

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 934**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 50/403 (2011.01)

H01M 50/42 (2011.01)

H01M 50/446 (2011.01)

H01M 50/449 (2011.01)

H01M 50/411 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2020** **PCT/KR2020/011799**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.03.2021** **WO21049812**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2020** **E 20863399 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2024** **EP 3985770**

54 Título: **Separador para batería secundaria con excelente propiedad de humectación de electrolito**

30 Prioridad:

11.09.2019 KR 20190112581

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

31.05.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

KA, KYUNG RYUN;
LEE, SANG JOON;
SUNG, IN HYOUK y
LEE, JE AN

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 970 934 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

Separador para batería secundaria con excelente propiedad de humectación de electrolito

5 **Campo técnico**

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 2019-0112581 presentada el 11 de septiembre de 2019.

10 La presente invención se refiere a un separador para una batería secundaria que tiene una excelente impregnación de electrolito, y se refiere a un separador en el que la impregnación de electrolito del separador se mejora incluyendo una cantidad mínima de un elemento clave que afecta negativamente a la impregnación de electrolito del separador y maximizando la porosidad de una capa de recubrimiento de separador.

15 **Antecedentes de la técnica**

Entre los separadores de baterías secundarias de litio, se usa ampliamente un separador de seguridad reforzada con seguridad mejorada. El separador SRS está configurado de tal manera que una capa de recubrimiento que incluye un material inorgánico y un aglutinante está formada sobre un sustrato basado en poliolefina. El separador 20 SRS proporciona una alta seguridad frente a altas temperaturas formando la capa de recubrimiento sobre el sustrato basado en poliolefina para complementar al sustrato basado en poliolefina, que es vulnerable al calor.

La capa de recubrimiento del separador SRS tiene una estructura porosa mediante el material inorgánico y el aglutinante. Se aumenta un volumen en el que se coloca una disolución de electrolito líquido gracias a la estructura 25 porosa, mejorando de ese modo la conductividad de iones de litio y una tasa de impregnación de electrolito del separador SRS.

La tasa de impregnación de electrolito es un factor muy importante que afecta a la vida útil y a la capacidad de una batería, y cuanto mayor es la tasa de impregnación de electrolito, más ventajoso es.

30 El documento de patente 1 se refiere a un separador para una batería secundaria no acuosa en el que se mejoran las características de salida reduciendo la resistencia interna de una batería. El separador incluye un tensioactivo no iónico que contiene flúor que tiene una unidad estructural hidrófila y una unidad estructural hidrófoba que contiene un átomo de flúor. La cantidad del tensioactivo no iónico que contiene flúor es del 0,001 % en peso o más y de 35 1 g/m² o menos.

El documento de patente 2 se refiere a un separador que tiene un grosor relativamente delgado, alta resistencia al desprendimiento y alta adhesión a electrodos. El documento de patente 2 usa homopolímero de poli(fluoruro de vinilideno) que tiene un peso molecular promedio en peso de 1 millón de g/mol o más y partículas inorgánicas que 40 tienen un tamaño de partícula promedio de 1 nm a 700 nm como agente de recubrimiento, y ajusta la densidad del separador a de 1,2 g/m³ a 2 g/m³.

El documento de patente 3 proporciona un separador con una excelente dispersabilidad, en el que se aplica una mezcla de materiales inorgánicos que incluye partículas inorgánicas, un dispersante y un aglutinante, sobre un 45 sustrato poroso. El dispersante es un copolímero que comprende una cadena principal iónica y una cadena secundaria activa en superficie no iónica.

Los documentos CN 109411679 y CN109244322 divulgan separadores que comprenden un sustrato y una capa de recubrimiento, en los que la capa de recubrimiento comprende aglutinantes de acrilato y tensioactivos de flúor.

50 Los documentos de patente anteriores no divulgan detalles específicos para mejorar la propiedad de impregnación del separador al tiempo que se minimiza la adición de un tensioactivo.

55 **Documentos de la técnica anterior**

(Documento de patente 1) publicación de solicitud de patente coreana n.º 2017-0022977 (02/03/2017).

(Documento de patente 2) patente coreana registrada n.º 1488918 (03/02/2015).

60 (Documento de patente 3) patente coreana registrada n.º 1820459 (15/01/2018).

Divulgación

Problema técnico

La presente invención se ha realizado a la vista de los problemas anteriores, y un objetivo de la presente invención es proporcionar un separador para una batería secundaria en el que un tensioactivo incluido en una suspensión espesa que forma una capa de recubrimiento del separador sólo se incluya en una cantidad muy pequeña y se mejore la impregnación de electrolito usando una determinada cantidad de un aglutinante.

Solución técnica

Según la presente invención, los objetivos anteriores y otros pueden lograrse proporcionando un separador para una batería secundaria que tiene una capa de recubrimiento formada sobre un sustrato de separador. La capa de recubrimiento puede estar formada sobre al menos una superficie del sustrato de separador, la capa de recubrimiento puede comprender un aglutinante basado en acrilato y un aditivo, y el aditivo puede ser un tensioactivo no iónico basado en flúor.

Una cantidad del aglutinante basado en acrilato presente es del 10 % en peso o menos basándose en un peso total de contenido en sólidos en la capa de recubrimiento excluyendo el aditivo.

Preferiblemente, la cantidad del aglutinante basado en acrilato presente puede ser del 5 % en peso o menos basándose en el peso total de contenido en sólidos en la capa de recubrimiento excluyendo el aditivo.

Una cantidad del tensioactivo no iónico basado en flúor presente es del 0,001 % en peso o menos basándose en un total de un material inorgánico y el aglutinante basado en acrilato en la capa de recubrimiento.

Además, una densidad de la capa de recubrimiento es de 2 g/m³ o menos.

El separador puede ser un separador acuoso.

En el separador, una diferencia en la distancia de difusión del electrolito en cada una de una dirección MD y una dirección TD puede estar dentro de un intervalo de 1,5 veces, cuando se dejan caer 2 µl de un electrolito.

Una distancia de difusión promedio del separador puede ser de 2,0 mm/2 µl a 7,0 mm/2 µl.

La capa de recubrimiento puede comprender además un material inorgánico.

La presente invención también proporciona una celda de batería que comprende un conjunto de electrodos en la que el separador para una batería secundaria está interpuesto entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.

Cuando se carga y se descarga la celda de batería 150 veces, una tasa de retención de la capacidad de la celda de batería puede ser del 80 % o más.

La presente invención proporciona un paquete de batería que comprende la celda de batería y un dispositivo que usa el paquete de batería como fuente de energía.

Los ejemplos específicos del dispositivo no están particularmente limitados, y pueden incluirse en el mismo los usados habitualmente en la técnica.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 son fotografías que muestran diferencias en la impregnación dependiendo de una densidad de recubrimiento.

La figura 2 es un gráfico que muestra una distancia de difusión dependiendo de la densidad de recubrimiento de los separadores de la figura 1.

La figura 3 son fotografías que muestran diferencias en la impregnación dependiendo de una cantidad de un tensioactivo no iónico basado en flúor.

La figura 4 es un gráfico que muestra una distancia de difusión dependiendo de la cantidad del tensioactivo no iónico basado en flúor en los separadores de la figura 3.

La figura 5 es un gráfico que muestra la impregnación de electrolito dependiendo de una cantidad de un aglutinante cuando se usa un tensioactivo no iónico basado en flúor y la impregnación de electrolito dependiendo de una cantidad de un aglutinante cuando se usa un tensioactivo basado en hidrocarburo.

La figura 6 son fotografías que comparan diferencias en la impregnación de los separadores del ejemplo 2 y del ejemplo comparativo 6.

