo 6 es Celgard® 3501.

40 **Ejemplo 7**

Como se enumera en la tabla 10, las mezclas de polipropileno (PP) y la muestra 4, junto con los compatibilizadores se combinan en una extrusora de husillo doble.

Tabla 10 - Formulaciones para ejemplo 7

N.º de muestra	Muestra 4 (%)	PP (%)	Compatibilizador (%)
8	45,0	50,0	5,0
9	67,5	25,0	7,5

Ejemplo 8

- 5 Las muestras se extruyen en película delgada con un espesor de 1 -2 mil mediante un proceso de colada y fusión para su conductividad de iones de Li, fuerza mecánica y las pruebas de contracción térmica.

Tabla 11 - Resultados de la prueba para el ejemplo 7

N.º de muestra	Propiedades de tracción en película seca ¹		Contracción térmica en película seca ²	
	Tensión @ Rotura (psi)	Deformación @ Rotura (%)	Dirección de la máquina (%)	Dirección transversal (%)
8	6290	696	0,7	0
9	5120	659	0,7	0

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

2 - La contracción térmica se determinó midiendo las dimensiones iniciales de las películas de TPU y colocando después las muestras en un horno de secado al 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 x 100 %. Se midió tanto la dirección de la máquina como la dirección transversal.

10

Tabla 12 - Resultados de la prueba para el ejemplo 7

N.º de muestra	Conductividad de iones de Li ¹ (mS/cm)
8	0,40
9	0,92

1 - La conductividad de iones de Li está presente en mS/cm. Los valores en la tabla anterior son promedios de tres resultados de pruebas separadas. Los resultados se obtuvieron sumergiendo la membrana seca (secada a 80 °C en el horno de vacío durante 24 horas) para evaluarse en un electrolito líquido (1,2 M LiPF₆ en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo) durante 12 horas, eliminando después la membrana, limpiando la superficie con papel de filtro para eliminar el exceso de electrolito líquido, colocando la membrana intercalada entre dos electrodos de acero inoxidable, y midiendo después mediante espectroscopia de impedancia electroquímica usando Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá). La frecuencia se ajustó de 0,1 MHz a 10 Hz con una amplitud de 10 mV.

Ejemplo 9

- 15 Como se enumera en la tabla 13, las aleaciones de la muestra 4 y nanocargas están compuestos por una extrusora de husillo doble.

Tabla 13 - Formulaciones del ejemplo 9

N.º de muestra	Muestra 4 (%)	Nanorrelleno (%)	
		Nanosílice	Nanoalúmina
10	99	1	
11	95	5	
12	90	10	
13	99		1
14	95		5
15	90		10
16	85		15

Ejemplo 10

20

La conductividad de iones de Li del ejemplo 9 se evalúa y enumera en la tabla 14. Con el aumento de contenido de nanorrelleno, la conductividad de iones de Li de las aleaciones aumentó significativamente.

Tabla 14 - Resultados de la prueba del ejemplo 9

N.º de muestra	Conductividad de iones de Li ¹ (mS/cm)
10	1,90
11	1,92
12	6,33
13	2,14
14	3,04
15	3,59
16	4,85

1 - La conductividad de iones de Li está presente en mS/cm. Los valores en la tabla anterior son promedios de tres resultados de pruebas separadas. Los resultados se obtuvieron sumergiendo la membrana seca (secada a 80 °C en el horno de vacío durante 24 horas) para evaluarse en un electrolito líquido (1,2 M LiPF₆ en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo) durante 12 horas, eliminando después la membrana, limpiando la superficie con papel de filtro para eliminar el exceso de electrolito líquido, colocando la membrana intercalada entre dos electrodos de acero inoxidable, y midiendo después mediante espectroscopia de impedancia electroquímica usando Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá). La frecuencia se ajustó de 0,1 MHz a 10 Hz con una amplitud de 10 mV.

Ejemplo 11

- 5 Se preparan ejemplos todavía adicionales para demostrar la idoneidad de las composiciones de TPU de la invención para aplicaciones de celdas electroquímicas, incluyendo baterías de iones de Li. Las siguientes composiciones de TPU se preparan y evalúan para medir su dureza, su conductividad de iones de Li y sus propiedades de hinchamiento. Las formulaciones y resultados de estas muestras adicionales se resumen en la tabla a continuación.

