(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 963 552**

(51) Int. Cl.:

H01M 50/403 (2011.01)
H01M 50/40 (2011.01)
H01M 50/409 (2011.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 50/417 (2011.01)
H01M 50/42 (2011.01)
H01M 50/423 (2011.01)
H01M 50/426 (2011.01)
H01M 50/449 (2011.01)
H01M 50/46 (2011.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2020 PCT/EP2020/068213**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2021 WO21001302**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2020 E 20734557 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2023 EP 3994760**

(54) Título: **Recubrimiento de separador de batería**

(30) Prioridad:

01.07.2019 EP 19183740

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.04.2024

(73) Titular/es:

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A. (100.0%)
Via Lombardia, 20
20021 Bollate (MI), IT

(72) Inventor/es:

BISO, MAURIZIO y
SOLMI, MATILDE VALERIA

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Recubrimiento de separador de batería

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición acuosa que comprende polímeros de poliamida-imida salificada y poli(fluoruro de vinilideno) y su uso para la fabricación de componentes de celdas electroquímicas, tales como separadores.

Técnica anterior

Las baterías de ion litio se han vuelto esenciales en nuestra vida diaria. En el contexto del desarrollo sostenible, se espera que desempeñen una función más importante debido a que han atraído una atención cada vez mayor para sus usos en vehículos eléctricos y almacenamiento de energía renovable.

Las capas de separador son componentes importantes de las baterías. Estas capas sirven para prevenir el contacto del electrodo positivo y el electrodo negativo de la batería mientras se permite que el electrolito pase a través. Además, los atributos de rendimiento de la batería, tales como la vida útil y la potencia, puede verse afectados significativamente por la elección del separador.

En una batería de litio secundaria de la tecnología actual, una película porosa basada en poliolefina que tiene un espesor de 6 a 30 micrómetros se usa como separador. Para el material del separador, se puede usar polietileno (PE) que tiene un punto de fusión bajo para asegurar el llamado efecto de apagado, concretamente, la fusión de una resina del separador a o por debajo de una temperatura de desbordamiento térmico (calentamiento anormal) de la batería para cerrar los poros, aumentando así la resistencia interna de la batería y mejorando la seguridad de la batería en el momento del cortocircuito o similares.

Para el separador se usa, por ejemplo, una película estirada uniaxial o biaxialmente para proporcionar porosidad y mejorar la resistencia. La distorsión ocurre en la película debido al estiramiento, y así cuando se expone a una alta temperatura, la contracción ocurrirá debido al estrés residual. La temperatura de contracción está muy próxima al punto de fusión, es decir, la temperatura de desbordamiento. Como resultado, en el caso de uso de un separador de película porosa basada en poliolefina, cuando la temperatura de la batería alcanza la temperatura de desbordamiento debido a anomalías en la carga o similares, se debe disminuir inmediatamente la corriente para prevenir que suba la temperatura de la batería. Si los poros no están lo suficientemente cerrados y la corriente se disminuye inmediatamente, la temperatura de la batería aumentará fácilmente hasta la temperatura de contracción del separador, causando un riesgo de desbordamiento térmico debido a un cortocircuito interno.

Para prevenir un cortocircuito causado por la contracción térmica, se han propuesto métodos de uso de separadores de una película microporosa de resina resistente al calor o una tela no tejida. Por ejemplo, el documento de patente EP3054502 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) desvela un separador formado de una película porosa que tiene una película microporosa de poliolefina y una capa de recubrimiento de polímero termoplástico que cubre al menos una parte de al menos una de las superficies de la película microporosa de poliolefina, en donde la capa de recubrimiento de polímero termoplástico contiene un polímero termoplástico seleccionado del grupo que consiste en un polímero de dieno, un polímero acrílico y un polímero de flúor.

Aunque los separadores mencionados anteriormente fabricados de una resina resistente al calor tienen una excelente estabilidad dimensional a alta temperatura y se pueden fabricar más delgados, no tienen la llamada característica de desbordamiento, concretamente, una característica de que los poros se cerrarán a alta temperatura; el separador no puede proporcionar seguridad suficiente a una anomalía, específicamente cuando la temperatura de la batería sube rápidamente debido a un cortocircuito externo o un cortocircuito interno.

Como tecnología para resolver dichos problemas, por ejemplo, el documento de patente US9343719 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) muestra un separador fabricado de una capa porosa que contiene óxido metálico y un aglutinante de polímero que se lamina sobre al menos una superficie de una resina de poliolefina de película porosa. El separador se produce aplicando una disolución de recubrimiento que contiene el óxido metálico, el aglutinante de polímero y un ácido volátil sobre al menos una superficie de la película porosa de resina de poliolefina.

Se han estudiado nuevos aglutinantes basados en poliamida-imida (PAI) para su uso como recubrimiento de película porosa de resina de poliolefina. Sin embargo, la mayoría de las PAI solo son solubles en disolventes orgánicos, tales como N-metil-2-pirrolidona (NMP).