La figura 7 son los resultados obtenidos midiendo características de ciclo de celdas de batería.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones preferidas de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos de tal manera que las realizaciones preferidas de la presente invención puedan implementarse fácilmente por un experto habitual en la técnica a la que se pertenece la presente invención. Sin embargo, al describir en detalle el principio de funcionamiento de las realizaciones preferidas de la presente invención, se omitirá una descripción detallada de funciones y configuraciones conocidas incorporadas en el presente documento cuando puedan complicar el objeto de la presente invención.

Además, se usarán los mismos números de referencia a lo largo de todos los dibujos para hacer referencia a partes que realicen funciones u operaciones similares. En el caso en el que se diga que una parte está conectada a otra parte en la memoria descriptiva, no sólo la parte puede estar directamente conectada a la otra parte, sino que, además, la parte puede estar indirectamente conectada a la otra parte a través de una parte adicional. Además, que se incluya un determinado elemento no significa que se excluyan otros elementos, sino que significa que tales elementos pueden estar incluidos adicionalmente a menos que se mencione lo contrario.

Además, en la presente memoria descriptiva, limitaciones o adiciones a determinadas realizaciones pueden aplicarse no sólo a realizaciones específicas, sino también a otras realizaciones.

Un separador para una batería secundaria según la presente invención está configurado para tener una estructura en la que una capa de recubrimiento está formada sobre al menos una superficie de un sustrato de separador, en el que la capa de recubrimiento comprende un aglutinante basado en acrilato y un tensioactivo no iónico basado en flúor como aditivo.

El sustrato de separador puede ser un separador basado en poliolefina habitualmente usado en la técnica. Por ejemplo, puede estar realizado de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de ultraalto peso molecular, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, polieteretercetona, polietersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), polietilenonaftaleno y una mezcla de los mismos.

El aglutinante puede constituir una capa de recubrimiento de un separador junto con un material inorgánico, y el aglutinante puede mantener la unión entre partículas inorgánicas y mejorar la adhesión entre un electrodo y un separador.

El tipo del aglutinante no está particularmente limitado, siempre que no provoque ningún cambio químico en la capa de recubrimiento de separador. Por ejemplo, el aglutinante puede ser poliolefina tal como polietileno y polipropileno; resinas que contienen flúor tales como poli(fluoruro de vinilideno) y politetrafluoroetileno; cauchos que contienen flúor tales como copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno-tetrafluoroetileno y copolímero de etileno-tetrafluoroetileno; copolímero de estireno-butadieno y su hidruro; copolímero de éster de ácido (met)acrílico tal como copolímero de éster de ácido metacrílico, copolímero de acrilonitrilo-éster de ácido acrílico y copolímero de estireno-éster de ácido acrílico; cauchos tales como caucho de etileno-propileno; poli(acetato de vinilo); resinas que tienen un punto de fusión o temperatura de transición vítrea de 180°C o superior tales como poli(éter de fenileno), polisulfona, polietersulfona, poli(sulfuro de fenileno), polieterimida, poliamida, poliimida, poliamidaimida, polieteramida, poliéster, poliéster aromático y polieteretercetona; policarbonato; poliacetal; y resinas solubles en agua tales como carboxialquilcelulosa, alquilcelulosa, hidroxialquilcelulosa, almidón, poli(alcohol vinílico), alginato de sodio, polietilenglicol, éster de celulosa, poli(ácido acrílico), poli(acrilamida y poli(ácido metacrílico), o un polímero que comprende al menos dos de los mismos.

En un ejemplo específico, el aglutinante puede ser un aglutinante basado en acrilato. En general, el aglutinante basado en acrilato puede usarse copolimerizando un monómero blando que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) baja y un monómero duro que tiene una temperatura de transición vítrea alta a una razón predeterminada.

El aglutinante basado en acrilato es un componente incluido esencialmente en la capa de recubrimiento, y se incluye en una cantidad del 10 % en peso o menos basándose en el peso total del contenido en sólidos excluyendo aditivos, y, en particular, puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 5 % en peso o menos.

Cuando no se incluye el aglutinante basado en acrilato, puede debilitarse la fuerza de unión con un electrodo, lo cual no es preferible. Cuando el aglutinante basado en acrilato está a más del 10 % en peso, la impregnación de electrolito puede provocar asimetría dependiendo de una dirección, lo cual no es preferible.

El separador para una batería secundaria según la presente invención incluye un aditivo en la capa de recubrimiento, y el aditivo es un tensioactivo no iónico basado en flúor.

Se conocen diversos tensioactivos convencionalmente. Por ejemplo, hay un tensioactivo no iónico que tiene un grupo alquilo como unidad estructural hidrófoba, un tensioactivo aniónico basado en flúor que contiene sulfonato como unidad estructural hidrófoba entre tensioactivos basados en flúor que tienen un átomo de flúor como unidad estructural hidrófoba, y un tensioactivo aniónico tal como una sal de amonio cuaternario. Sin embargo, estos no tienen el efecto de reducir la resistencia interna de la batería, sino que, más bien, hay un problema con la característica de aumentar la resistencia interna de la batería.

El tensioactivo no iónico basado en flúor puede ser, por ejemplo, un aducto de óxido de fluoroalquiletileno, un aducto de óxido de fluoroalquileniletileno, un aducto de óxido de fluoroalquilpropileno, un aducto de óxido de fluoroalquilenilpropileno, un aducto de óxido de perfluoroalquiletileno y un aducto de óxido de perfluoroalquileniletileno.

El separador para una batería secundaria según la presente invención incluye el 0,001 % en peso o menos del tensioactivo no iónico basado en flúor basándose en el total del material inorgánico y el aglutinante basado en acrilato en la capa de recubrimiento. Cuando el tensioactivo no iónico basado en flúor está contenido en una cantidad mayor del 0,001 % en peso, la tasa de impregnación de electrolito disminuye rápidamente, lo cual no es preferible.

El separador para baterías secundarias según la presente invención incluye la capa de recubrimiento que tiene una densidad de 2 g/m³ o menos. Cuando la densidad de la capa de recubrimiento es mayor de 2 g/m³, la tasa de impregnación de electrolito disminuye rápidamente, lo cual no es preferible.

La capa de recubrimiento de separador puede incluir además un material inorgánico, y el material inorgánico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT) (0<x<1, 0<y<1), PB(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT), hafnia (HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, SiC, vidrio de la serie de (LiAlTiP)_xO_y (0<x<4, 0<y<13), tiosulfato de litio y germanio (Li_xGe_yP_zS_w, 0<x<4, 0<y<1, 0<z<1, 0<w<5), nitrato de litio (Li_xN_y, 0<x<4, 0<y<2), vidrio de la serie de SiS₂ (Li_xSi_yS_z, 0<x<3, 0<y<2, 0<z<4), vidrio de la serie de P₂S₅ (Li_xP_yS_z, 0<x<3, 0<y<3, 0<z<7) y una mezcla de los mismos, pero la presente invención no se limita a lo mismo.

La presente invención también proporciona una celda de batería que comprende un conjunto de electrodos en la que el separador para una batería secundaria está interpuesto entre un electrodo positivo y un electrodo negativo. La celda de batería puede ser una batería secundaria de litio configurada para tener una estructura en la que un conjunto de electrodos está impregnado con un electrolito no acuoso que contiene sal de litio.

El electrodo positivo puede fabricarse, por ejemplo, aplicando una mezcla de electrodo positivo que comprende un material activo de electrodo positivo sobre un colector de corriente de electrodo positivo y secando la mezcla de electrodo positivo. La mezcla de electrodo positivo puede comprender además opcionalmente un aglutinante, un agente conductor, una carga y similares, según se necesite.