10

Tabla 15 - Composiciones químicas para el ejemplo 11

N.º de muestra	Poliol	Extensor de cadena
17	3000 MW de poli(adipato de dietilenglicol)	BDO
18	3000 MW de poli(adipato de dietilenglicol)	CHDM
19	2000 MW de adipato de polineopentilo	BDO
20	2000 MW de poli(adipato de etilenglicol)	BDO
21	1000 MW de poli(adipato de etilenglicol/dietilenglicol)	BDO
22	1000 MW de poli(adipato de etilenglicol/dietilenglicol)	CHDM

Las muestras se extruyen en películas delgadas con un espesor de 1,0 mil (25,4 µm) o menos mediante un proceso de colada y fusión para su evaluación, incluyendo las propiedades mecánicas, conductividad de iones de Li e hinchamiento cuando se exponen a sistemas electrolíticos comunes.

15

Tabla 16 - Resultados para el ejemplo 11

N.º de muestra	Dureza ¹	Conductividad de iones de Li ² (mS/cm)	Hinchamiento ³	
			Radial (%)	Radial (%)
17	87A	1,24	19	9
18	84A	Disuelto ⁴	-	-
19	87A	0,78	34	18
20	88A	1,06	48	23
21	91A	1,39	54	25
22	84A	Disuelto ⁴	-	-

ES 2 703 526 T3

N.º de muestra	Dureza ¹	Conductividad de iones de Li ² (mS/cm)	Hinchamiento ³	
			Radial (%)	Radial (%)
<p>1 - La dureza se presenta en unidades de Shore A, según lo medido por ASTM D-2240.</p> <p>2 - La conductividad de iones de Li está presente en mS/cm. Los valores en la tabla anterior son promedios de tres resultados de pruebas separadas. Los resultados se obtuvieron sumergiendo la membrana seca (secada a 80 °C en el horno de vacío durante 24 horas) para evaluarse en un electrolito líquido (1,2 M LiPF₆ en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno: carbonato de etil metilo) durante 12 horas, eliminando después la membrana, limpiando ambas superficies con papel de filtro para eliminar el exceso de electrolito líquido, colocando la membrana intercalada entre dos electrodos de acero inoxidable, y midiendo después mediante espectroscopia de impedancia electroquímica usando Solartron 1470E Multistat (London Scientific, Canadá). La frecuencia se ajustó de 0,1 MHz a 10 Hz con una amplitud de 10 mV.</p> <p>3 - El hinchamiento se evalúa usando un electrolito líquido (1,2 M de LiPF₆ en una mezcla 30:70 de carbonato de etileno:carbonato de etilmetilo). La dimensión de las muestras de película se midió por calibre antes y después de sumergir en el electrolito líquido durante 12 horas. El hinchamiento axial (%)= (espesor después del remojo-espesor antes del remojo)/espesor antes del remojo x 100 %. El hinchamiento radial (%)= (radio después del remojo-radio antes del remojo)/radio antes del remojo x 100 %.</p> <p>4 - Las muestras 18 y 22 se disolvieron en el sistema electrolítico y por lo tanto ninguna medición de hinchamiento podía completarse.</p>				

Los resultados muestran que las composiciones de TPU, específicamente las muestras 17, 19, 20, y 21, son muy adecuadas para su uso en aplicaciones de celdas electroquímicas, incluyendo baterías de iones de Li, y la muestra 17 es muy adecuada, teniendo muy buena combinación de propiedades físicas, la compatibilidad de electrolitos y la compatibilidad en comparación con otras composiciones de TPU.

Salvo que se indique lo contrario, todos los valores en porcentaje, valores en ppm y valores de partes se basan en peso. Salvo que se indique lo contrario, cada producto químico o composición a la que se hace referencia en el presente documento debería interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados, y otros materiales de este tipo que normalmente se entiende que están 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 presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Debe entenderse que los límites superior e inferior de la cantidad, intervalo, y proporción establecidos en el presente documento se pueden combinar independientemente. De manera similar, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con intervalos o cantidades de cualquiera de los otros elementos. Tal como se utiliza 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 considerada, mientras que la expresión "esencialmente libre de" permite la exclusión de sustancias al menos hasta un nivel que no afecta materialmente a las características básicas y nuevas de la composición considerada.

REIVINDICACIONES

1. Una membrana que comprende

5 (a) una composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) hecha reaccionando (i) al menos un intermedio de poli(éster de dialquileno) polioliol con (ii) al menos un diisocianato y (iii) al menos un extensor de cadena;

10 en donde (i), el intermedio de poliéster polioliol, comprende un intermedio derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo, y en donde la composición de poliuretano termoplástico comprende además una carga seleccionada del grupo que consiste en nanocargas y nanofibras.