El documento de patente JP2016081711 (TDK CORP) desvela un separador que comprende una capa porosa que incluye poliolefina como su matriz y una capa porosa que contiene PAI laminada sobre al menos una cara de la capa porosa, siendo la laminación producida por colada de una disolución de dicha PAI en NMP sobre dicha poliolefina.

Se conocen en la técnica polímeros de fluoruro de vinilideno (VDF) que son adecuados como aglutinantes para la fabricación de electrodos y/o separadores de material compuesto, y/o como recubrimientos de separadores porosos para su uso en dispositivos electroquímicos de tipo no acuoso, tales como baterías, preferentemente baterías secundarias, y capacitores eléctricos de doble cara, y se ha intentado el uso de dispersiones acuosas de polímeros de VDF que poseen todas las propiedades requeridas para ser usadas en el campo de componentes para baterías secundarias.

Por ejemplo, el documento de patente WO 2013/120858 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY SPA) desvela un proceso para la fabricación de separadores de material compuesto para baterías, comprendiendo dicho proceso aplicar sobre una capa de sustrato una composición de recubrimiento que comprende un látex acuoso que comprende un polímero de fluoruro de vinilideno y un material de carga inorgánico no electroactivo, tal como alúmina.

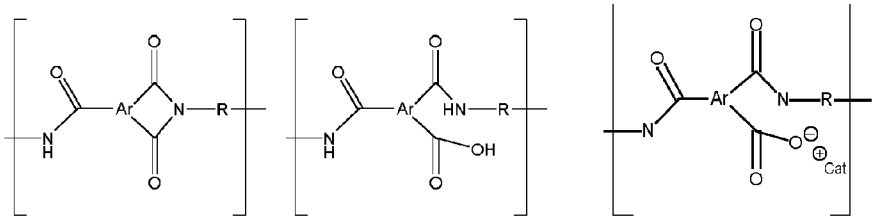
En el campo técnico de las baterías, en particular de las baterías de litio, se siente el problema de proporcionar un separador recubierto capaz de proporcionar propiedades de resistencia al calor y función de desbordamiento al material de sustrato separador y que, al mismo tiempo, reduzca el peso del separador y de toda la batería y se preparen recubriendo composiciones que incluyen disolventes respetuosos con el medioambiente, tales como agua.

Sumario de la invención

Sorprendentemente, el solicitante descubrió que cuando un separador para una celda electroquímica se prepara recubriendo al menos parcialmente una capa de sustrato con una composición acuosa que comprende al menos una cierta PAI modificada y un látex acuoso que comprende un fluoruro de vinilideno, se puede resolver dicho problema.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición acuosa [composición (C)] para su uso en la preparación de separadores recubiertos para dispositivos electroquímicos que comprenden:

i) al menos un polímero de poliamida-imida salificada (PAI-Sal) que comprende más del 50 % en moles de unidades recurrentes R_{PAI} seleccionadas del grupo que consiste en unidades de cualquiera de las fórmulas generales (R_{PAI}-a) (R_{PAI}-b) y (R_{PAI}-c):

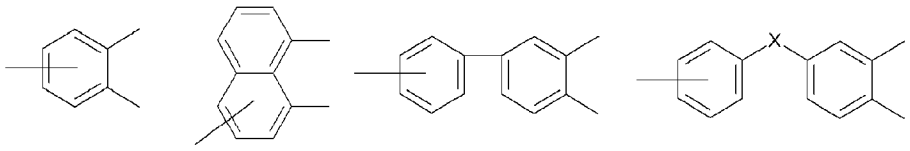


R_{PAI}-a R_{PAI}-b R_{PAI}-c

a condición de que R_{PAI}-c represente al menos 30 % en moles de unidades recurrentes en la poliamida-imida salificada (PAI-Sal),

en donde:

- Ar es un grupo aromático trivalente; preferentemente Ar se selecciona del grupo que consiste en las siguientes estructuras:



y estructuras opcionalmente sustituidas correspondientes,

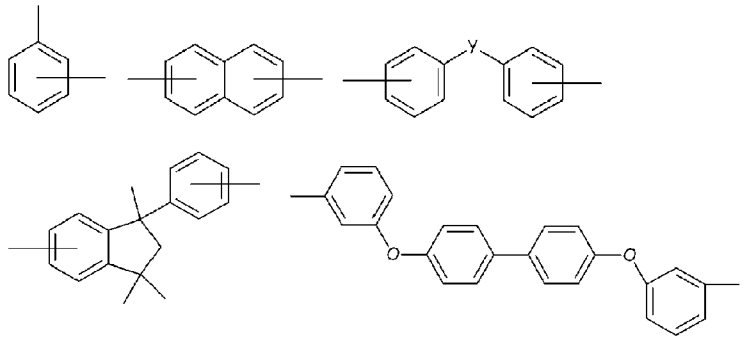
en donde X se selecciona del grupo que consiste en -O-, -C(O)-, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-(CF_2)_n-$, siendo n un número entero desde 1 hasta 5;