En general, el colector de corriente de electrodo positivo se fabrica para tener un grosor de 3 μm a 500 μm. El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente restringido, siempre que el colector de corriente de electrodo positivo muestre una alta conductividad mientras que el colector de corriente de electrodo positivo no induce ningún cambio químico en una batería a la que se aplica el colector de corriente de electrodo positivo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede estar realizado de acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio o carbono sinterizado. Alternativamente, el colector de corriente de electrodo positivo puede estar realizado de aluminio o acero inoxidable, cuya superficie está tratada con carbono, níquel, titanio o plata. Además, el colector de corriente de electrodo positivo puede tener un patrón irregular a escala micrométrica en la superficie del mismo para aumentar la fuerza de adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de corriente puede estar configurado de diversas formas, tal como las de una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de material textil no tejido.

El material activo de electrodo positivo puede ser un material capaz de someterse a una reacción electroquímica, y comprende un óxido de metal de transición de litio, que contiene dos o más metales de transición, por ejemplo, un compuesto en capas tal como óxido de litio-cobalto (LiCoO₂) y óxido de litio-níquel (LiNiO₂), que está sustituido con uno o más metales de transición; óxido de litio-manganeso sustituido con uno o más metales de transición; óxido de litio-níquel representado por LiNi_{1-y}M_yO₂ (donde M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zn o Ga, el óxido contiene al menos uno de estos elementos, e y satisface 0,01≤y≤0,9); óxido compuesto de litio-níquel-cobalto-manganeso representado por Li_{1+z}Ni_bMn_cCo_{1-(b+c+d)}M_dO_(2-e)A_e (donde -0,5≤z≤0,5, 0,1≤b≤0,8, 0,1≤c≤0,8, 0≤d≤0,2, 0≤e≤0,2, b+c+d<1, M = Al, Mg, Cr, Ti, Si o Y, y A = F, P o Cl) tal como Li_{1+z}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ y Li_{1+z}Ni_{0,4}Mn_{0,4}Co_{0,2}O₂; fosfato de metal y litio basado en olefina representado por Li_{1+x}M_{1-y}M'_yPO_{4-z}X_z (donde M es un metal de transición, preferiblemente, Fe, Mn, Co o Ni, M' = Al, Mg o Ti, X = F, S o N, y -0,5≤x≤0,5, 0≤y≤0,5, 0≤z≤0,1), y así sucesivamente, sin limitarse particularmente a los mismos.

El agente conductor se añade generalmente de modo que el agente conductor representa del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del compuesto que incluye el material activo de electrodo positivo. El agente

conductor no está particularmente restringido, siempre que el agente conductor muestre una alta conductividad sin inducir ningún cambio químico en una batería a la que se aplica el agente conductor. Por ejemplo, puede usarse como agente conductor grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono, tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibra conductora, tal como fibra de carbono o fibra metálica; polvo metálico, tal como polvo de fluoruro de carbono, polvo de aluminio o polvo de níquel; fibras cortas conductoras, tales como óxido de cinc o titanato de potasio; un óxido de metal conductor, tal como óxido de titanio; o sustancias conductoras, tales como derivados de polifenileno.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre un material activo y un agente conductor y en la unión con un colector de corriente. El aglutinante se añade generalmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del compuesto que incluye el material activo de electrodo positivo. Los ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonatado, caucho de estireno-butadieno, caucho de fluoro y diversos copolímeros.

La carga es un componente opcional usado para inhibir la expansión de un electrodo. No hay ningún límite particular para la carga, siempre que no provoque cambios químicos en una batería a la que se aplica la carga y esté realizada de un material fibroso. Como ejemplos de la carga, pueden usarse polímeros de olefina, tales como polietileno y polipropileno; y materiales fibrosos, tales como fibra de vidrio y fibra de carbono.

El electrodo negativo puede fabricarse, por ejemplo, recubriendo una mezcla de electrodo negativo que comprende un material activo de electrodo negativo sobre un colector de corriente de electrodo negativo y secando el colector de corriente de electrodo negativo recubierto. La mezcla de electrodo negativo puede comprender además opcionalmente los componentes anteriores tales como el agente conductor, el aglutinante, la carga y similares, según se necesite.

En general, el colector de corriente de electrodo negativo se fabrica para tener un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente restringido, siempre que el colector de corriente de electrodo negativo muestre una alta conductividad mientras que el colector de corriente de electrodo negativo no induce ningún cambio químico en una batería a la que se aplica el colector de corriente de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede estar realizado de cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio o carbono sinterizado. Alternativamente, el colector de corriente de electrodo negativo puede estar realizado de cobre o acero inoxidable, cuya superficie está tratada con carbono, níquel, titanio o plata, o una aleación de aluminio-cadmio. Además, el colector de corriente de electrodo negativo puede tener un patrón irregular a escala micrométrica formado en la superficie del mismo para aumentar la fuerza de adhesión de un material activo de electrodo negativo, de la misma manera que el colector de corriente de electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo negativo puede estar configurado de diversas formas, tal como las de una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma y un cuerpo de material textil no tejido.

El material activo de electrodo negativo puede incluir, por ejemplo, carbono tal como carbono no grafitizado y carbono basado en grafito; un óxido compuesto de metal, tal como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_x\text{O}_z$ (Me = Mn, Fe, Pb, Ge; Me' = Al, B, P, Si, elementos del grupo 1, 2 y 3 de la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); metal de litio; aleación de litio; aleación basada en silicio; aleación basada en estaño; un óxido de metal, tal como SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , y Bi_2O_5 ; un polímero conductor, tal como poliacetileno; o un material basado en Li-Co-Ni.

El aglutinante, el agente conductor y los componentes añadidos según se necesite son los mismos que los descritos para el electrodo positivo.

Además, opcionalmente pueden incluirse además otros componentes tales como un agente de control de la viscosidad y un promotor de la adhesión o pueden incluirse adicionalmente en una combinación de dos o más.

El agente de control de la viscosidad es un componente para controlar la viscosidad de una mezcla de electrodo para facilitar el mezclado de la mezcla de electrodo y recubrir la misma sobre un colector de corriente y puede añadirse en una cantidad del 30 % en peso basándose en un peso total de una mezcla de electrodo negativo. Los ejemplos del agente de control de la viscosidad incluyen, sin limitación, carboximetilcelulosa y poli(fluoruro de vinilideno).

El promotor de la adhesión es un componente auxiliar añadido para potenciar la adhesión entre un material activo de electrodo y un colector de corriente de electrodo y puede añadirse en una cantidad del 10 % en peso o menos basándose en la cantidad del aglutinante. Los ejemplos del promotor de la adhesión incluyen, sin limitación, ácido oxálico, ácido adípico, ácido fórmico, derivados de ácido acrílico y derivados de ácido itacónico.

El separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y, como separador, se usa una película de aislamiento delgada que tiene una alta permeabilidad a los iones y una excelente resistencia mecánica.

El separador tiene normalmente un diámetro de poro de 0,01 μm a 10 μm y un grosor de 5 μm a 300 μm . Como separador, se usa una hoja o material textil no tejido realizado de polímero de olefina tal como polipropileno y/o fibras de vidrio o polietileno, que tienen resistencia química e hidrofobicidad. Cuando se usa un electrolito sólido tal como un polímero como electrolito, el electrolito sólido también puede servir como separador.

