

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 999 659**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02	(2006.01) H01M 50/451	(2011.01)
C08F 220/18	(2006.01) C08F 218/08	(2006.01)
H01M 50/446	(2011.01) C08K 3/22	(2006.01)
H01M 50/449	(2011.01) H01M 10/0525	(2010.01)
C08F 8/40	(2006.01)	
C09D 127/16	(2006.01)	
C09D 131/04	(2006.01)	
H01M 10/052	(2010.01)	
H01M 50/409	(2011.01)	
H01M 50/414	(2011.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2021** **PCT/KR2021/015237**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2022** **WO22092814**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2021** **E 21886808 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024** **EP 4209522**

54 Título: **Polímero que contiene grupo retardante de la llama, separador de batería de electrolito no acuoso que comprende el mismo, y batería de electrolito no acuoso**

30 Prioridad:

29.10.2020 KR 20200142299

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2025

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

KWON, KYUNG AN y
LEE, KYU SEONG

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 2 999 659 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

Polímero que contiene grupo retardante de la llama, separador de batería de electrolito no acuoso que comprende el mismo, y batería de electrolito no acuoso

[Campo técnico]

La presente divulgación se refiere a un polímero que contiene grupo retardante de la llama, un separador que comprende el mismo, y una batería de electrolito no acuoso que comprende el separador.

[Antecedentes de la técnica]

Recientemente, está recibiendo la atención como fuente de alimentación para un terminal móvil tal como el de un ordenador portátil o un teléfono celular o como fuente de alimentación para un vehículo híbrido o un vehículo eléctrico, una batería de electrolito no acuoso con alta tensión y alta densidad de energía, en particular una batería secundaria de iones de litio. La batería de electrolito no acuoso tipificada por una batería secundaria de iones de litio tiene alta capacidad y alta densidad de energía de modo que fluye una gran corriente eléctrica en el momento del cortocircuito interno o cortocircuito externo de la batería. Por tanto, existe el problema de que se genera calor en la batería debido al calor de Joule provocado por el cortocircuito, la batería se hincha debido a la generación de gas acompañada de descomposición de una disolución de electrolito, y se deterioran las propiedades de la batería.

Según una batería secundaria de iones de litio actual, para resolver dicho problema, se interpone un separador que comprende un sustrato poroso que tiene poros finos, tal como una película de polipropileno o polietileno, entre un electrodo positivo y un electrodo negativo. Cuando aumenta la temperatura debido al calor generado por el cortocircuito, el separador que comprende el sustrato poroso se funde para bloquear los poros. Como resultado, se inhibe el movimiento de iones de modo que no fluya la corriente y se suprime la fuga de la batería.

Debido al uso más amplio de una batería secundaria de iones de litio, actualmente se requiere una batería que tenga una mayor resistencia al calor, en particular una resistencia al calor mejorada en el momento del cortocircuito interno. Particularmente, cuando se produce el cortocircuito interno, se cree que la temperatura aumenta hasta 600 °C o más en la región de cortocircuito debido a la generación local de calor. Así, en un separador convencional que comprende un sustrato poroso que tiene poros finos tal como una película de poliolefina, el separador se contrae o se funde por el calor generado por el cortocircuito en la región de cortocircuito de modo que la batería está expuesta a peligros de vaporización, ignición y explosión.

Como tecnología para impedir el cortocircuito provocado por la contracción térmica o fusión térmica de un separador y mejorar la fiabilidad de una batería, se sugiere un separador multicapa que comprende una capa porosa resistente al calor sobre una o ambas superficies (es decir, superficies frontal y posterior) de un sustrato poroso que tiene poros finos tal como una película de polietileno.

En un separador de este tipo, la capa porosa resistente al calor usa un material inorgánico y un polímero que contiene un grupo cianoetilo, o un grupo retardante de la llama como agente dispersante para dispersar de manera uniforme el material inorgánico. Sin embargo, puede garantizarse una estabilidad suficiente del separador de la batería cuando el dispersante mantiene la dispersabilidad a un nivel apropiado. Cuando la dispersabilidad es deficiente, es difícil garantizar una estabilidad térmica suficiente del separador porque la sustancia inorgánica no está dispersada de manera uniforme. El documento WO2019163839A1 divulga un material laminado retardante de la llama para una celda de batería que comprende un copolímero de EVA, una carga y polifosfato de amonio como retardante de la llama entre otros componentes.

Por tanto, existe la necesidad de investigación sobre un separador que tenga una excelente fuerza adhesiva y dispersabilidad, y una excelente seguridad en caso de accidente, tal como vaporización, ignición o explosión.

[Descripción detallada de la invención]

[Problema técnico]

Es un objeto de la presente divulgación proporcionar un separador de una batería de electrolito no acuoso, siendo el separador capaz de adherirse fuertemente a una carga inorgánica tras formar una capa porosa resistente al calor del separador, así como que sea excelente en cuanto a retardo de la llama y, por tanto, excelente en cuanto a seguridad en caso de accidente tal como vaporización, ignición o explosión, mientras que mejora adicionalmente la resistencia al calor del separador dispersando eficazmente la carga inorgánica, y una batería de electrolito no acuoso.

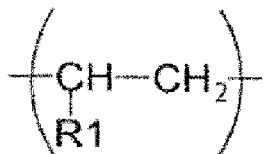
[Solución técnica]

En el presente documento, se proporciona un polímero que contiene grupo retardante de la llama que comprende: una primera unidad de repetición representada por la siguiente fórmula química 1, una segunda unidad de repetición

representada por la siguiente fórmula química 2, y una tercera unidad de repetición representada por la siguiente fórmula química 3:

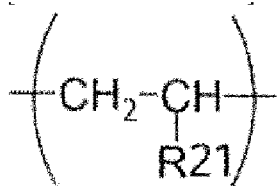
[Fórmula química 1]

5



en la fórmula química 1, R₁ es hidrógeno o un alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,

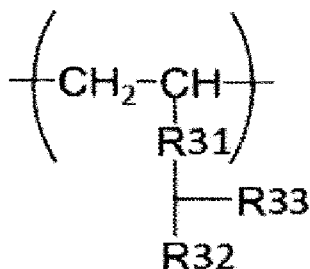
10 [Fórmula química 2]



En la fórmula química 2, R₂₁ es un grupo acetato (CH₃COO-),

15

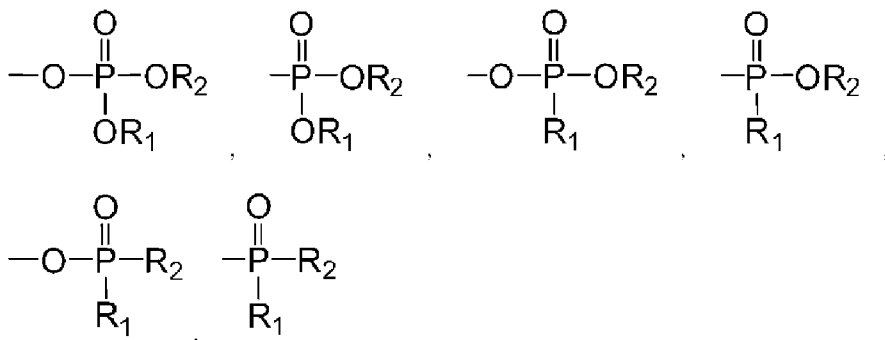
[Fórmula química 3]



20 En la fórmula química 3, R₃₁ es -(C=O)O-, R₃₂ es un grupo retardante de la llama a base de fósforo, y R₃₃ es un grupo electroceptor.

Según una realización de la presente divulgación, el R₃₂ puede incluir al menos un grupo retardante de la llama seleccionado del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas:

25



30 en las que, R₁ y R₂ son cada uno independientemente hidrógeno, un catión metálico monovalente, un ion amonio, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo fenilo, o un grupo alquilarilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono.

35 Y, el R₃₃ puede ser -CN, -NO₂-CO-R₃₄, -CON-R₃₄, o -COO-R₃₄, en las que R₃₄ es hidrógeno, o un alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

En este momento, puede preferirse más que R_1 y R_2 sean cada uno independientemente hidrógeno, un ion amonio, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo fenilo.

En el polímero que contiene grupo retardante de la llama, la razón del número de repetición de la primera unidad de repetición con respecto al número de repetición total de la primera a la tercera unidades de repetición, es decir, la razón de las unidades de repetición derivadas de un monómero a base de alqueno puede ser de 0,1 a 0,5, el valor de límite inferior de la misma puede ser de 0,1 o más, o de 0,15 o más, y el valor de límite superior de la misma puede ser de 0,5 o menos, o de 0,45 o menos.

En el polímero que contiene grupo retardante de la llama, la razón del número de repetición de la segunda unidad de repetición con respecto al número de repetición total de la primera a la tercera unidades de repetición, es decir, la razón de las unidades de repetición derivadas de un monómero a base de acetato de vinilo puede ser de 0,3 a 0,8, el valor de límite inferior de la misma puede ser de 0,3 o más, o de 0,4 o más, o de 0,45 o más, y el valor de límite superior de la misma puede ser de 0,8 o menos, o de 0,75 o menos.