X se selecciona del grupo que consiste en -O-, -C(O)-, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$ y

$-(CF_2)_p-$;

n es un número entero desde 1 hasta 5;

R es un grupo aromático divalente seleccionado del grupo que consiste en:



y estructuras opcionalmente sustituidas correspondientes,

Y se selecciona del grupo que consiste en -O-, -S-, -SO_2-, -CH_2-, -C(O)-, -$C(CF_3)_2$-, -$(CF_2)_q$-, siendo q un número entero desde 0 hasta 5; y

Cat^+ es un catión monovalente seleccionado preferentemente de cationes de metales alcalinos, más preferentemente se selecciona de Na^+, K^+ y Li^+, incluso más preferentemente es Li^+;

ii) una dispersión acuosa que comprende al menos un medio acuoso (M) y al menos un polímero de fluoruro de vinilideno (VDF) [polímero (F)] en la forma de partículas primarias que tienen un tamaño promedio de partículas primarias inferior a 1 µm, como se mide según ISO 22412 [látex (D)].

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un proceso de preparación de la composición acuosa (C) como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicho proceso mezclar:

- al menos una PAI-Sal como se ha definido anteriormente; y
- un látex (D) como se ha definido anteriormente.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición acuosa (C) de la invención en un proceso para la preparación de un separador recubierto para una celda electroquímica, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:

i) proporcionar una capa de sustrato no recubierta [capa (P)];

ii) proporcionar la composición (C) como se ha definido anteriormente;

iii) aplicar dicha composición (C) obtenida en la etapa ii) al menos parcialmente sobre al menos una porción de dicha capa de sustrato (P), proporcionando así una capa de sustrato al menos parcialmente recubierta; y

iv) secar dicha capa de sustrato al menos parcialmente recubierta obtenida en la etapa iii) para proporcionar un separador recubierto.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un separador recubierto para una celda electroquímica obtenible por el proceso que se ha definido anteriormente.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una celda electroquímica, tal como una batería secundaria o un capacitor, que comprende el separador recubierto como se ha definido anteriormente.

Descripción de realizaciones

En el contexto de la presente invención, el término "porcentaje en peso" (% en peso) indica el contenido de un componente específico en una mezcla, calculado como la relación entre el peso del componente y el peso total de la mezcla. Cuando se hace referencia a las unidades recurrentes derivadas de un cierto monómero en un polímero/copolímero, el porcentaje en peso (% en peso) indica la relación entre el peso de las unidades recurrentes de dicho monómero con respecto al peso total del polímero/copolímero. Cuando se hace referencia al contenido de sólidos totales (TSC) de una composición líquida, el porcentaje en peso (% en peso) indica la relación entre el peso de todos los componentes no volátiles en el líquido.

Por el término "separador", se pretende indicar por este documento una monocapa porosa o material polimérico multicapa que separa eléctrica y físicamente electrodos de polaridades opuestas en una celda electroquímica y es permeable a los iones que circulan entre ellos.

Por el término "celda electroquímica" se pretende indicar por este documento una celda electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito líquido, en donde un separador monocapa o multicapa está adherido a al menos una superficie de uno de dichos electrodos.

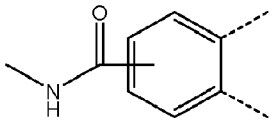
Los ejemplos no limitantes de celdas electroquímicas incluyen, en particular, baterías, preferentemente baterías secundarias, y capacitores eléctricos de doble capa.

Con el fin de la presente invención, por "batería secundaria" se prevé indicar una batería recargable. Ejemplos no limitantes de baterías secundarias incluyen, en particular, batería secundarias alcalinas o alcalinotérreas.

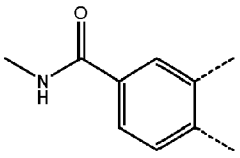
Por el término "acuoso" se pretende indicar por este documento un medio que comprende agua pura y agua combinada con otros componentes que no cambian sustancialmente las propiedades físicas y químicas presentadas por el agua.

En el contexto de la invención, el término "capa de sustrato" prevé indicar por este documento cualquiera de un sustrato monocapa que consiste en una única capa o un sustrato multicapa que comprende al menos dos capas adyacentes entre sí.