El electrolito no acuoso que contiene sal de litio consiste en un electrolito no acuoso y una sal de litio. Como electrolito no acuoso, puede usarse un disolvente orgánico no acuoso, un electrolito sólido orgánico, un electrolito sólido inorgánico o similares.

Los ejemplos del disolvente orgánico no acuoso incluyen disolventes orgánicos no apróticos tales como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de ácido fosfórico, trimetoxi-metano, derivados de dioxolano, sulfolano, metil-sulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo.

Los ejemplos del electrolito orgánico sólido pueden incluir derivados de polietileno, derivados de poli(óxido de etileno), derivados de poli(óxido de propileno), polímeros de éster fosfórico, polilisina en agitación, sulfuro de poliéster, poli(alcohol vinílico), poli(fluoruro de vinilideno), polímeros que tienen grupos de disociación iónicos o similares.

Los ejemplos del electrolito sólido inorgánico pueden incluir nitruros, haluros y sulfatos de Li tales como Li_3N , LiI, Li_3Nl_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ o similares.

La sal de litio usada en el presente documento es un material fácilmente disuelto en el electrolito no acuoso y puede incluir, por ejemplo, LiCl, LiBr, LiI, LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, litio de cloroborano, litio carboxílico alifático bajo, 4-fenil-borato de litio, imidas o similares.

Adicionalmente, con el fin de mejorar las propiedades de carga-descarga y la retardancia de la llama, puede añadirse al electrolito, por ejemplo, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, derivados de nitrobenzono, azufre, colorantes de quinona-imina, oxazolidinona sustituida en N, imidazolidina sustituida en N,N, dialquil éter de etilenglicol, sales de amonio, pirrol, 2-metoxi-etanol, tricloruro de aluminio o similares. Si es necesario, con el fin de conferir ausencia de inflamabilidad, el electrolito puede incluir además disolventes que contienen halógeno tales como tetracloruro de carbono y trifluoruro de etileno. Además, con el fin de mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura, el electrolito puede incluir además gas de dióxido de carbono. Pueden incluirse además carbonato de fluoro-etileno (FEC), propeno-sultona (PRS) y similares en el electrolito.

En una realización preferida, puede añadirse una sal de litio tal como LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ y similares a una mezcla de carbonato cíclico de EC o PC como disolvente altamente dieléctrico y carbonato lineal de DEC, DMC o EMC como disolvente de baja viscosidad, para preparar un electrolito no acuoso que contiene sal de litio.

La presente invención también proporciona un paquete de batería que incluye la batería secundaria como celda unitaria y proporciona un dispositivo que incluye el paquete de batería.

Los ejemplos específicos del dispositivo pueden ser un dispositivo pequeño incluyendo un ordenador, un teléfono móvil y una herramienta eléctrica, y un dispositivo de tamaño medio y grande incluyendo una herramienta eléctrica accionada por un motor alimentado por batería; un vehículo eléctrico incluyendo un vehículo eléctrico (EV), un vehículo eléctrico híbrido (HEV) y un vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV); un vehículo eléctrico de dos ruedas incluyendo una bicicleta eléctrica (E-bike) y un escúter eléctrico (E-scooter); carrito de golf eléctrico; y un sistema de almacenamiento de potencia eléctrica. Sin embargo, la presente invención no se limita a lo mismo.

La estructura y el método de fabricación del paquete de batería y el dispositivo se conocen bien en la técnica a la que pertenece la presente invención y se omitirá una descripción detallada de los mismos.

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan únicamente para ilustración de la presente invención y no deben interpretarse como limitativos del alcance de la presente invención.

<Ejemplo 1>

Con el fin de preparar un agente de recubrimiento para una capa de recubrimiento de separador, se añadieron el 97 % en peso de Al_2O_3 como material inorgánico, el 3 % en peso de SG-L02 de GL Chem como aglutinante basado en acrilato y el 0,001 % en peso de FC4430 de 3M como tensioactivo no iónico basado en flúor, cuando la cantidad total del material inorgánico y el aglutinante basado en acrilato era del 100 % en peso, a agua como disolvente y se

agitaron para preparar un agente de recubrimiento.

Se recubrió el agente de recubrimiento sobre ambas superficies de un sustrato de separador realizado de un material poroso de polietileno que tiene un grosor de 9 μm para tener una densidad de capa de recubrimiento de 1,5 g/m^3 , y se secó para fabricar un separador.

<Ejemplo 2>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se recubrió la densidad de capa de recubrimiento de 1,8 g/m^3 en lugar de 1,5 g/m^3 en el ejemplo 1.

<Ejemplo 3>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se recubrió la densidad de capa de recubrimiento de 1,9 g/m^3 en lugar de 1,5 g/m^3 en el ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 1>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se recubrió la densidad de capa de recubrimiento de 2,3 g/m^3 en lugar de 1,5 g/m^3 en el ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 2>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se recubrió la densidad de capa de recubrimiento de 3,0 g/m^3 en lugar de 1,5 g/m^3 en el ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 3>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se usó el 0,002 % en peso del tensioactivo no iónico basado en flúor en lugar del 0,001 % en peso del tensioactivo no iónico basado en flúor en el ejemplo 3.

<Ejemplo comparativo 4>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se usó el 0,005 % en peso del tensioactivo no iónico basado en flúor en lugar del 0,001 % en peso del tensioactivo no iónico basado en flúor en el ejemplo 3.

<Ejemplo comparativo 5>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se usó el 0,01 % en peso del tensioactivo no iónico basado en flúor en lugar del 0,001 % en peso del tensioactivo no iónico basado en flúor en el ejemplo 3.

<Ejemplo 4>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se usó el 1,5 % en peso del aglutinante en lugar del 3 % en peso del aglutinante en el ejemplo 3.

<Ejemplo 5>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se usó el 5 % en peso del aglutinante en lugar del 3 % en peso del aglutinante en el ejemplo 3.

<Ejemplo 6>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se usó el 10 % en peso del aglutinante en lugar del 3 % en peso del aglutinante en el ejemplo 3.

<Ejemplo comparativo 6>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se usó el 15 % en peso del aglutinante en lugar del 3 % en peso del aglutinante en el ejemplo 3.

<Ejemplo comparativo 7>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto porque se usó un tensioactivo basado en hidrocarburo en lugar del tensioactivo no iónico basado en flúor en el ejemplo 4.

<Ejemplo comparativo 8>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se usó un tensioactivo basado en hidrocarburo en lugar del tensioactivo no iónico basado en flúor en el ejemplo 3.

<Ejemplo comparativo 9>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto porque se usó un tensioactivo basado en hidrocarburo en lugar del tensioactivo no iónico basado en flúor en el ejemplo 5.

<Ejemplo comparativo 10>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto porque se usó un tensioactivo basado en hidrocarburo en lugar del tensioactivo no iónico basado en flúor en el ejemplo 6.

<Ejemplo comparativo 11>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo comparativo 6, excepto porque se usó un tensioactivo basado en hidrocarburo en lugar del tensioactivo no iónico basado en flúor en el ejemplo comparativo 6.

<Ejemplo comparativo 12>

Se fabricó un separador de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto porque se usó el 15 % en peso del aglutinante en lugar del 3 % en peso del aglutinante en el ejemplo 3, y se recubrió la densidad de capa de recubrimiento de 2,9 g/m³ en lugar de 1,9 g/m³ en el ejemplo 3.

<Ejemplo experimental 1> Impregnación de electrolito

Se preparan un microscopio óptico digital (AD7013MZT(R4) de AnMo electronics corporation) y una regla de acero, y se ajusta un enfoque ajustando una altura del microscopio óptico digital para coincidir con la barra de escala del microscopio óptico digital y el valor medido de la regla de acero.