En el polímero que contiene grupo retardante de la llama, la razón del número de repetición de la tercera unidad de repetición con respecto al número de repetición total de la primera a la tercera unidades de repetición, es decir, la razón de las unidades de repetición en las que se introducen los grupos retardantes de la llama puede ser de 0,01 a 0,3, el valor de límite inferior de la misma puede ser de 0,01 o más, o de más de 0,02, o de 0,03 o más, o de 0,04 o más, y el valor de límite superior de la misma puede ser de 0,3 o menos, o de menos de 0,3, o de 0,25 o menos.

Según otra realización de la presente divulgación, el valor de peso molecular promedio en peso del polímero que contiene grupo retardante de la llama puede ser de 100.000 a 500.000 g/mol, el límite inferior del mismo puede ser de 100.000 g/mol o más, o de 150.000 g/mol o más, y el límite superior del mismo puede ser de 500.000 g/mol o menos, o de 400.000 g/mol o menos, o de 350.000 g/mol o menos.

Según otra realización de la presente divulgación, se proporciona una composición de dispersante para un separador de una batería de electrolito no acuoso, que comprende el polímero que contiene grupo retardante de la llama.

La composición de dispersante para un separador de una batería de electrolito no acuoso puede incluir además una carga inorgánica.

En este momento, la carga inorgánica puede comprender uno o más seleccionados del grupo que consiste en óxidos inorgánicos, nitruros inorgánicos, partículas finas de cristal iónico poco solubles, cristales unidos de manera covalente, arcilla, materiales derivados de recursos minerales, fosfato de litio y titanio, y una combinación de los mismos.

Mientras tanto, según otra realización de la presente divulgación, se proporciona un separador de una batería de electrolito no acuoso, comprendiendo el separador: un sustrato poroso y una capa porosa resistente al calor formada sobre una superficie del sustrato poroso, en el que la capa porosa resistente al calor comprende la composición de dispersante para un separador de una batería de electrolito no acuoso según la reivindicación 8.

En este momento, el sustrato poroso puede comprender una o más resinas seleccionadas del grupo que consiste en una resina de poliolefina, una resina de poliéster, una resina de poliacetal, una resina de poliamida, una resina de policarbonato, una resina de poliimida, una resina de polieteretercetona, una resina de polietersulfona, y una combinación de las mismas.

Mientras tanto, según aún otra realización de la presente divulgación, se proporciona una batería de electrolito no acuoso que comprende: un electrodo positivo, un electrodo negativo, el separador de una batería de electrolito no acuoso, y una disolución de electrolito.

Los términos "primero", "segundo", etc. se usan para explicar diversos elementos, y estos términos sólo se usan para distinguir un elemento constitutivo de los otros elementos constitutivos.

Los términos técnicos usados en el presente documento tienen el propósito de describir realizaciones a modo de ejemplo únicamente y no pretenden limitar el alcance de la invención. Las formas en singular "un(o)", "una" y "el/la" pretenden incluir formas en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Debe entenderse que los términos "comprenden", "incluyen", "tienen", etc. se usan en el presente documento para especificar la presencia de características, números enteros, etapas, componentes o combinaciones de los mismos establecidos, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números enteros, etapas, componentes, o combinaciones de los mismos.

Además, tal como se usa en el presente documento, en caso de que se mencione que una capa o un elemento se forma "sobre" capas o elementos, significa que la capa o el elemento se forma directamente sobre las capas o los

elementos, o significa que pueden formarse adicionalmente otras capas o elementos entre las capas, sobre un sujeto, o sobre un sustrato.

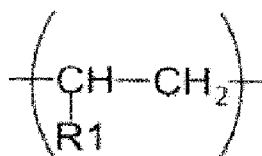
5 Aunque la presente divulgación puede tener diversas formas y pueden realizarse diversas modificaciones a la misma, se ejemplificarán y explicarán con detalle ejemplos específicos. Sin embargo, no pretende limitarse la presente divulgación a las formas divulgadas.

10 Ahora, se describirán con más detalle un polímero, una composición, un separador de una batería de electrolito no acuoso que comprende los mismos y una batería de electrolito no acuoso según realizaciones específicas de la presente divulgación.

Polímero

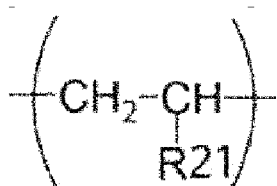
15 Según una realización de la presente divulgación, se proporciona un polímero que contiene grupo retardante de la llama que comprende: una primera unidad de repetición representada por la siguiente fórmula química 1, una segunda unidad de repetición representada por la siguiente fórmula química 2, y una tercera unidad de repetición representada por la siguiente fórmula química 3:

20 [Fórmula química 1]



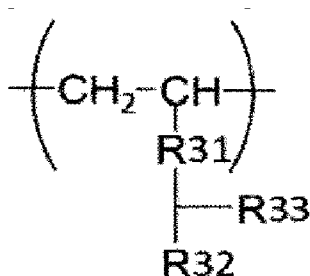
en la fórmula química 1, R₁ es hidrógeno o un alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,

25 [Fórmula química 2]



30 en la fórmula química 2, R₂₁ es un grupo acetato (CH₃COO-),

[Fórmula química 3]



35 en la fórmula química 3, R₃₁ es -(C=O)O-, R₃₂ es un grupo retardante de la llama a base de fósforo, y R₃₃ es un grupo electroceptor.

40 El grupo retardante de la llama a base de fósforo se refiere a un grupo funcional que contiene átomo de fósforo contenido en un compuesto usado como retardante de la llama a base de fósforo para conferir retardo de la llama y, más específicamente, se refiere a un grupo fosfato, un grupo fosfonato, un grupo fosfinato, un grupo óxido de fosfina, o un grupo fosfaceno.

45 Los presentes inventores han confirmado mediante experimentos que, en un polímero que contiene grupo retardante de la llama usado como dispersante de una carga inorgánica en una capa porosa resistente al calor de un separador de una batería de electrolito no acuoso, cuando se introduce un grupo retardante de la llama en la cadena lateral del polímero y se controla además la razón de unidades de repetición respectivas que constituyen el polímero, es decir,

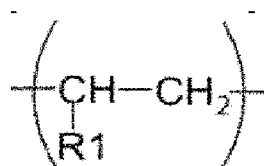
se controla un grado de introducción de grupos a base de etileno, a base de acetato de vinilo, y retardantes de la llama, puede potenciarse la adhesión de la carga inorgánica y también puede aumentarse la dispersabilidad de la carga inorgánica, y como resultado, puede mejorarse la resistencia al calor del separador y, al mismo tiempo, puede conferirse retardo de la llama al separador, completando de este modo la presente divulgación.

Se conoce bien que en un separador de una batería de electrolito no acuoso, un polímero que contiene grupo cianoetilo o un polímero que contiene grupo retardante de la llama actúa como aglutinante para adherir firmemente la carga inorgánica. Sin embargo, no se conoce con detalle un método para conferir propiedades tales como retardo de la llama introduciendo un grupo funcional en la cadena lateral de tal polímero.

El polímero que contiene grupo retardante de la llama según un aspecto de la presente divulgación actúa como aglutinante para adherir firmemente la carga inorgánica tras formar una capa porosa resistente al calor de un separador, y también desempeña un papel como dispersante capaz de dispersar eficazmente la carga inorgánica, y también se proporciona un retardo de la llama adicional. Por tanto, es posible realizar un separador que tiene una adhesión, resistencia al calor, y retardo de la llama notablemente mejorados, en comparación con la técnica anterior.

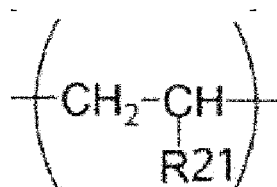
Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un polímero que contiene grupo retardante de la llama que comprende: una primera unidad de repetición representada por la siguiente fórmula química 1, una segunda unidad de repetición representada por la siguiente fórmula química 2, y una tercera unidad de repetición representada por la siguiente fórmula química 3:

[Fórmula química 1]



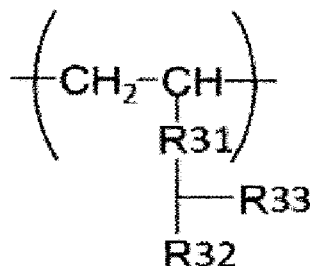
en la fórmula química 1, R₁ es hidrógeno o un alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,

[Fórmula química 2]



En la fórmula química 2, R₂₁ es un grupo acetato (CH₃COO-),

[Fórmula química 3]



En la fórmula química 3, R₃₁ es -(C=O)O-, R₃₂ es un grupo retardante de la llama a base de fósforo, y R₃₃ es un grupo electroaceptor.