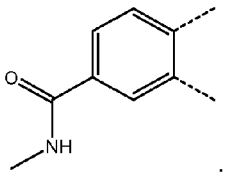
En las fórmulas que siguen, el enlace amida flotante indica que la amida se puede unir a cualquiera de los carbonos más próximos al enlace amida flotante en el anillo. En otras palabras,



en cada fórmula representa tanto



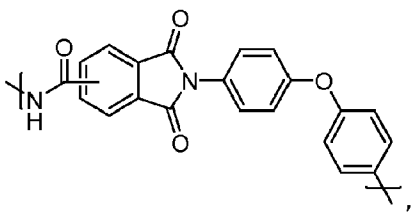
y



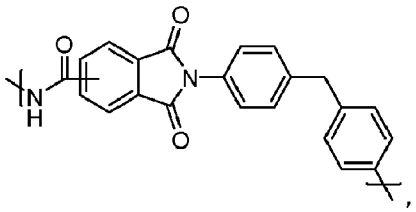
.

En una realización preferida de la presente invención, Cat^+ en las unidades recurrentes R_{PAI}-c es Li^+, y PAI-Sal es poliamida-imida de litio (LiPAI).

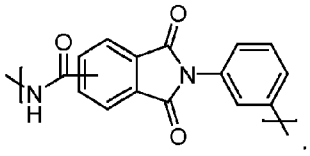
En algunas realizaciones, unidades recurrentes R_{PAI}-a en LiPAI se seleccionan de al menos una unidad recurrente de la fórmula:



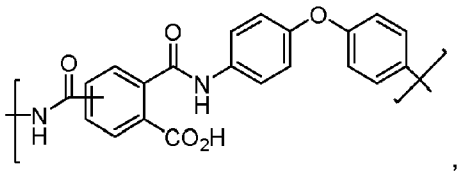
,

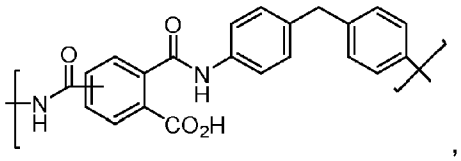


y

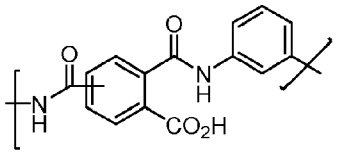


En algunas realizaciones, unidades recurrentes R_{PAI}-b en LiPAI se seleccionan de al menos una unidad recurrente de la fórmula:

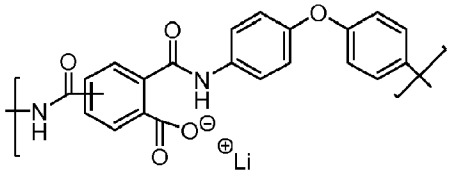


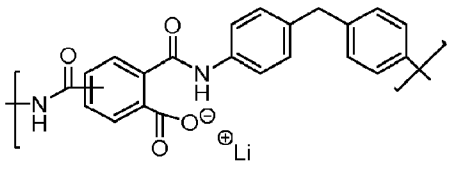


y

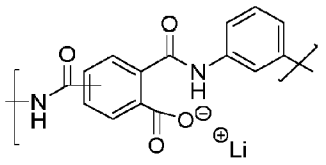


En algunas realizaciones, unidades recurrentes R_{PAI}-c en LiPAI se seleccionan de al menos una unidad recurrente de la fórmula:

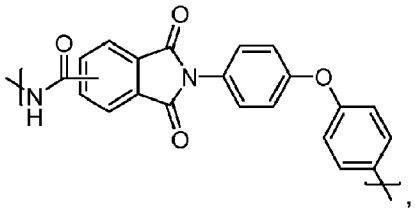


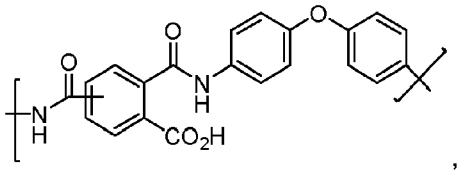


y

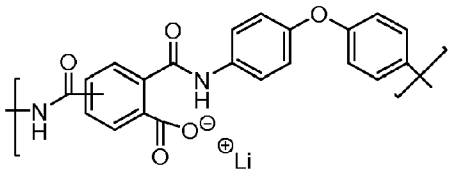


En algunas realizaciones, las unidades recurrentes R_{PAI}-a, R_{PAI}-b, y R_{PAI}-c en LiPAI son respectivamente unidades de las fórmulas:

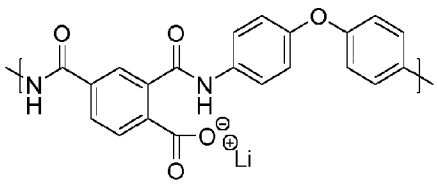




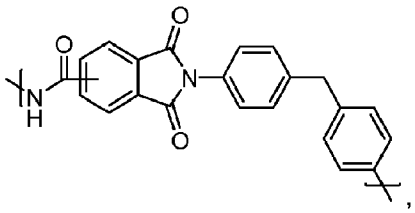
y

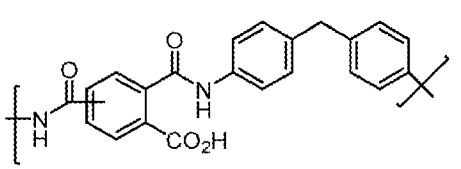


Preferentemente, las unidades recurrentes R_{PAI}-c en LiPAI son unidades de la fórmula :