Se cortaron los separadores preparados en los ejemplos y los ejemplos comparativos a una anchura de 50 mm de anchura y una longitud de 50 mm, se colocaron sobre un portaobjetos de vidrio, y se unió una cinta adhesiva a cada vértice para fijar el separador sobre el portaobjetos de vidrio.

Se llenó una microjeringa de 10 µl con 2 µl de carbonato de propileno, se produjo una gotita y se dejó caer sobre el separador.

Inmediatamente después de añadir la gota, se pulsó un botón de captura para comprobar la forma de la gotita y se realizó una captura adicional después de 5 minutos.

Se midió la distancia de difusión de la gotita que se dejó caer sobre el separador en la dirección MD y la dirección TD.

En la tabla 1 a continuación se resumen las cantidades de cada componente en los ejemplos y los ejemplos comparativos.

[Tabla 1]

	Tipo de tensioactivo	Tensioactivo (% en peso)	Aglutinante (% en peso)	Densidad de capa de recubrimiento (g/m ³)
Ejemplo 1	Basado en flúor	0,001	3	1,5
Ejemplo 2		0,001	3	1,8
Ejemplo 3		0,001	3	1,9
Ejemplo comparativo 1		0,001	3	2,3
Ejemplo comparativo 2		0,001	3	3,0
Ejemplo comparativo 3		0,002	3	1,9
Ejemplo		0,005	3	1,9

comparativo 4				
Ejemplo comparativo 5		0,01	3	1,9
Ejemplo 4		0,001	1,5	1,9
Ejemplo 5		0,001	5	1,9
Ejemplo 6		0,001	10	1,9
Ejemplo comparativo 6		0,001	15	1,9
Ejemplo comparativo 7	Basado en hidrocarburo	0,001	1,5	1,9
Ejemplo comparativo 8		0,001	3	1,9
Ejemplo comparativo 9		0,001	5	1,5
Ejemplo comparativo 10		0,001	10	1,9
Ejemplo comparativo 11		0,001	15	1,9
Ejemplo comparativo 12		0,001	15	2,9

La figura 1 son fotografías de medición de una distancia de difusión del electrolito para los separadores de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2 con el fin de mostrar la diferencia en la impregnación dependiendo de una densidad de recubrimiento de la capa de recubrimiento de separador, y la figura 2 es un gráfico que muestra una distancia de difusión dependiendo de la densidad de recubrimiento de los separadores de la figura 1.

Haciendo referencia a las figuras 1 y 2, se midió que la distancia de difusión del ejemplo 1, que tiene la densidad de capa de recubrimiento más baja, era la más larga, y se midió que la distancia de difusión del ejemplo comparativo 2, que tiene la densidad de capa de recubrimiento más alta, era la más corta.

En particular, los ejemplos 1 a 3 que tienen la densidad de capa de recubrimiento de menos de 2 g/m^3 , muestran la distancia de difusión de $1,5 \text{ mm/2 } \mu\text{l}$ o más, y puede observarse que la impregnación mejora a medida que disminuye la densidad de recubrimiento.

Con el fin de confirmar la impregnación de electrolito dependiendo de la cantidad del tensioactivo, se midió la distancia de difusión usando cada uno de los separadores preparados en el ejemplo 2 y los ejemplos comparativos 3 a 5, y en la figura 3 se muestran fotografías de los mismos, y en la figura 4 se muestra un gráfico que muestra la distancia de difusión dependiendo de la cantidad del tensioactivo no iónico basado en flúor.

Haciendo referencia a las figuras 3 y 4, se mostró la distancia de difusión de $6,1 \text{ mm}$ en el caso del ejemplo 2 en el que se usó el $0,001 \%$ en peso del tensioactivo no iónico basado en flúor, mientras que los separadores de los ejemplos comparativos 3 a 5 en los que la cantidad del tensioactivo no iónico basado en flúor era mayor de $0,002 \text{ g/m}^2$ mostraron un resultado de menos del 50% de la distancia de difusión del separador del ejemplo 2.

Por tanto, puede observarse que la impregnación de electrolito se mejora significativamente cuando se incluye el tensioactivo no iónico basado en flúor en una cantidad del $0,001 \%$ en peso o menos.

La figura 5 es un gráfico que muestra la impregnación de electrolito dependiendo de una cantidad de un aglutinante cuando se usa un tensioactivo no iónico basado en flúor y la impregnación de electrolito dependiendo de una cantidad de un contenido de aglutinante cuando se usa un tensioactivo basado en hidrocarburo.

Haciendo referencia a la figura 5, cuando se usa el tensioactivo basado en hidrocarburo, se muestra que la distancia de difusión es menor de $2 \text{ mm/2 } \mu\text{l}$ independientemente de la cantidad del aglutinante, mientras que, cuando se usa el tensioactivo no iónico basado en flúor, se muestra que la distancia de difusión es de $2 \text{ mm/2 } \mu\text{l}$ o más si la cantidad del aglutinante es menor del $10,0 \%$ en peso.

Sin embargo, aunque se use el tensioactivo no iónico basado en flúor, se muestra la distancia de difusión de $1,4 \text{ mm/2 } \mu\text{l}$ cuando se incluye el $15,0 \%$ en peso del aglutinante.

Por tanto, puede observarse que, aunque se use el tensioactivo no iónico basado en flúor, se muestra una gran distancia de difusión únicamente cuando se incluye el aglutinante en menos del 10% en peso.

Además, en la figura 6 se muestran fotografía que comparan diferencias en la impregnación de cada uno de los separadores del ejemplo 2 y del ejemplo comparativo 6.

El ejemplo 2 de la figura 6 es la misma fotografía que el ejemplo 2 de la figura 3, y la figura 3 muestra un valor promedio de la distancia de difusión en la dirección MD y la distancia de difusión en la dirección TD de la figura 6.

5 Haciendo referencia a la figura 6, la distancia de difusión en la dirección MD del ejemplo 2 es de 6,6 mm y la distancia de difusión en la dirección TD del ejemplo 2 es de 5,5 mm, y la diferencia entre las mismas es de aproximadamente 1,2 veces y, por tanto, puede observarse que la distancia de difusión se muestra de una forma simétrica basándose en que el centro de la dirección TD y el centro de la dirección MD se intersecan entre sí.

10 Por otro lado, la distancia de difusión en la dirección MD del ejemplo comparativo 6 es de 2,0 mm y la distancia de difusión en la dirección TD del ejemplo comparativo 6 es de 0,8 mm, y la diferencia entre las mismas es de aproximadamente 2,5 veces y, por tanto, puede observarse que la distancia de difusión se muestra de una forma asimétrica basándose en que el centro de la dirección TD y el centro de la dirección MD se intersecan entre sí.

15 Mientras tanto, con el fin de preparar celdas de batería que incluyen los separadores del ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 12, se prepararon un electrodo positivo que incluía un material activo de electrodo positivo basado en níquel-cobalto-manganeso y un electrodo negativo que incluía grafito como material activo de electrodo negativo, y se fabricó un conjunto de electrodos interponiendo los separadores entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

20 Después de alojar el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, se inyectó una disolución de electrolito para impregnar el conjunto de electrodos en la disolución de electrolito, y se selló la carcasa de batería para fabricar una celda de batería.

25 Se midieron las características de ciclo de las celdas de batería y los resultados se muestran en la figura 7.

La prueba de medición de características de ciclo muestra los resultados de medir aproximadamente 180 veces el procedimiento de cargar una corriente constante/tensión constante a 0,8C y descargar a alta tasa a 0,5C.