En tal polímero que contiene grupo retardante de la llama, puede considerarse que la unidad de repetición representada por la fórmula química 1 es una unidad de repetición derivada de alfa-olefinas tales como etileno, propileno, buteno, es decir, un monómero a base de alqueno, y estos monómeros pueden estar representados específicamente por la siguiente fórmula química 1-1.

[Fórmula química 1-1]



5 en la fórmula química 1-1, R₁ es tal como se define en la fórmula química 1 anterior.

Además, puede considerarse que la unidad de repetición representada por la fórmula química 2 es ii) una unidad de repetición derivada de un monómero a base de acetato de vinilo, y tal monómero puede estar representado específicamente por la siguiente fórmula química 2-1.

10 [Fórmula química 2-1]

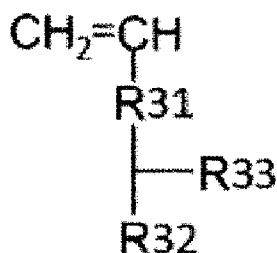


15 en la fórmula química 2-1, R₂₁ es tal como se define en la fórmula química 2 anterior.

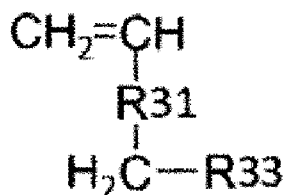
Un copolímero en el que se introduce una unidad de repetición a base de acetato de vinilo o alcohol vinílico en una unidad de repetición de etileno, o un copolímero en el que se introduce adicionalmente un grupo cianoetilo en el mismo, se usa comúnmente para unir y dispersar un componente de sustrato y una carga inorgánica en un
20 separador de una batería de electrolito no acuoso. En particular, el grupo carbonilo del acetato de vinilo puede mejorar la dispersabilidad de la carga inorgánica mediante la interacción con la carga inorgánica.

Además, puede considerarse que la unidad de repetición representada por la fórmula química 3 es iii) una unidad de repetición derivada de un monómero a base de acetato de vinilo en el que se introduce un grupo retardante de la
25 llama, y tal monómero puede estar representado específicamente por la siguiente fórmula química 3-1 o 3-2.

[Fórmula química 3-1]



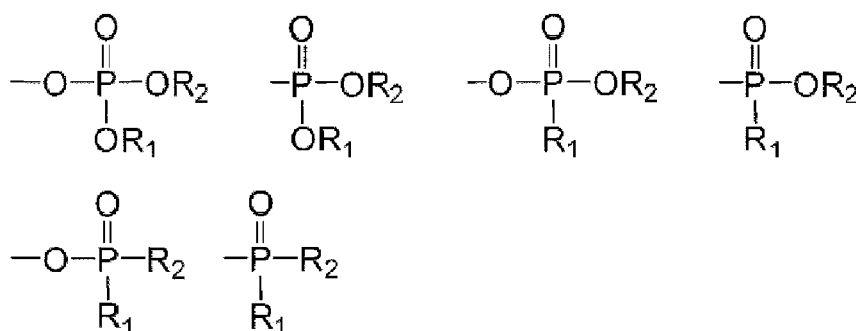
30 [Fórmula química 3-2]



35 en las fórmulas químicas 3-1 y 3-2, R₃₁, R₃₂, y R₃₃ son tal como se definen en la fórmula química 3 anterior. Además, el grupo retardante de la llama representado por R₃₂ puede estar en la forma de introducirse desde el principio en el monómero usado para la polimerización, tal como se muestra en la fórmula química 3-1, y también puede introducirse en el carbono adyacente al CN mediante una reacción de adición después de que la polimerización avance usando el monómero de fórmula química 3-2.

40 El grupo retardante de la llama puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en un grupo fosfato, un grupo fosfonato, un grupo fosfinato, un grupo óxido de fosfina, y un grupo fosfaceno.

45 Según una realización de la presente divulgación, el R₃₂ puede incluir uno o más grupos retardantes de la llama seleccionados del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas.



5 en las que, R₁ y R₂ son cada uno independientemente hidrógeno, un catión metálico monovalente, un ion amonio, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo fenilo, o un grupo alquilarilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono.

10 En este momento, puede preferirse más que R₁ y R₂ sean cada uno independientemente hidrógeno, un ion amonio, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo fenilo.

Además, uno o más grupos retardantes de la llama seleccionados del grupo que consiste en las fórmulas químicas descritas anteriormente pueden enlazarse a la unidad de repetición de la fórmula química 3 mediante un alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo alquilileno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, en los que uno o más grupos retardantes de la llama pueden introducirse en una unidad de repetición.

Tal grupo retardante de la llama a base de fósforo puede reducir la posibilidad de un incendio debido a un defecto eléctrico durante la carga y descarga de la batería secundaria.

20 Específicamente, tal grupo retardante de la llama a base de fósforo puede fomentar la formación de un residuo carbonoso mediante un mecanismo tal como una reacción de transesterificación, una reacción de deshidratación, una reacción de deshidrogenación, y una reacción de carbonización en caso de incendio. Este residuo carbonoso puede bloquear físicamente la transferencia de calor y el acceso al oxígeno debido a un incendio, impidiendo de ese modo que haya un incendio.

25 Además, el grupo retardante de la llama a base de fósforo forma un radical de ácido fosfórico mediante descomposición térmica, y tal radical de ácido fosfórico puede capturar sustancias tales como radicales hidroxilo o hidrógeno y bloquea eficazmente la propagación de una reacción de oxidación o una reacción de combustión, impidiendo de ese modo que crezca un incendio.

30 Desde este punto de vista, en el polímero que contiene grupo retardante de la llama, la razón del número de repetición de la primera unidad de repetición con respecto al número de repetición total de unidades de repetición de la primera a la tercera unidades de repetición, es decir, la razón de las unidades de repetición derivadas de un monómero a base de alqueno puede ser de 0,1 a 0,5, el valor de límite inferior de la misma puede ser de 0,1 o más, o de 0,15 o más, y el valor de límite superior de la misma puede ser de 0,5 o menos, o de 0,45 o menos.

40 Cuando la razón del número de repetición de la primera unidad de repetición, es decir, la razón de unidades de repetición derivadas de un monómero a base de alqueno es demasiado baja, la adhesión entre el separador y el material poroso inorgánico es débil, lo que puede provocar problemas tales como contracción térmica del separador.

45 Además, en el polímero que contiene grupo retardante de la llama, la razón del número de repetición de la segunda unidad de repetición con respecto al número de repetición total de unidades de repetición de la primera a la tercera unidades de repetición, es decir, la razón de las unidades de repetición derivadas de un monómero a base de acetato de vinilo puede ser de 0,3 a 0,8, el valor de límite inferior de la misma puede ser de 0,3 o más, o de 0,4 o más, o de 0,45 o más, y el valor de límite superior de la misma puede ser de 0,8 o menos, o de 0,75 o menos.

50 Cuando la razón del número de repetición de la segunda unidad de repetición, es decir, la razón de unidades de repetición derivadas de un monómero a base de acetato de vinilo es demasiado baja, la dispersión del material poroso inorgánico adherido al separador no se realiza bien, lo que puede provocar el problema de la dilatación térmica en el punto local del separador.

55 Además, en el polímero que contiene grupo retardante de la llama, la razón del número de repetición de la tercera unidad de repetición con respecto al número de repetición total de unidades de repetición de la primera a la tercera unidades de repetición, es decir, la razón de las unidades de repetición en las que se introduce el grupo retardante de la llama puede ser de 0,01 a 0,3, y el valor de límite inferior de la misma puede ser de 0,01 o más, o de más de 0,02, o de 0,03 o más, o de 0,04 o más, y el valor de límite superior de la misma puede ser de 0,3 o menos, o de menos de 0,3, o de 0,25 o menos.

Cuando la razón del número de repetición de la tercera unidad de repetición, es decir, la razón de unidades de repetición en las que se introduce el grupo retardante de la llama es demasiado baja, puede haber un problema de que aumente la tasa de incendios cuando se produce un fenómeno tal como la contracción térmica del separador.

Tal polímero que contiene grupo retardante de la llama puede prepararse mediante copolimerización de i) alfa-olefinas tales como etileno, propileno, buteno, es decir, monómeros a base de alqueno, ii) un monómero a base de acetato de vinilo, y iii) monómeros a base de acetato de vinilo en los que se introducen grupos retardantes de la llama.

En el caso de iii) un monómero a base de acetato de vinilo en el que se introduce un grupo retardante de la llama, puede realizarse la polimerización usando un monómero que tiene un grupo retardante de la llama introducido en la ramificación lateral desde el inicio, o puede realizarse la polimerización usando un monómero a base de acetato de vinilo en el que no se introduce un grupo retardante de la llama, y entonces también puede introducirse un grupo retardante de la llama en el mismo a través de una reacción de adición independiente.

Sin embargo, desde el punto de vista de la estabilidad de la reacción de polimerización, después de realizar la polimerización usando un monómero a base de acetato de vinilo en el que no se introduce un grupo retardante de la llama, puede preferirse introducir un grupo retardante de la llama en un resto adyacente al grupo electroceptor a través de una adición independiente.