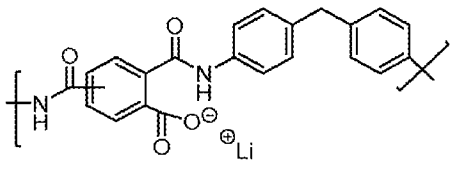


En algunas realizaciones, las unidades recurrentes R_{PAI}-a, R_{PAI}-b, y R_{PAI}-c en LiPAI son respectivamente unidades de las fórmulas:

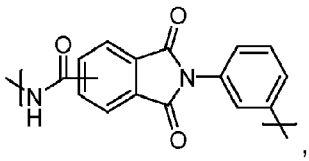




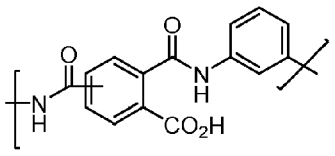
y



En algunas realizaciones, las unidades recurrentes R_{PAI}-a, R_{PAI}-b, y R_{PAI}-c en LiPAI son respectivamente unidades de las fórmulas:

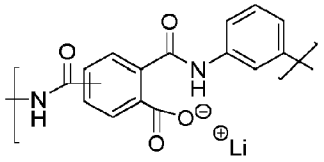


,



,

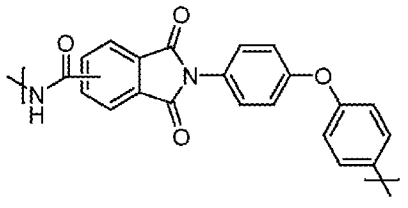
y



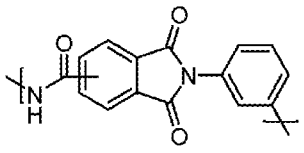
.

En algunas realizaciones, LiPAI comprende más de una, por ejemplo, dos, de cada una de las unidades recurrentes R_{PAI}-a, R_{PAI}-b y R_{PAI}-c. Por consiguiente, en algunos aspectos LiPAI comprende:

a) unidades recurrentes R_{PAI}-a de las fórmulas:

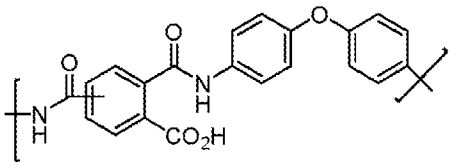


y

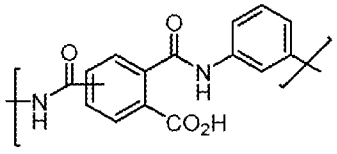


,

b) unidades recurrentes R_{PAI}-b de las fórmulas:



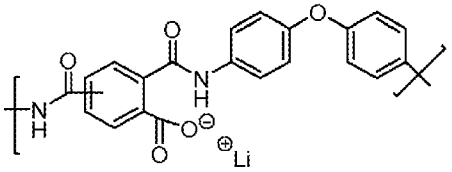
y



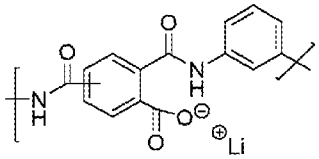
,

y

c) unidades recurrentes R_{PAI}-c de las fórmulas:



y



.

En algunas realizaciones, PAI-Sal incluye menos del 50 % en moles, preferentemente menos del 49 % en moles, 45 % en moles, 40 % en moles, 30 % en moles, 20 % en moles, 10 % en moles, 5 % en moles, 2 % en moles, 1 % en moles de unidades recurrentes R_{PAI}-a. En algunas realizaciones, PAI-Sal está libre de unidades recurrentes R_{PAI}-a.

En algunas realizaciones, PAI-Sal incluye menos del 70 % en moles, preferentemente menos del 60 % en moles, 50 % en moles, 40 % en moles, 30 % en moles, 20 % en moles, 10 % en moles, 5 % en moles, 2 % en moles, 1 % en moles de unidades recurrentes R_{PAI}-b.

Preferentemente, PAI-Sal incluye al menos 30 % en moles, 35 % en moles, 40 % en moles, 45 % en moles, 50 % en moles, 60 % en moles, 70 % en moles, 80 % en moles, 90 % en moles, 95 % en moles, 99 % en moles de unidades recurrentes R_{PAI}-c. Lo más preferentemente, todas las unidades recurrentes en PAI-Salt son unidades recurrentes R_{PAI}-c.

En algunas realizaciones, la relación molar R_{PAI}-a / (R_{PAI}-b+ R_{PAI}-c) es 1,0 o menos, preferentemente 0,9, 0,8. 0,7, 0,6, 0,5, 0,4. 0,3, 0,2, 0,1 o menos.