15 2. La membrana de la reivindicación 1 en donde el componente (iii) el extensor de cadena comprende hidroquinona bis (beta-hidroxietil) éter.

3. La membrana de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en la que el ácido dicarboxílico contiene de 4 a 15 átomos de carbono y el dialquilenglicol contiene de 2 a 8 átomos de carbono alifáticos.

20 4. La membrana de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la que (ii), el diisocianato, comprende: 4,4'-metilbis-(fenilisocianato); diisocianato de hexametileno; 3,3'-dimetilbifenil-4,4'-diisocianato; diisocianato de m-xilileno; fenileno-1,4-diisocianato; naftaleno-1,5-diisocianato; difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato; diisocianato de tolueno; diisocianato de isoforona; diisocianato de 1,4-ciclohexilo; decano-1,10-diisocianato; dicitclohexil- metano-4,4'-diisocianato; o combinaciones de los mismos; y
25 en donde (iii), el extensor de cadena, comprende: hidroquinona bis (beta-hidroxietil) éter; etilenglicol; dietilenglicol; propilenglicol; dipropilenglicol; 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,3-butanodiol; 1,5-pentanodiol; neopentilglicol; o combinaciones de los mismos.

30 5. La membrana de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que: (i), el intermedio de poliéster polioliol, comprende poli(adipato de dietilenglicol); (ii), el diisocianato, comprende 4,4'-metilbis-(fenilisocianato); y (iii), el extensor de cadena, comprende butanodiol, benceno glicol, o combinaciones de los mismos.

6. La membrana de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende además una cantidad eficaz de una sal que contiene litio.

35 7. La membrana de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende además un disolvente orgánico.

8. La membrana de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en la que dicha membrana tiene una conductividad de Li^+ de $>1.0 \times 10^{-5}$ S/cm, según se mide con un sistema analítico Solartron a la temperatura de 20 a 30 °C.

40 9. La membrana de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en la que (a), el componente de poliéster polioliol, está sustancialmente libre de poliéster polioles.

45 10. La membrana de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende además al menos un polímero de base, o que comprende además al menos un polímero de base en el que el polímero de base comprende: una poliolefina; una resina estirénica; un poliuretano termoplástico, una poliamida; un polímero acrílico; un cloruro de polivinilo; un fluoruro de polivinilideno; un óxido de polietileno; un copolímero 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.

50 11. La membrana de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende además al menos un aditivo adicional, que comprende un plastificante, un lubricante, un antioxidante, un estabilizador térmico, un estabilizador hidrolítico, un eliminador de ácido, una carga mineral y/o inerte, o cualquier combinación de los mismos.

55 12. Una celda electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, y

(I)

(A) una membrana separadora según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde dicha membrana está dispuesta entre dichos electrodos positivo y negativo; y

60 (B) una especie electrolítica activa electroquímicamente.

65 13. La celda electroquímica de la reivindicación 12, en donde dicha especie electrolítica es un electrolito líquido que comprende una sal de metal alcalino, en donde dicho electrolito se disuelve en un disolvente orgánico aprótico, preferentemente, en donde dicha sal de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en materiales que tienen la fórmula M^+X^- ;
en donde M^+ es un ion de metal alcalino tal como Li^+ , Na^+ , K^+ o combinaciones de los mismos; y

en donde X^- es un ion tal que Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CH_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $B(C_2O_4)_2^-$, o combinaciones de los mismos; y

5 en 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, sulfóxido de dimetilo, acetonitrilo, dimetiloxetano, dietoxietano, tetrahidrofurano y combinaciones de los mismos.

14. La celda electroquímica de la reivindicación 12 o 13 que tiene al menos una de las siguientes características:

- 10 (i) una vida útil de ciclos de carga/descarga de >500 ciclos;
 (ii) una eficacia de carga/descarga de >90 % después de 500 ciclos;
 (iii) una ventana de operación de -10 °C a 70 °C.

15. La celda electroquímica de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 en donde la celda electroquímica comprende además:

- 15 (II) un sistema electrolítico de gel polimérico dispuesto entre dichos electrodos positivo y negativo, en donde el electrolito polimérico comprende (A) dicha composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno), (B) una sal de metal alcalino, y (C) un disolvente orgánico aprótico.

- 20 16. La celda electroquímica de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15 en donde los electrodos positivo y negativo comprenden una composición de (a) la composición de poliuretano termoplástico de poli(éster de dialquileno) como se define en cualquiera de las realizaciones 1 a 12, y (b) un polvo de cátodo o de ánodo.