30 Haciendo referencia a la figura 7, cuando se incluye el separador del ejemplo 3, muestra que la tasa de retención de la capacidad es de aproximadamente el 85 % cuando se realiza la carga y descarga 150 veces. Sin embargo, cuando se incluye el separador del ejemplo comparativo 12, muestra que la tasa de retención de la capacidad es de aproximadamente el 72 % cuando se realiza el mismo número de veces.

35 Por tanto, puede observarse que, cuando se incluye el separador para una batería secundaria según la presente invención, puede garantizarse una tasa de retención de la capacidad significativamente mejorada.

40 Los expertos en la técnica a la que pertenece la presente invención apreciarán que son posibles diversas aplicaciones y modificaciones basándose en la descripción anterior, sin alejarse del alcance de la presente invención.

Aplicabilidad industrial

45 Tal como resulta evidente a partir de la descripción anterior, un separador para una batería secundaria según la presente invención puede mejorar la humectabilidad de un sustrato de separador suprimiendo la generación de burbujas en una suspensión espesa configurada para formar una capa de recubrimiento y, por tanto, es posible mejorar significativamente la impregnación de electrolito.

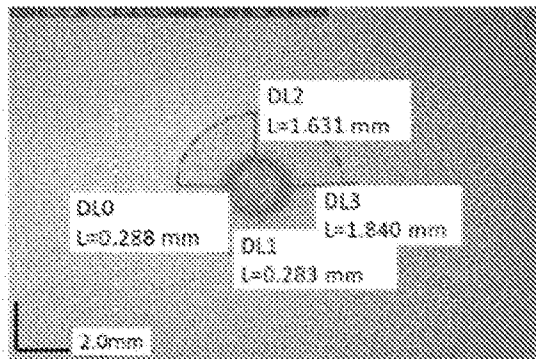
50 Es posible evitar que aparezca asimetría en la distancia de difusión del electrolito controlando la cantidad de un aglutinante basado en acrilato incluido en una capa de recubrimiento de separador.

Además, es posible reducir la resistencia del separador y garantizar la adhesión reduciendo la densidad de la capa de recubrimiento de separador.

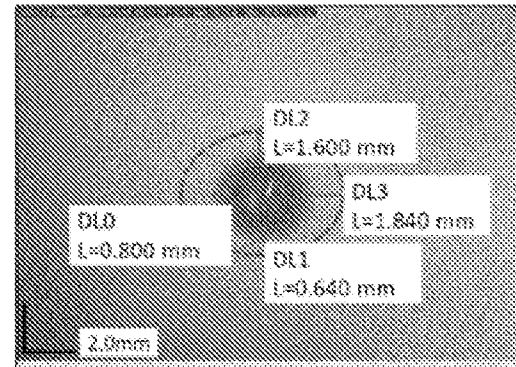
REIVINDICACIONES

1. Separador para una batería secundaria que tiene una capa de recubrimiento formada sobre un sustrato de separador, en el que
5 la capa de recubrimiento está formada sobre al menos una superficie del sustrato de separador,
la capa de recubrimiento comprende un aglutinante basado en acrilato y un aditivo,
10 el aditivo es un tensioactivo no iónico basado en flúor;
en el que una cantidad del aglutinante basado en acrilato presente es del 10 % en peso o menos basándose en un peso total de contenido en sólidos en la capa de recubrimiento excluyendo el aditivo;
15 en el que una cantidad del tensioactivo no iónico basado en flúor presente es del 0,001 % en peso o menos basándose en un total de un material inorgánico y el aglutinante basado en acrilato en la capa de recubrimiento; y
20 en el que una densidad de la capa de recubrimiento es de 2 g/m³ o menos.
2. Separador para la batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la cantidad del aglutinante basado en acrilato presente es del 5 % en peso o menos basándose en el peso total de contenido en sólidos en la capa de recubrimiento excluyendo el aditivo.
- 25 3. Separador para la batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el separador es un separador acuoso.
4. Separador para la batería secundaria según la reivindicación 1, en el que una diferencia en una distancia de difusión de un electrolito en cada una de una dirección MD y una dirección TD está dentro de un intervalo
30 de 1,5 veces, cuando se dejan caer 2 µl del electrolito.
5. Separador para la batería secundaria según la reivindicación 4, en el que una distancia de difusión promedio del separador es de 2,0 mm/2 µl a 7,0 mm/2 µl.
- 35 6. Separador para la batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento comprende además un material inorgánico.
7. Celda de batería que comprende:
40 un conjunto de electrodos en la que el separador para la batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 está interpuesto entre un electrodo positivo y un electrodo negativo.
8. Celda de batería según la reivindicación 7, en la que una tasa de retención de la capacidad de la celda de batería es del 80 % o más cuando se carga y se descarga la celda de batería 150 veces.
- 45 9. Paquete de batería que comprende la celda de batería según la reivindicación 7 u 8.

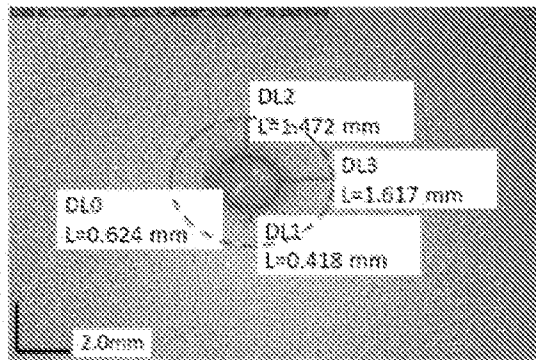
【FIG. 1】



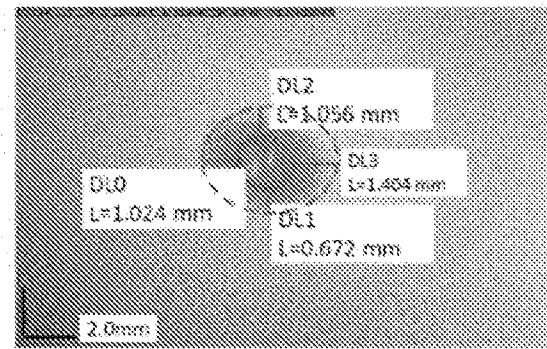
[Ejemplo 1]
Distancia de difusión promedio: 1,78 mm



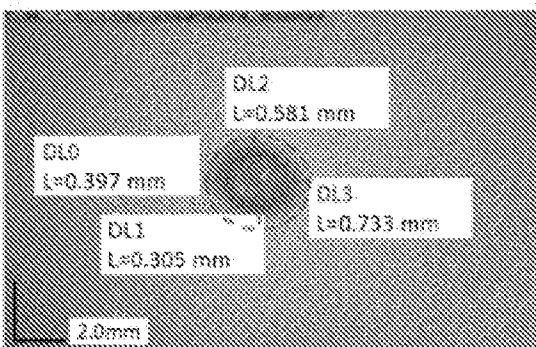
[Ejemplo 2]
Distancia de difusión promedio: 1,71 mm