En el momento de la polimerización, puede usarse un método de polimerización en disolución en el que cada monómero se añade a un disolvente para preparar una mezcla de monómeros para la polimerización, y se realiza la reacción de polimerización en presencia de un iniciador.

En este momento, como disolvente, pueden usarse sin limitación particular disolventes que no afecten a la reacción de polimerización de los monómeros, por ejemplo, agua, un disolvente a base de alcohol tal como metanol, etanol, isopropanol, butanol, isobutanol, un disolvente de cetona tal como dimetil cetona, dietil cetona, metil etil cetona, y metil isobutil cetona, un disolvente aromático tal como tolueno y xileno.

El disolvente se usa preferiblemente en una cantidad de 20 a 300 partes en peso basado en 100 partes en peso del monómero total para el avance suave de la reacción de polimerización.

Además, el iniciador de polimerización usado durante la polimerización es un iniciador de fotopolimerización por radicales o de polimerización térmico usado comúnmente para la reacción de polimerización de los monómeros mencionados anteriormente, y el tipo del mismo no está particularmente limitado. Sin embargo, puede preferirse usar un iniciador de polimerización térmico para que avance suavemente a la reacción de polimerización.

Específicamente, el iniciador de polimerización térmico puede incluir, por ejemplo, iniciadores de base azoica o a base de peróxido, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis-(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peroxipivalato de t-butilo y 1,1'-bis-(bis-t-butilperoxi)ciclohexano.

El iniciador puede usarse en una cantidad de 0,05 a 5 partes en peso, o de 0,1 a 3 partes en peso, basado en 100 partes en peso del monómero total.

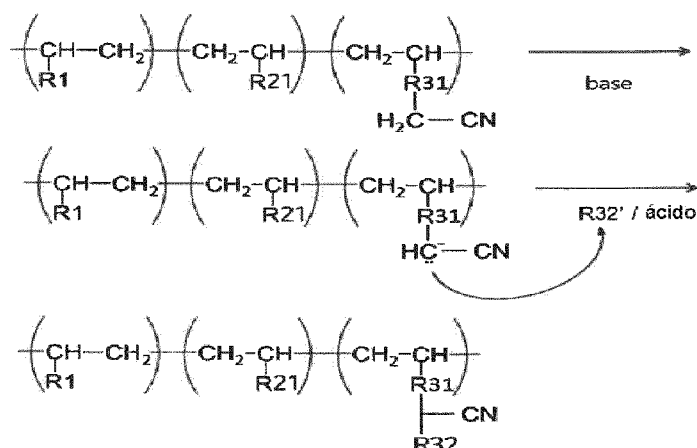
Estos iniciadores pueden prepararse en un estado de estar contenidos en la mezcla monomérica descrita anteriormente desde el principio, o pueden añadirse por separado después de elevar la temperatura de la mezcla monomérica preparada previamente hasta una temperatura de polimerización apropiada.

La temperatura de la reacción de polimerización puede avanzar desde temperatura ambiente hasta 100 °C, y puede avanzar preferiblemente a una temperatura de 40 °C o más, o 50 °C o más, y de 90 °C o menos, u 80 °C o menos.

Cuando avanza la polimerización usando un monómero a base de acetato de vinilo en el que no se introduce un grupo retardante de la llama, se introduce un grupo retardante de la llama en un resto adyacente al grupo electroceptor a través de una reacción de adición independiente después de la polimerización.

La reacción de adición puede avanzar de manera continua después de la reacción de polimerización descrita anteriormente, o puede realizarse por separado.

La reacción de adición puede estar representada por el siguiente mecanismo de reacción.



En la etapa 1, se carga una base en el polímero. La base elimina hidrógeno de un resto adyacente al grupo CN para formar un anión de carbono en el carbono correspondiente. Este anión de carbono puede mantenerse de manera estable debido al efecto inductivo y al efecto de resonancia del grupo electroaceptor adyacente.

Se añade el compuesto retardante de la llama de R_{32}' al mismo. R_{32}' es un precursor del grupo retardante de la llama R_{32} de la fórmula química 3 anterior, y usa un compuesto que contiene un enlace insaturado carbono-carbono en la molécula además del grupo retardante de la llama.

El par de electrones no compartido del anión de carbono mencionado anteriormente se une al enlace insaturado carbono-carbono de R_{32}' mediante una reacción de adición, y se forma un nuevo carbocatión en el carbono adyacente, al que se suministra hidrógeno desde el ácido, y puede completarse la reacción.

Según otra realización de la presente divulgación, el valor de peso molecular promedio en peso del polímero que contiene grupo retardante de la llama puede ser de 150.000 a 500.000 g/mol, el límite inferior del mismo puede ser de 200.000 g/mol o más, o 240.000 g/mol o más, y el límite superior del mismo puede ser de 500.000 g/mol o menos, o 450.000 g/mol o menos, o 350.000 g/mol o menos.

Debido a los factores complejos tales como la razón de cada unidad de repetición o el peso molecular del polímero, puede mejorarse la adhesión de la carga inorgánica, y puede dispersarse eficazmente la carga inorgánica.

A este respecto, puede medirse el valor de peso molecular promedio en peso mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) usando patrones de poliestireno.

Composición y separador de batería de electrolito no acuoso

Mientras tanto, según otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona una composición de dispersante para un separador de una batería de electrolito no acuoso, que incluye un polímero que contiene grupo retardante de la llama.

La composición de dispersante para un separador de una batería de electrolito no acuoso puede incluir además una carga inorgánica.

La carga inorgánica no está particularmente limitada siempre que tenga un punto de fusión de 200 °C o más, tenga un alto aislamiento eléctrico, sea electroquímicamente estable, y sea estable en una disolución de electrolito o un disolvente usado para una suspensión para formar una capa porosa resistente al calor.

La carga inorgánica puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en óxidos inorgánicos, nitruros inorgánicos, partículas finas de cristales iónicos poco solubles, cristales unidos de manera covalente, arcilla, materiales derivados de recursos minerales, fosfato de litio y titanio, y combinaciones de los mismos.

Más específicamente, la carga inorgánica puede incluir, por ejemplo, partículas finas de óxidos inorgánicos tales como óxido de hierro, SiO_2 (sílice), Al_2O_3 (alúmina), TiO_2 , BaTiO_3 , ZrO , $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , etc.; partículas finas de nitruros inorgánicos tales como nitrato de aluminio, nitrato de silicio, etc.; partículas finas de cristales iónicos poco solubles tales como fluoruro de calcio, fluoruro de bario, sulfato de bario, etc.; partículas finas de cristales covalentes tales como silicón, diamante, etc.; partículas finas de arcilla tales como talco, montmorillonita, etc.; un material derivado de un mineral tal como boehmita, zeolita, apatita, caolín, mullita, espinela, olivino, sericita, bentonita, etc., o fosfato de litio y titanio

($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, en la que x e y son números que satisfacen $0 < x < 2$ y $0 < y < 3$, respectivamente); y cualquier combinación de los mismos.

El diámetro de partícula de la carga inorgánica no está particularmente limitado, pero para formar una capa porosa resistente al calor de grosor uniforme y al mismo tiempo obtener una porosidad apropiada, pueden usarse aquellas que tienen un diámetro de partícula promedio de 5 nm a 5 μm , pueden usarse preferiblemente de 0,01 a 1 μm .

Mientras tanto, el diámetro medio de partícula en el presente documento puede medirse mediante un dispositivo basado en un método de dispersión por difracción láser.

Cuando el diámetro de partícula de la carga inorgánica es demasiado pequeño, existe el problema de que disminuye la dispersabilidad y, por tanto, puede ser difícil ajustar las propiedades físicas del separador.

Cuando el diámetro de partícula de la carga inorgánica es demasiado grande, existe el problema de que disminuye la resistencia de la capa porosa resistente al calor y tiende a deteriorarse la lisura de la superficie. Además, la capa porosa resistente al calor se vuelve más gruesa y, por tanto, se aprecia que se reducen las propiedades mecánicas.

Además, la composición usada para formar una capa porosa resistente al calor en un separador de una batería de electrolito no acuoso puede incluir el polímero que contiene grupo retardante de la llama descrito anteriormente, y si es necesario, una resina tal como polímero que contiene cianoetilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA, que contiene del 20 al 35 % en moles de unidad de repetición derivada de acetato de vinilo), copolímero de acrilato, caucho de estireno-butadieno (SBR), polivinil-butiral (PVB), polivinil-pirrolidona (PVP), poliuretano, poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno), poli(fluoruro de vinilideno-tricloroetileno), copolímero de poli(fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno), acetato de celulosa, acetato-butilato de celulosa o acetato-propionato de celulosa.

Cuando estas resinas se usan adicionalmente, la resina puede mezclarse en una cantidad de 10 a 1.000 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero que contiene grupo retardante de la llama.