En algunas realizaciones, la relación molar R_{PAI}-c/ (R_{PAI}-a + R_{PAI}-b) es 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0 o más. Por ejemplo, la relación molar R_{PAI}-c/ (R_{PAI}-a + R_{PAI}-b) es preferentemente mayor que 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 99.

En una realización preferida, la cantidad de unidades recurrentes R_{PAI}-b varía desde el 0 hasta el 50 % en moles, y la cantidad de unidades recurrentes R_{PAI}-c varía desde el 50 hasta el 100 % en moles.

La determinación de las cantidades relativas de unidades recurrentes R_{PAI}-b y R_{PAI}-c en PAI-Sal se puede realizar por cualquier método adecuado. Por ejemplo, la cantidad de unidades recurrentes R_{PAI}-a (grado de imidización) se puede evaluar por RMN y la cantidad de unidades recurrentes R_{PAI}-b y R_{PAI}-c se puede evaluar por RMN, análisis elemental o valoración.

PAI-Sal tiene un equivalente de ácido superior a 300 gramos por equivalente (g/eq) de ácido. Preferentemente, PAI-Sal tiene un equivalente de ácido superior a 325 g/eq, más preferentemente superior a 350 g/eq, y lo más preferentemente al menos 375 g/eq o más.

PAI-Sal es soluble en agua. Como se usa en el presente documento, "soluble en agua" o "soluble en agua" significa que al menos el 99 % en peso de PAI-Sal, basado en el peso total de PAI-Sal, se disuelve en agua desionizada para formar una disolución homogénea a 23 °C con agitación moderada.

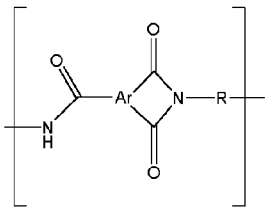
En algunas realizaciones, PAI-Sal tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de al menos 1000 g/mol, preferentemente al menos 2000 g/mol, más preferentemente al menos 4000 g/mol. En algunas realizaciones, PAI-Sal tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de como máximo 10000 g/mol, preferentemente como máximo 8000 g/mol, más preferentemente como máximo 6000 g/mol.

PAI-Sal usado en la presente invención se puede preparar a partir de la poliamida-imida (PAI) correspondiente por neutralización de grupos ácido ámico con una sal correspondiente de metal alcalino en un disolvente.

LiPAI usada en la presente invención se puede preparar a partir de la poliamida-imida (PAI) correspondiente por neutralización de grupos ácido ámico con una sal de litio en un disolvente.

Como se usa en el presente documento, "poliamida-imida (PAI)" significa cualquier polímero que comprende:

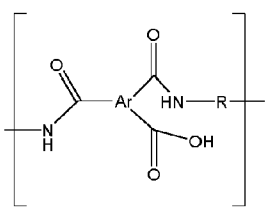
0 al 50 % en moles de al menos una unidad recurrente R_{PAI}-a de la fórmula:



(R_{PAI}-a)

y

50 al 100 % en moles de al menos una unidad recurrente R_{PAI}-b de la fórmula:



(R_{PAI}-b),

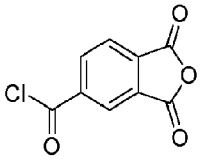
a condición de que las unidades recurrentes R_{PAI}-a y R_{PAI}-b representen conjuntamente más del 50 % en moles, preferentemente al menos el 60 % en moles, 75 % en moles, 90 % en moles, 95 % en moles, 99 % en moles de unidades recurrentes en PAI, y Ar y R son como se han definido anteriormente.

Los polímeros de poliamida-imida están disponibles de Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C. con la marca registrada, TORLON® PAI.

PAI se puede fabricar según métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, procesos para preparar polímeros de PAI se desvelan con detalle en la patente británica n.º 1.056.564, la patente de EE. UU. n.º 3.661.832 y la patente de EE. UU. n.º 3.669.937.

PAI se puede fabricar por un proceso que incluye la reacción de policondensación entre al menos un monómero de ácido elegido de anhídrido trimelítico y haluros de monoácido de anhídrido trimelítico y al menos un comonómero elegido de diaminas y diisocianatos. En algunas realizaciones, la relación molar del al menos un monómero de ácido y el comonómero es 1:1.

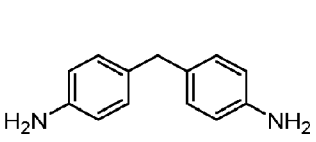
Entre los haluros de monoácido de anhídrido trimelítico, se prefiere el cloruro de monoácido de anhídrido trimelítico (TMAC):



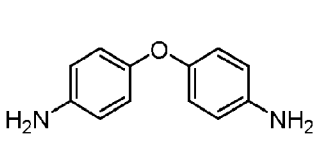
TMAC

Cuando se polimerizan, los monómeros de ácido pueden existir en cualquiera de una forma de imida o una forma de ácido ámico.