[Ejemplo 3]
Distancia de difusión promedio: 1,51 mm

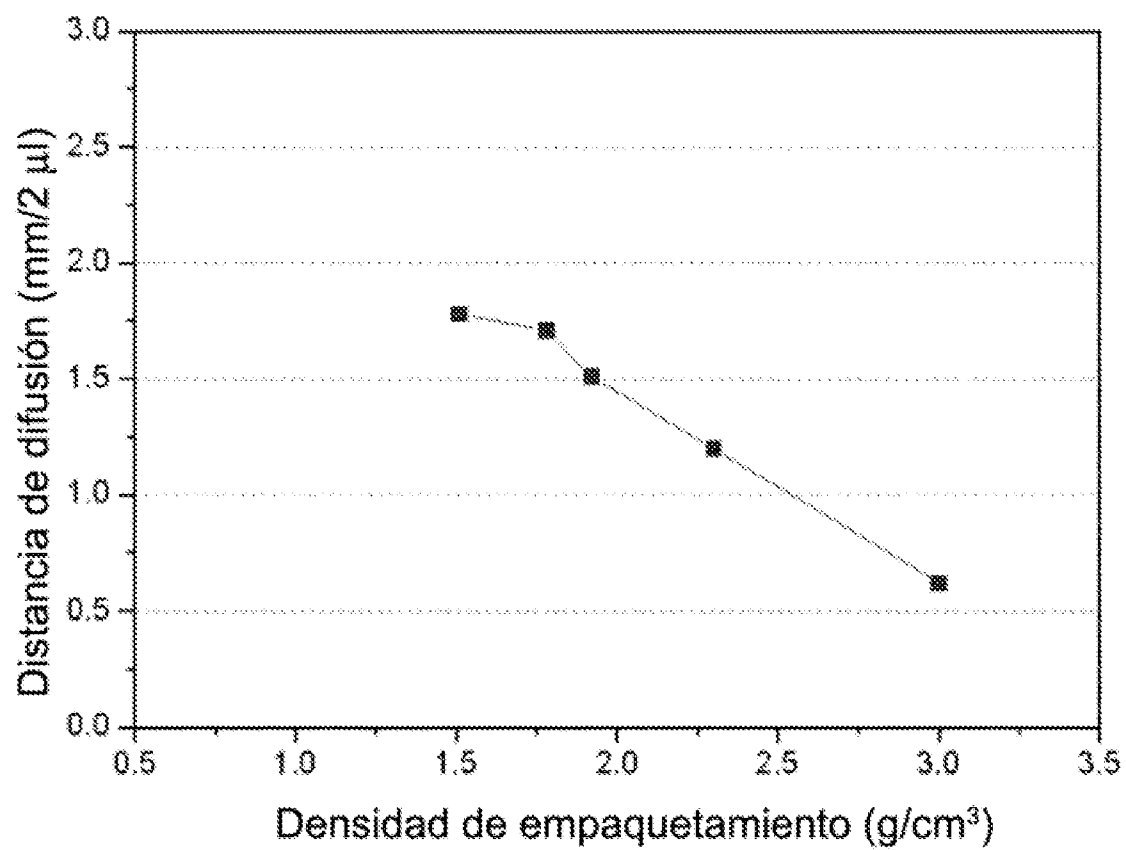


[Ejemplo comparativo 1]
Distancia de difusión promedio: 1,2 mm

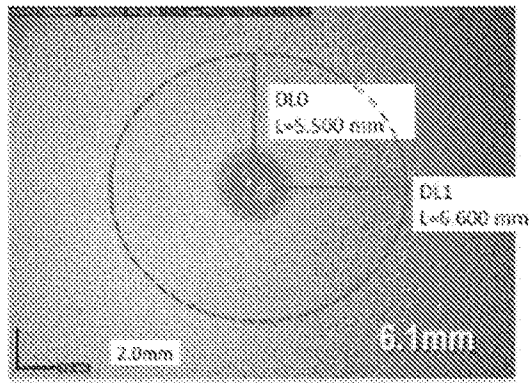


[Ejemplo comparativo 2]
Distancia de difusión promedio: 0,62 mm

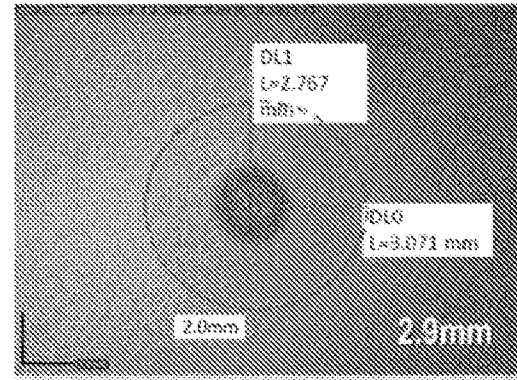
[FIG. 2]