Mientras tanto, según aún otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un separador de una batería de electrolito no acuoso, comprendiendo el separador: un sustrato poroso, y una capa porosa resistente al calor formada sobre una superficie del sustrato poroso, en el que la capa porosa resistente al calor comprende la composición de dispersante mencionada anteriormente para un separador de una batería de electrolito no acuoso.

La capa porosa resistente al calor puede incluir además una carga inorgánica.

Específicamente, el separador de una batería de electrolito no acuoso de la presente divulgación puede ser un separador que incluye una capa porosa resistente al calor que incluye la composición de dispersante y una carga inorgánica, y un sustrato poroso, en el que la capa porosa resistente al calor puede formarse sobre una superficie o ambas superficies del sustrato poroso, y el interior de la capa porosa resistente al calor puede tener muchos poros resultantes de los vacíos presentes entre cargas inorgánicas.

Cuando la capa porosa resistente al calor se forma sobre una superficie del sustrato poroso, la capa porosa resistente al calor puede formarse sobre una superficie o bien de un lado de electrodo positivo o bien de un lado de electrodo negativo.

Mientras tanto, un método de formación de la capa porosa resistente al calor no está particularmente limitado. Por ejemplo, la capa porosa resistente al calor puede formarse dispersando la carga inorgánica en la composición de dispersante para preparar una suspensión, recubriendo con la suspensión sobre el sustrato poroso, y después secando y eliminando el disolvente.

En este caso, el disolvente usado en la composición de dispersante no está particularmente limitado siempre que el polímero que contiene grupo retardante de la llama mencionado anteriormente se disuelva en el mismo. Los ejemplos del disolvente pueden incluir acetona, tetrahidrofurano, ciclohexanona, monometil éter de etilenglicol, metil etil cetona, acetonitrilo, alcohol furfurílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, acetoacetato de metilo, nitrometano, N,N-dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona, γ -butirolactona o carbonato de propileno.

El disolvente puede usarse en una cantidad de 300 partes en peso a 5.000 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero que contiene el grupo retardante de la llama y la resina.

En cuanto al método de dispersión de la carga inorgánica en la composición de dispersante mencionada anteriormente, puede emplearse un método conocido de uso de un agitador, un dispensador o un pulverizador. En particular, puede usarse un método con molino de bolas.

La razón de contenido relativa entre la composición de dispersante y la carga inorgánica en la suspensión no está particularmente limitada, pero puede ajustarse según el grosor, el diámetro de poro promedio, y la porosidad de la capa porosa resistente al calor que va a prepararse.

Específicamente, el contenido de la carga inorgánica en la capa porosa resistente al calor puede ser del 50 % en peso o más, o del 95 % en peso o menos

5 Cuando el contenido de la carga inorgánica es demasiado bajo, existe el problema de que una porción de poros en la capa porosa resistente al calor se vuelve pequeña y, por tanto, puede deteriorarse el rendimiento de la batería o no puede obtenerse suficiente resistencia al calor. Cuando el contenido de la carga inorgánica es demasiado alto, existe el problema de que la capa porosa resistente al calor puede volverse frágil y, por tanto, puede ser difícil de manipular.

10 Mientras tanto, la capa porosa resistente al calor puede tener baja resistencia porque los poros garantizan una ruta para la conducción iónica. El diámetro de poro promedio no está particularmente limitado siempre que sea lo suficientemente grande como para que pasen a su través los iones de litio contenidos en una disolución de electrolito descrita a continuación. El diámetro de poro promedio puede ser de 5 nm a 5 µm, y preferiblemente de 0,1 a 3 µm desde el punto de vista de la resistencia mecánica de la capa porosa resistente al calor. La porosidad puede estar en el intervalo del 5 al 95 %, y preferiblemente, del 20 al 70 %

15 En este caso, el diámetro de poro promedio puede medirse usando un porosímetro de intrusión de mercurio. La porosidad puede calcularse basándose en la siguiente ecuación, después de obtener la densidad verdadera (d) de una carga inorgánica, el volumen (v) de una capa porosa resistente al calor y el peso (m) de una capa porosa resistente al calor.

$$\text{Porosidad (\%)} = \{1 - m/(vd)\} \times 100$$

25 La capa porosa resistente al calor que tiene un diámetro de poro promedio y una porosidad en el intervalo anterior puede obtenerse controlando el diámetro de partícula o el contenido de la carga inorgánica, tal como se describió anteriormente.

Mientras tanto, el sustrato poroso puede incluir un componente de resina termoplástica.

30 El componente de resina termoplástica puede fundirse para cerrar los poros en el sustrato poroso si la temperatura se vuelve mayor que un cierto límite, mediante lo cual se bloquea el movimiento iónico, puede detenerse una corriente eléctrica, y puede suprimirse la generación de calor o la ignición.

35 La resina termoplástica usada como sustrato poroso puede incluir resinas de poliolefina tales como polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de peso molecular ultra alto, polipropileno, etc.; resinas de poliéster tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), etc.; resinas de poliacetal; resinas de poliamida; resinas de policarbonato; resinas de poliimida; resinas de poliéter-éter-cetona; resinas de poliéter-sulfona; y cualquier combinación de los mismos.

40 Mientras tanto, el sustrato poroso puede ser preferiblemente una película. Aunque el grosor del mismo no está particularmente limitado, es preferiblemente de 2 µm a 50 µm. Cuando el grosor es demasiado delgado, existe el problema de que es difícil mantener las propiedades mecánicas. Cuando el grosor es demasiado grueso, existe el problema de que puede funcionar como una capa resistente.

45 Aunque el diámetro de poro promedio y la porosidad del sustrato poroso no están particularmente limitados, el diámetro de poro promedio puede ser preferiblemente de 0,1 a 30 µm y la porosidad puede ser preferiblemente del 10 % al 90 %.

50 Cuando el tamaño de poro es demasiado pequeño o la porosidad es demasiado baja, existe el problema de que puede deteriorarse la conductividad iónica, y cuando el diámetro de poro promedio es demasiado grande o la porosidad es demasiado alta, existe el problema de que puede deteriorarse la resistencia mecánica y, por tanto, el sustrato puede no funcionar como sustrato.

55 El diámetro de poro promedio puede medirse de la misma manera que para la capa porosa resistente al calor. Mientras tanto, la porosidad puede calcularse basándose en la siguiente ecuación, después de obtener la densidad verdadera (d) de un sustrato poroso, el volumen (v) del sustrato poroso y el peso (m) de un sustrato poroso.

$$\text{Porosidad (\%)} = \{1 - m/(vd)\} \times 100$$

60 Mientras tanto, un método de recubrimiento con la suspensión sobre el sustrato poroso puede incluir un método de recubrimiento usado comúnmente en la técnica, y no está particularmente limitado siempre que pueda lograr un grosor de película o un área de recubrimiento deseable. Los ejemplos del método pueden incluir un método con recubridora de huecogrado, un método con recubridora con rodillos inversos, un método con recubridora con rodillos de transferencia, un método con recubridora de contacto, un método con recubridora de inmersión, un método con recubridora de cuchilla, un método con recubridora de cortina de aire, un método con recubridora de

lámina dosificadora, un método con recubridora de varilla, un método con recubridora de compresión, un método con recubridora de alto brillo, un método con recubridora de boquilla, un método de serigrafía o un método de recubrimiento por pulverización.

- 5 El grosor total del separador de una batería de electrolito no acuoso así obtenido no está particularmente limitado y puede ajustarse teniendo en cuenta la aplicación y el rendimiento de la batería. Puede estar preferiblemente en el intervalo de 2 a 55 μm desde el punto de vista de garantizar la separación entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.

10 Batería de electrolito no acuoso

Mientras tanto, la batería de electrolito no acuoso según un aspecto de la presente divulgación puede incluir un electrodo positivo, un electrodo negativo, el separador mencionado anteriormente de una batería de electrolito no acuoso, y una disolución de electrolito.

- 15 Específicamente, el separador de una batería de electrolito no acuoso está dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y sumergido en una disolución de electrolito para producir una batería de electrolito no acuoso.

- 20 Cuando se usa el separador de una batería de electrolito no acuoso en la que la capa porosa resistente al calor se forma sobre una superficie del sustrato poroso, el separador puede disponerse de tal manera que la superficie de la capa porosa resistente al calor esté orientada hacia cualquier lado del electrodo positivo y el electrodo negativo.

- 25 La batería de electrolito no acuoso de la presente divulgación puede incluir, por ejemplo, una batería secundaria de litio tal como una batería secundaria de metal de litio, una batería secundaria de iones de litio, una batería secundaria de polímero de litio o una batería secundaria de polímero de iones de litio.

Mientras tanto, el electrodo positivo y el electrodo negativo pueden fabricarse generalmente recubriendo un colector de corriente de electrodo con una mezcla de electrodos preparada dispersando un material activo de electrodo positivo o de electrodo negativo y un adyuvante conductor en una disolución de aglutinante.