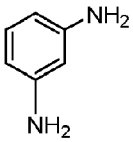
El comonómero puede comprender uno o dos anillos aromáticos. Preferentemente, el comonómero es una diamina. Más preferentemente, la diamina se selecciona del grupo que consiste en 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA), 4,4'-diaminodifenil éter (ODA), m-fenilendiamina (MPDA), y combinaciones de los mismos:



MDA



ODA



MPDA

La sal de metal alcalino puede ser cualquier sal de litio capaz de neutralizar grupos ácido ámico.

En algunas realizaciones, para preparar LiPAI, la sal de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en carbonato de litio, hidróxido de litio, bicarbonato de litio y combinaciones de los mismos, preferentemente carbonato de litio.

El disolvente puede ser cualquier disolvente capaz de disolver la sal de metal alcalino y la PAI-Sal resultante.

En algunas realizaciones, para preparar LiPAI, el disolvente se selecciona preferentemente de al menos uno de agua, NMP y alcoholes, tales como, por ejemplo, metanol, isopropanol y etanol.

Preferentemente, el disolvente se selecciona de al menos uno de agua, NMP y alcoholes, tales como, por ejemplo, metanol, isopropanol y etanol.

Preferentemente, el disolvente incluye menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 2 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso de NMP. Más preferentemente, el disolvente está libre de NMP. Lo más preferentemente, el disolvente es agua.

Preferentemente, la concentración de sal de litio en el disolvente varía desde el 0,1 hasta el 30 % en peso, preferentemente desde el 1 hasta el 30 % en peso, más preferentemente 5 al 15 % en peso, basado en el peso total del disolvente y la sal de litio.

La LiPAI usada en la presente invención se prepara usando la concentración de la sal de litio en el disolvente que permite proporcionar al menos 0,75 eq, 1 eq, 1,5 eq, 2 eq, 2,5 eq, 3 eq, 4, eq de litio con respecto a grupos ácido.

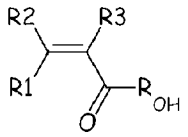
La concentración de la sal de litio en el disolvente proporciona preferentemente como máximo 5 eq., preferentemente como máximo 4 eq. de litio con respecto a grupos ácido.

La disolución de la sal de metal alcalino y PAI (o PAI-Sal) se calienta preferentemente hasta una temperatura que varía desde 50 °C hasta 90 °C, preferentemente desde 60 °C hasta 80 °C, lo más preferentemente desde 65 °C hasta 75 °C, preferentemente durante un tiempo que varía desde algunos segundos hasta 6 horas.

El pH de PAI-Sal obtenida como se ha detallado anteriormente se reduce preferentemente añadiendo a la mezcla de reacción después de la salificación al menos una fuente de ácido, por ejemplo, como un ácido mineral o como un ácido orgánico, tal como ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido benzoico, o como una especie generadora de ácido, tal como un polímero que tiene sitios ácidos.

Tras la salificación, la concentración de PAI-Sal en la disolución varía preferentemente desde el 1 hasta el 20 % en peso, preferentemente 5 al 15 % en peso, lo más preferentemente 5 al 10 % en peso, basado en el peso total de PAI-Sal y el disolvente.

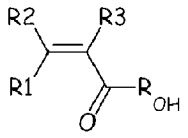
El polímero (F) puede comprender además unidades recurrentes derivadas de al menos un monómero (met)acrílico (MA) hidrófilo de la fórmula:



en donde cada uno de R1, R2, R3, iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_1-C_3, y R_{OH} es un grupo hidroxilo o un resto hidrocarburo C_1-C_5 que comprende al menos un grupo hidroxilo.

Se entiende que el término "al menos un monómero (met)acrílico (MA) hidrófilo" significa que el polímero (F) puede comprender unidades recurrentes derivadas de uno o más de un monómero (met)acrílico (MA) hidrófilo como se ha descrito anteriormente. En el resto del texto, las expresiones "monómero (met)acrílico (MA) hidrófilo" y "monómero (MA)" se entienden, para los fines de la presente invención, tanto en el plural como el singular, es decir que indican tanto uno como más de un monómero (met)acrílico (MA) hidrófilo.

El monómero (met)acrílico (MA) hidrófilo obedece preferentemente a la fórmula:

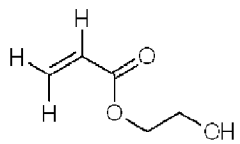


en donde cada uno de R1, R2, R_{OH} tienen los significados que se han definido anteriormente, y R3 es hidrógeno; más preferentemente, cada uno de R1, R2, R3 es hidrógeno, mientras que R_{OH} tiene el mismo significado que se ha detallado anteriormente.