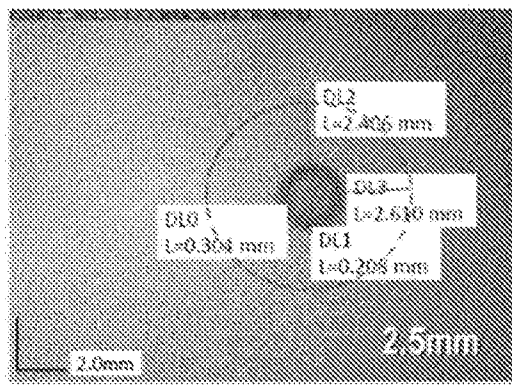
【FIG. 3】



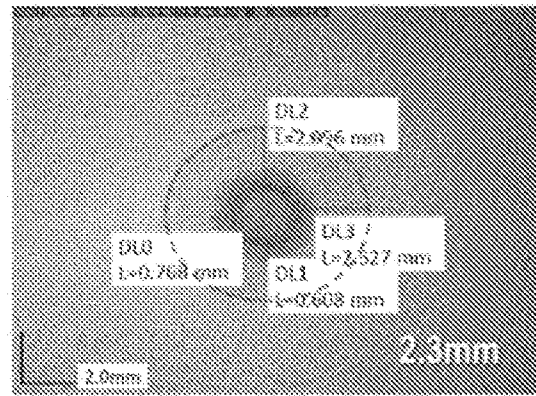
<Ejemplo 2>



<Ejemplo comparativo 3>

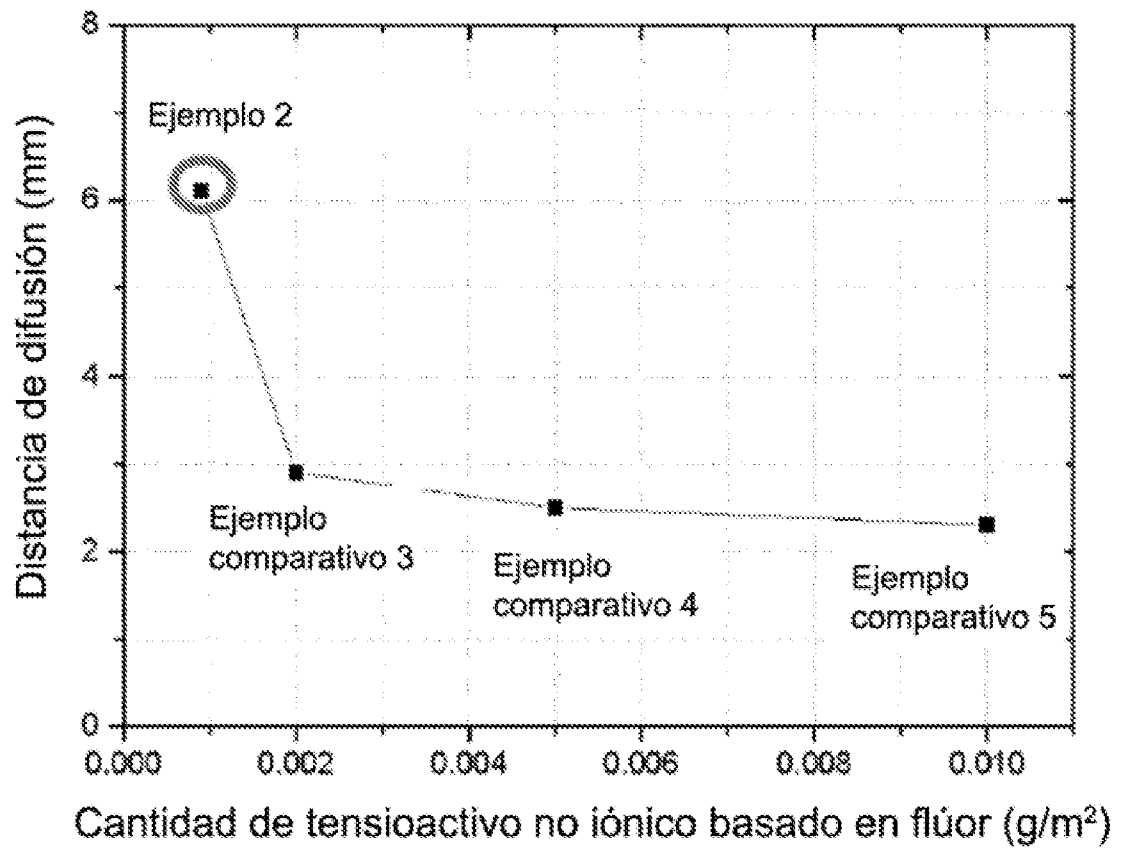


<Ejemplo comparativo 4>

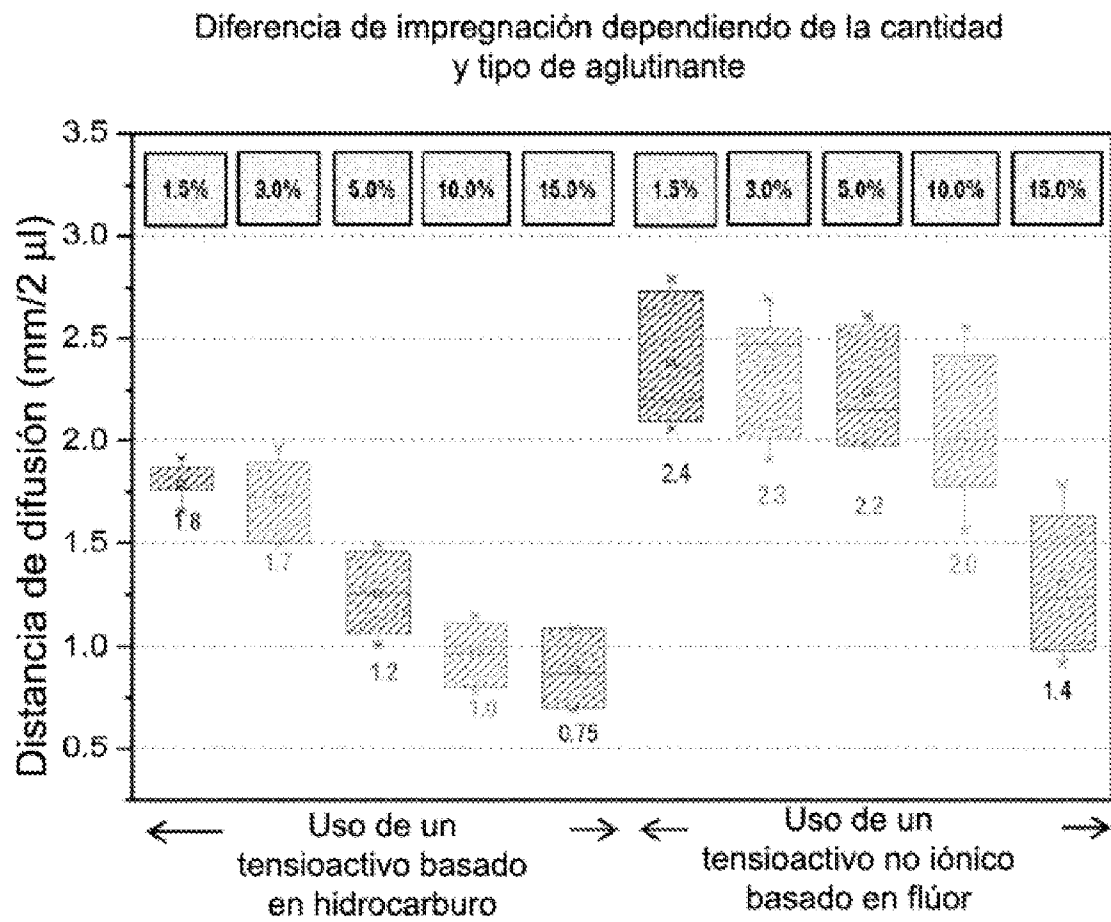


<Ejemplo comparativo 5>

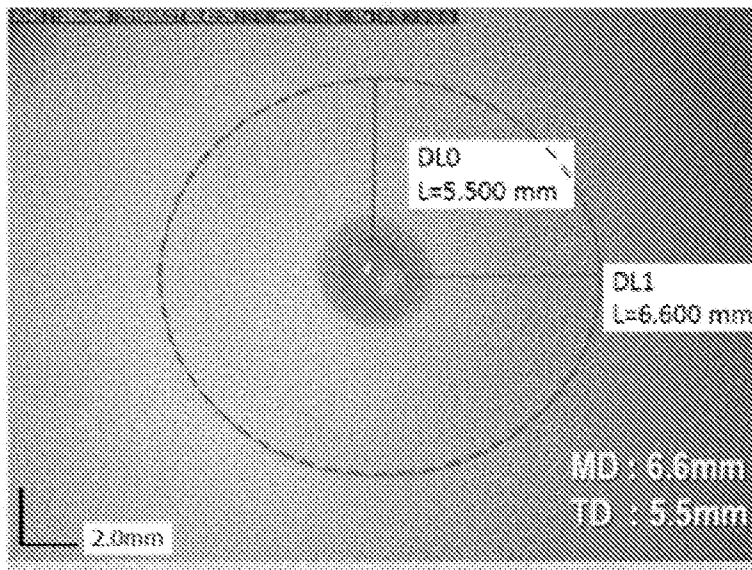
[FIG. 4]



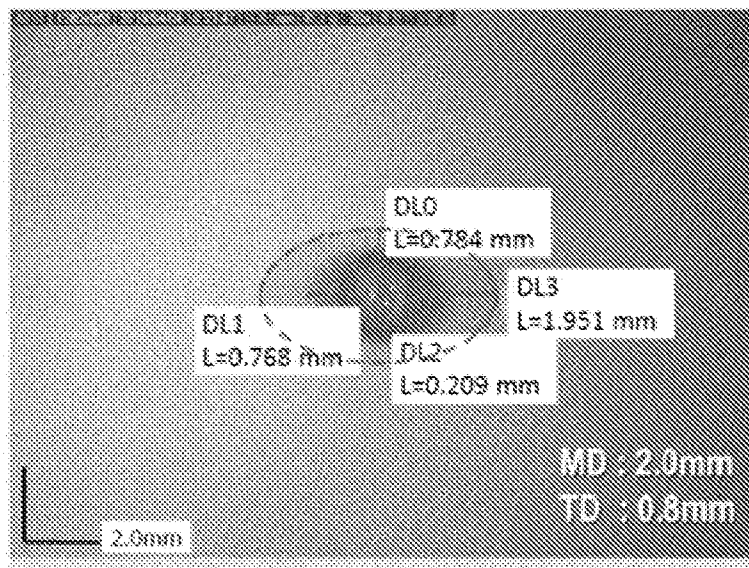
【FIG. 5】



【FIG. 6】



<Ejemplo 2>



<Ejemplo comparativo 6>

【FIG. 7】