- 30 El material activo de electrodo positivo puede incluir un óxido de metal de transición que contiene litio que tiene una estructura estratificada, representada por la fórmula química del $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2$ ($-0,1 < x < 0,1$, M: Co, Ni, Mn, Al, Mg, Zr, Ti, Sn, etc.); un óxido de litio y manganeso que tiene una estructura de espinela tal como LiMn_2O_4 o una composición que tiene parte de la misma sustituida por uno o más de los otros elementos; y un compuesto de tipo olivino representado por LiMPO_4 (M: Co, Ni, Mn, Fe, etc.).

El óxido de metal de transición que contiene litio que tiene una estructura estratificada puede incluir, por ejemplo, LiCoO_2 o $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$, $0,01 \leq y \leq 0,2$) y un óxido que contiene al menos Co, Ni, y Mn ($\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$, etc.).

- 40 Mientras tanto, el material activo de electrodo negativo puede incluir, por ejemplo, un metal de litio, una aleación de litio tal como una aleación de litio y aluminio, etc., un material carbonoso capaz de almacenar y liberar litio, grafito, coques tales como una resina fenólica, una resina de furano, etc., fibras de carbono, carbono vítreo, carbono pirolítico o carbono activo.

Mientras tanto, el colector de corriente del electrodo positivo puede incluir, por ejemplo, una lámina metálica delgada compuesta por aluminio, níquel, o una combinación de los mismos. El colector de corriente de electrodo negativo puede incluir, por ejemplo, una lámina metálica delgada compuesta por cobre, oro, níquel, aleación de cobre, o una combinación de los mismos.

- 50 Mientras tanto, el adyuvante conductor puede incluir, por ejemplo, negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, etc.; fibras metálicas tales como de aluminio, níquel, etc.; grafito natural, grafito termoexpansible, fibras de carbono, óxido de rutenio, óxido de titanio, etc. Entre ellos, puede usarse preferiblemente negro de acetileno o negro de Ketjen, ya que puede proporcionar la conductividad deseada con la adición de una pequeña cantidad del mismo.

Mientras tanto, el aglutinante puede incluir diversos aglutinantes conocidos. Los ejemplos de los mismos pueden incluir politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), carboximetil-celulosa, un polímero reticulado de copolímeros de fluoroolefina, copolímero de estireno-butadieno, poli(acrilonitrilo) o poli(alcohol vinílico).

- 60 El aglutinante puede incluir los disueltos en un disolvente. Los ejemplos del disolvente pueden incluir N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Mientras tanto, en cuanto a la disolución de electrolito, puede usarse una disolución en la que se disuelve una sal de litio en un disolvente orgánico. La sal de litio no está particularmente limitada siempre que se disocie en un

- 65

disolvente para formar ion Li^+ y no produzca fácilmente una reacción secundaria tal como descomposición dentro del intervalo de tensión en el que se usa la batería.

Por ejemplo, puede usarse una sal de litio inorgánica tal como LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , etc., y una sal de organolitio tal como LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiCnF}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$); $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$, etc. (en la que Rf representa un grupo fluoroalquilo). Los ejemplos preferidos de la sal de litio pueden incluir LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$.

Mientras tanto, el disolvente orgánico usado para la disolución de electrolito no está particularmente limitado siempre que pueda disolver la sal de litio y no provoque una reacción secundaria tal como descomposición dentro del intervalo de tensión en el que se usa la batería. Por ejemplo, pueden ejemplificarse ésteres de carbonato cíclicos tales como carbonato de propileno, carbonato de etileno, etc., ésteres de carbonato de cadena tales como carbonato de etilo y metilo, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dipropilo, o una mezcla de los mismos, pero no se limitan a ello.

Cuando se usa una mezcla del éster de carbonato cíclico y el éster de carbonato de cadena, la razón en volumen del éster de carbonato cíclico con respecto al éster de carbonato de cadena es preferiblemente de 4:1 a 1:4 desde el punto de vista de optimizar la permitividad y la viscosidad.

Mientras tanto, una forma de la batería de electrolito no acuoso de la presente divulgación puede incluir un tipo de prisma o un tipo cilíndrico, en el que se usa una lata de acero o una lata de aluminio como carcasa (es decir, carcasa de lata). Además, puede ser una batería de bloques, en la que se usa una película de material laminado depositada sobre metal como carcasa, pero no se limita particularmente a la misma.

[Efectos ventajosos]

Una composición de separador para una batería de electrolito no acuoso de la presente divulgación puede adherir fuertemente una carga inorgánica tras formar una capa porosa resistente al calor de un separador, y también puede mejorar adicionalmente la resistencia al calor del separador dispersando eficazmente la carga inorgánica, y además puede impedir que se produzca un incendio bajo carga y descarga.

[Descripción detallada de las realizaciones]

A continuación en el presente documento, se describirán con más detalle las acciones y los efectos de la presente invención con referencia a las realizaciones a modo de ejemplo específicas de la presente invención. Sin embargo, estas realizaciones a modo de ejemplo son únicamente con propósitos ilustrativos, y el alcance de la presente invención no pretende estar limitado por las mismas sino únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

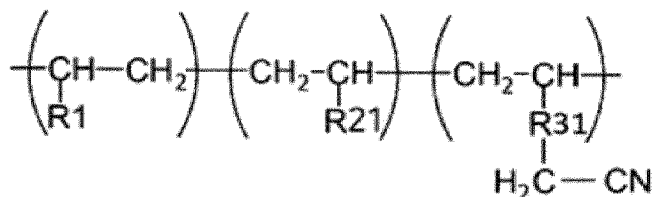
<EJEMPLO>

Preparación de polímero

Ejemplo 1

Se cargaron 100 partes en peso de acetato de vinilo y 20 partes en peso de 2-cianoacetato de vinilo en un reactor de 2 l que contenía 100 partes en peso de metanol, y se añadieron al mismo 20 partes en peso de etileno, y se esperó hasta que no hubo cambios en la presión interna del reactor.

Después de elevar la temperatura hasta 70 °C, se disolvieron 0,3 partes en peso de AIBN como iniciador en 5 partes en peso de metanol, se cargaron en un reactor, se agitaron a 200 rpm durante 6 horas, de modo que avanzase la reacción de polimerización. Se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente para obtener un copolímero de la siguiente fórmula química.



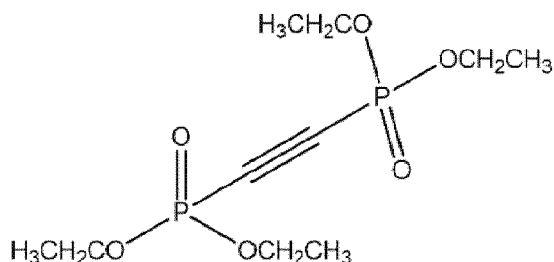
En la fórmula química, R_1 es hidrógeno, R_{21} es acetato ($\text{CH}_3\text{COO}-$) y R_{31} es $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$.

(Reacción de adición)

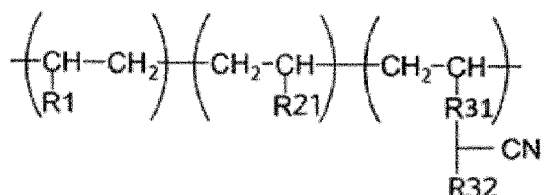
Como componente de base, se disolvieron 5 partes en peso de carbonato de potasio en 5 partes en peso de metanol, y se cargó la mezcla en el reactor enfriado, y se agitó durante 1 hora.

En esto, se disolvieron 3 partes en peso de ácido maleico en 5 partes en peso de metanol, y se cargó la mezcla adicionalmente en el reactor, y se agitó de nuevo durante 1 hora.

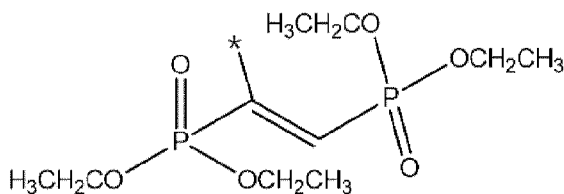
Luego, se cargaron en el reactor 5 partes en peso de etino-1,2-diildifosfonato de tetraetilo representado por la siguiente fórmula química.



Esto se agitó durante 1 hora más, y se drenó el disolvente restante para obtener un copolímero de la siguiente fórmula química.

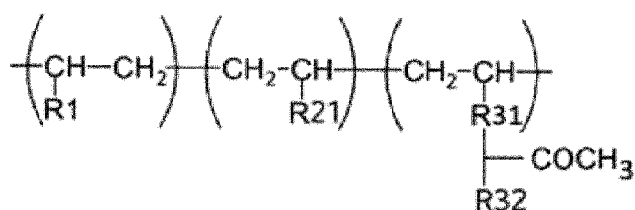


En la fórmula química, R_1 es hidrógeno, R_{21} es acetato ($\text{CH}_3\text{COO}-$), R_{31} es $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, y R_{32} es un grupo retardante de la llama representado por la siguiente fórmula química, que se introduce a partir de etino-1,2-diildifosfonato de tetraetilo.

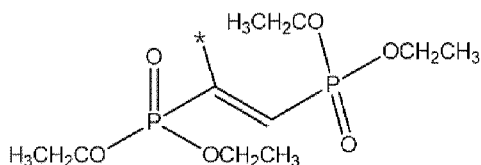


Ejemplo 2

Se obtuvo un copolímero de la siguiente fórmula química de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usaron 20 partes en peso de 3-oxobutanoato de etenilo en lugar de 20 partes en peso de 2-cianoacetato de vinilo en la etapa de polimerización.

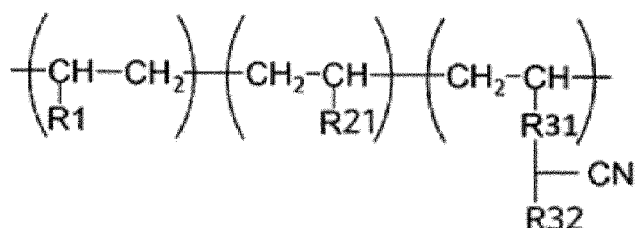


En la fórmula química, R_1 es hidrógeno, R_{21} es acetato ($\text{CH}_3\text{COO}-$), R_{31} es $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, y R_{32} es un grupo retardante de la llama representado por la siguiente fórmula química que se introduce a partir de etino-1,2-diildifosfonato de tetraetilo.

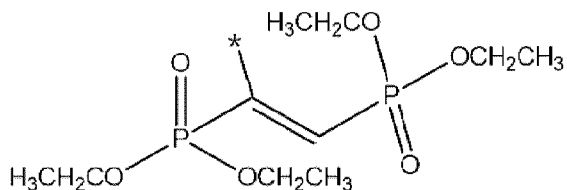


Ejemplo 3

- 5 Se obtuvo un copolímero de la siguiente fórmula química, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se cargaron 150 partes en peso de acetato de vinilo y 20 partes en peso de 2-cianoacetato de vinilo en un reactor de 2 l que contenía 100 partes en peso de metanol, y se usaron 15 partes en peso de etileno y 0,3 partes en peso de AIBN como iniciador.

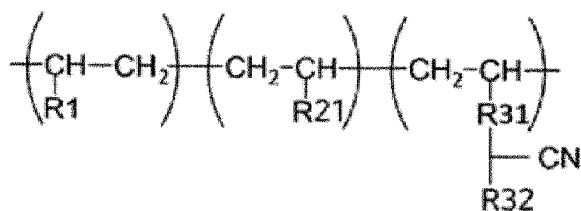


en la que R₁ es hidrógeno, R₂₁ es acetato (CH₃COO-), R₃₁ es -C(=O)-O-, y R₃₂ es un grupo retardante de la llama representado por la siguiente fórmula química que se introduce a partir de etino-1,2-diildifosfonato de tetraetilo.

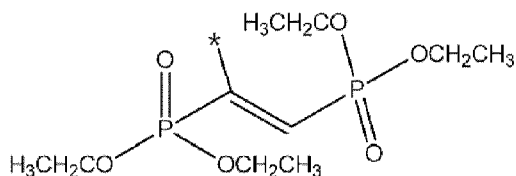


Ejemplo 4

- 20 Se obtuvo un copolímero de la siguiente fórmula química de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que en la etapa de adición, se usaron 10 partes en peso de carbonato de potasio, 10 partes en peso de ácido maleico y 15 partes en peso de etino-1,2-diildifosfonato de tetraetilo.

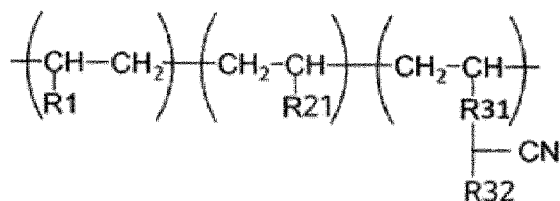


- 25 en la que R₁ es hidrógeno, R₂₁ es acetato (CH₃COO-), R₃₁ es -C(=O)-O-, y R₃₂ es un grupo retardante de la llama representado por la siguiente fórmula química que se introduce a partir de etino-1,2-diildifosfonato de tetraetilo.

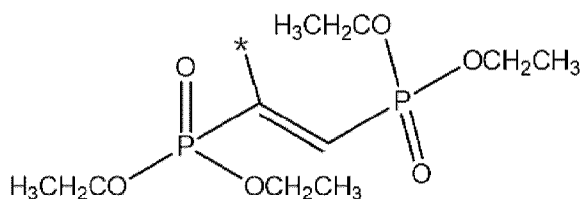


Ejemplo 5

Se obtuvo un copolímero de la siguiente fórmula química de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó t-butanol en lugar de metanol.

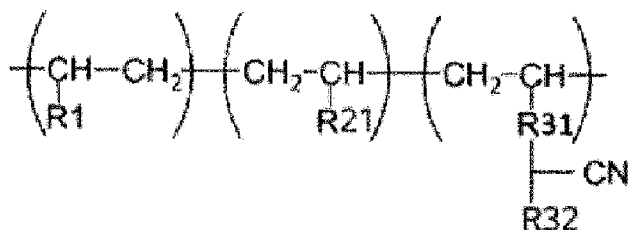


5 en la que R_1 es hidrógeno, R_{21} es acetato ($\text{CH}_3\text{COO}-$), R_{31} es $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, y R_{32} es un grupo retardante de la llama representado por la siguiente fórmula química que se introduce a partir de etino-1,2-diildifosfonato de tetraetilo.

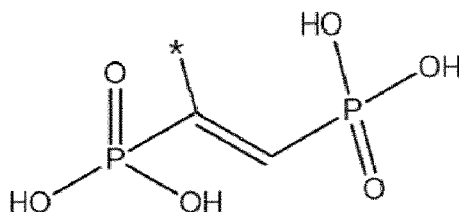


10 Ejemplo 6

Se obtuvo un copolímero de la siguiente fórmula química de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que en la etapa de adición, se usó ácido etino-1,2-diildifosfínico en lugar de etino-1,2-diildifosfonato de tetraetilo.



20 en la que R_1 es hidrógeno, R_{21} es acetato ($\text{CH}_3\text{COO}-$), R_{31} es $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, y R_{32} es un grupo retardante de la llama representado por la siguiente fórmula química, que se introduce a partir de ácido etino-1,2-diildifosfínico.



Ejemplo comparativo 1

25 Se obtuvo un copolímero de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que en la etapa de polimerización, se usó propionato de vinilo en lugar de 2-cianoacetato de vinilo.

Ejemplo comparativo 2

30 Se obtuvo un copolímero de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que en la etapa de adición, se usó etino-1,2-diildicarboxilato de dietilo en lugar de etino-1,2-diildifosfonato de tetraetilo.

Medición de la razón de unidades de repetición

35 Se procesó cada unidad de repetición del polímero usando ^1H -RMN.

Se midió el área de pico basándose en hidrógeno del grupo etileno: de 1,0 a 1,2 ppm; hidrógeno del grupo metilo de acetato de vinilo: 2,0 ppm; hidrógeno unido al carbono con doble enlace en el grupo sustituyente retardante de la llama: de 6,1 a 6,4 ppm, y se calculó cada razón.

5 Medición del peso molecular promedio en peso

Se analizó un peso molecular promedio en peso mediante CPG con una columna PLgel Mixed B * 2 y un equipo Detector Waters RI que contenía DMF (HPLC) y LiBr 0,05 M (filtrado con filtro de 0,45 µm) como disolventes, y otras condiciones de medición son las siguientes.

10 Aparato: CPG para cromatografía de permeación en gel (nombre del aparato: Alliance e2695; fabricante: WATERS)

Detector: detector de índice de refracción diferencial (nombre del aparato: W2414; fabricante: WATERS)

15 Columna: columna de DMF

Velocidad de flujo: 1 ml/min

20 Temperatura de columna: 65 °C

Cantidad de inyección: 0,100 ml (2,0 mg/ml en DMSO)

Muestra patrón: poli(metacrilato de metilo) (tercera corrección)

25 Preparación de la suspensión

A 320 partes en peso de acetona, se añadieron 1 parte en peso de cada polímero a base de poli(alcohol vinílico) obtenido en los ejemplos y el ejemplo comparativo, y 7 partes en peso de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) como aglutinante, y se disolvieron a 50 °C durante 12 horas. Se añadieron a lo mismo 72 partes en peso de Al₂O₃ que tenía un diámetro de partícula promedio en número de 500 nm como partículas inorgánicas, y se preparó cada suspensión usando un método con molino de bolas. Se midieron las características del diámetro de partícula y las velocidades de sedimentación de las suspensiones.

35 Fabricación del separador

Se recubrió con la suspensión del polímero que contiene grupo retardante de la llama y partículas inorgánicas preparada anteriormente sobre una superficie de un sustrato poroso de polietileno usando una rasqueta y se secó para producir un separador sobre el que se formó una capa de recubrimiento porosa.

40 Medición de la velocidad de sedimentación

Para confirmar la dispersabilidad del aglutinante, se hicieron rotar las suspensiones preparadas en los ejemplos y el ejemplo comparativo a 300 rpm usando un analizador de estabilidad de dispersión (LUMiSizer), y se midió la velocidad de sedimentación de alúmina a 25 °C, y se muestran los resultados en la tabla a continuación. Como referencia, como la dispersabilidad del polímero que contiene grupo retardante de la llama es mejor, la alúmina se dispersa bien y su sedimentación es lenta.

Evaluación de la contracción térmica

50 Se colocaron los separadores producidos en los ejemplos y ejemplos comparativos en un horno resistente al calor a 150 °C y se dejaron durante 2 horas.

Luego, se extrajeron los separadores, se midieron las longitudes en la dirección MD y la dirección TD, y se mostró la tasa de disminución (%) en comparación con el tamaño antes del calentamiento.

55 Evaluación de la adhesión

Se mezclaron grafito artificial, negro de carbono, CMC, y un aglutinante con agua en una razón en peso de 96:1:1:2 para preparar una suspensión de electrodo negativo. Se recubrió con la suspensión de electrodo negativo sobre una lámina de cobre que tenía un grosor de 50 µm, se secó a 80 °C durante 1 hora o más, y después se prensó para fabricar un electrodo negativo.

Se pusieron el electrodo negativo y el separador en un equipo de laminación y se adhirieron. Mientras se desprendía esta muestra a una velocidad de 100 mm/min usando un equipo UTM, se midió la fuerza requerida para desprender la superficie adhesiva entre el electrodo y el separador.

Se resumen los resultados de medición en la tabla siguiente.

	Adhesión (gf/25 mm)	Velocidad de sedimentación (μ m/s)	Retardo de la llama	Contracción térmica (MD/TD, %)	Peso molecular promedio en peso (100.000)	Razón de unidades de repetición (etileno, acetato de vinilo, grupo retardante de la llama, basado en un total de 100)
Ejemplo 1	150	5	V0	15, 18	2,5	25, 65, 10
Ejemplo 2	130	7	V0	18, 20	3,3	17, 73, 10
Ejemplo 3	140	10	V1	25, 25	1,8	32, 63, 5
Ejemplo 4	145	15	V1	20, 17	2,2	42, 48, 10
Ejemplo 5	130	10	V1	15, 18	3,5	35, 60, 5
Ejemplo 6	130	8	V1	16, 22	1,9	27, 53, 20
Ejemplo comparativo 1	110	20	HB	30, 35	1,4	-
Ejemplo comparativo 2	120	20	HB	30, 35	1,4	-

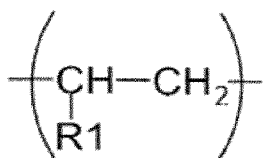
- 5 Haciendo referencia a la tabla anterior, puede confirmarse que las suspensiones preparadas usando el polímero que contiene grupo retardante de la llama según los ejemplos de la presente divulgación tenían una adhesión o dispersabilidad similar o superior a las existentes.

- 10 Además, se confirmó claramente que los separadores fabricados usando el polímero que contiene grupo retardante de la llama mostraron una capacidad retardante de la llama muy excelente y también fueron excelentes en cuanto a la estabilidad frente al calor.

REIVINDICACIONES

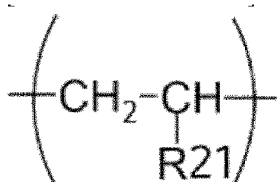
1. Polímero que contiene grupo retardante de la llama que comprende: una primera unidad de repetición representada por la siguiente fórmula química 1, una segunda unidad de repetición representada por la siguiente fórmula química 2, y una tercera unidad de repetición representada por la siguiente fórmula química 3:

[Fórmula química 1]



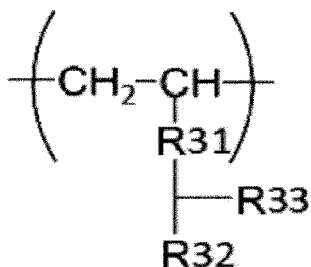
en la fórmula química 1, R₁ es hidrógeno o un alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,

[Fórmula química 2]



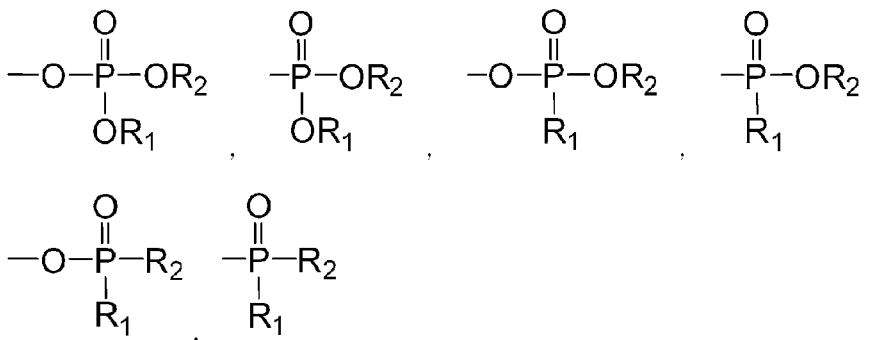
en la fórmula química 2, R₂₁ es un grupo acetato (CH₃COO-),

[Fórmula química 3]



en la fórmula química 3, R₃₁ es -(C=O)O-, R₃₂ es un grupo retardante de la llama a base de fósforo, y R₃₃ es un grupo electroaceptor.

2. Polímero que contiene grupo retardante de la llama según la reivindicación 1, en el que R₃₂ comprende al menos un grupo retardante de la llama seleccionado del grupo que consiste en las siguientes fórmulas químicas:



en las que, R₁ y R₂ son cada uno independientemente hidrógeno, un catión metálico monovalente, un ion amonio, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo fenilo, o un grupo alquilarilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono.

3. Polímero que contiene grupo retardante de la llama según la reivindicación 2, en el que R₁ y R₂ son cada uno independientemente hidrógeno, un ion amonio, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo fenilo.
4. Polímero que contiene grupo retardante de la llama según la reivindicación 1, en el que la razón del número de repetición de la primera unidad de repetición con respecto al número de repetición total de la primera a la tercera unidades de repetición en el polímero que contiene grupo retardante de la llama es de 0,1 a 0,5 y en el que la razón de unidades de repetición se determina mediante ¹H-RMN.
5. Polímero que contiene grupo retardante de la llama según la reivindicación 1, en el que la razón del número de repetición de la segunda unidad de repetición con respecto al número de repetición total de la primera a la tercera unidades de repetición en el polímero que contiene grupo retardante de la llama es de 0,3 a 0,8 y en el que la razón de unidades de repetición se determina mediante ¹H-RMN.
6. Polímero que contiene grupo retardante de la llama según la reivindicación 1, en el que la razón del número de repetición de la tercera unidad de repetición con respecto al número de repetición total de la primera a la tercera unidades de repetición en el polímero que contiene grupo retardante de la llama es de 0,01 a 0,3 y en el que la razón de unidades de repetición se determina mediante ¹H-RMN.
7. Polímero que contiene grupo retardante de la llama según la reivindicación 1, que tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000 a 500.000 g/mol, en el que el peso molecular promedio en peso se determina mediante el método mencionado en la memoria descriptiva.
8. Composición de dispersante para un separador de una batería de electrolito no acuoso, que comprende el polímero que contiene grupo retardante de la llama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Composición de dispersante para un separador de una batería de electrolito no acuoso según la reivindicación 8, que comprende además una carga inorgánica.
10. Composición de dispersante para un separador de una batería de electrolito no acuoso según la reivindicación 9, en la que la carga inorgánica comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en óxidos inorgánicos, nitruros inorgánicos, partículas finas de cristal iónico poco solubles, cristales unidos de manera covalente, arcilla, materiales derivados de recursos minerales, fosfato de litio y titanio, y una combinación de los mismos.
11. Separador de una batería de electrolito no acuoso, comprendiendo el separador: un sustrato poroso, y una capa porosa resistente al calor formada sobre una superficie del sustrato poroso,
en el que la capa porosa resistente al calor comprende la composición de dispersante para un separador de una batería de electrolito no acuoso según la reivindicación 8.
12. Separador de una batería de electrolito no acuoso según la reivindicación 11, en el que el sustrato poroso comprende una o más resinas seleccionadas del grupo que consiste en una resina de poliolefina, una resina de poliéster, una resina de poliacetal, una resina de poliamida, una resina de policarbonato, una resina de poliimida, una resina de polieteretercetona, una resina de polietersulfona, y una combinación de las mismas.
13. Batería de electrolito no acuoso que comprende: un electrodo positivo, un electrodo negativo, el separador de una batería de electrolito no acuoso según la reivindicación 11, y una disolución de electrolito.