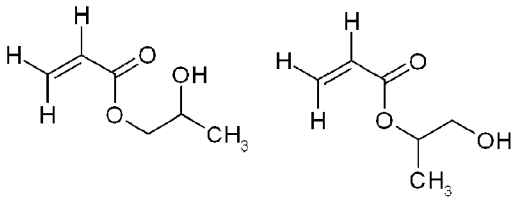
Los ejemplos no limitantes de monómeros (met)acrílicos (MA) hidrófilos son en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo; (met)acrilatos de hidroxietilhexilo.

El monómero (MA) se selecciona más preferentemente de:

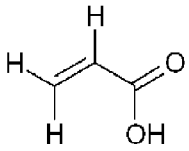
- acrilato de hidroxietilo (HEA) de la fórmula:



- acrilato de 2-hidroxipropilo (HPA) de cualquiera de las fórmulas:



- ácido acrílico (AA) de la fórmula:



- y mezclas de los mismos.

Más preferentemente, el monómero (MA) es AA y/o HEA, incluso más preferentemente es AA.

La determinación de la cantidad de unidades recurrentes de monómero (MA) en polímero (F) se puede realizar por cualquier método adecuado. Se puede hacer mención en particular de métodos de valoración ácido-base, muy aptos, por ejemplo, para la determinación del contenido de ácido acrílico, de métodos de RMN, adecuados para la cuantificación de monómeros (MA) que comprenden hidrógenos alifáticos en cadenas laterales (por ejemplo, HPA, HEA), de balance de peso basado en monómero (MA) alimentado total y monómero (MA) residual sin reaccionar para la fabricación de polímero (F) y de métodos de IR.

Si está presente al menos un monómero (met)acrílico (MA) hidrófilo, el polímero (F) comprende normalmente desde 0,05 hasta 10,0 % moles, con respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero (F).

El polímero (F) puede comprender además unidades recurrentes derivadas de al menos otro comonómero (CM) diferente de VDF y de monómero (MA), como se ha detallado anteriormente.

El comonómero (CM) pueden ser o un comonómero hidrogenado [comonómero (H)] o un comonómero fluorado [comonómero (F)].

Por el término "comonómero hidrogenado [comonómero (H)]" se pretende indicar por este documento un comonómero etilénicamente insaturado libre de átomos de flúor.

Los ejemplos no limitantes de comonómeros hidrogenados (H) adecuados incluyen, en particular, monómeros de etileno, propileno, vinílicos, tales como acetato de vinilo, así como monómeros de estireno, como estireno y p-metilestireno.

Por el término "comonómero fluorado [comonómero (F)]" se pretende indicar por este documento un comonómero etilénicamente insaturado que comprende al menos un átomo de flúor.

El comonómero (CM) es preferentemente un comonómero fluorado [comonómero (F)].

Los ejemplos no limitantes de comonómeros fluorados (F) adecuados incluyen, en particular, los siguientes:

(a) fluoro- y/o perfluoroolefinas de C_2-C_8, tales como tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP), pentafluoropropileno, y hexafluoroisobutileno;

(b) monofluoroolefinas C_2-C_8 hidrogenadas, tales como fluoruro de vinilo, 1,2-difluoroetileno y trifluoroetileno;

(c) perfluoroalquiletilenos de la fórmula CH_2=CH-R_{f0}, en donde R_{f0} es un grupo perfluoroalquilo C_1-C_6;

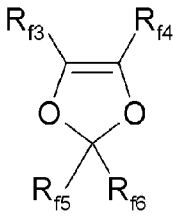
(d) cloro- y/o bromo- y/o yodo-fluoroolefinas C_2-C_6, tales como clorotrifluoroetileno (CTFE);

(e) (per)fluoroalquilvinil éteres de la fórmula CF_2=CFOR_{f1}, en donde R_{f1} es un grupo fluoro- o perfluoroalquilo C_1-C_6, por ejemplo -CF_3, -C_2F_5, -C_3F_7;

(f) (per)fluoro-oxialquilvinil éteres de la fórmula CF_2=CFOX_0, en donde X_0 es un grupo oxialquilo C_1-C_{12} o un grupo (per)fluorooxialquilo C_1-C_{12} que tiene uno o más grupos éter, por ejemplo, grupo perfluoro-2-propoxi-propilo;

(g) fluoroalquil-metoxi-vinil éteres de la fórmula $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$, en donde Rf_2 es un grupo fluoro- o perfluoroalquilo C_1-C_6, por ejemplo $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ o un grupo (per)fluorooxialquilo C_1-C_6 que tiene uno o más grupos éter, por ejemplo, $-C_2F_5$-O-CF_3;

(h) fluorodioxoles de la fórmula:



en donde cada uno de Rf_3, Rf_4, Rf_5 y Rf_6, iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de flúor, un grupo fluoro- o per(halo)fluoroalquilo C_1-C_6, que opcionalmente comprende uno o más átomos de oxígeno, por ejemplo $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-OCF_3$, $-OCF_2CF_2OCF_3$.

Los comonómeros fluorados (F) más preferidos son tetrafluoroetileno (TFE), trifluoroetileno (TrFE), clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropileno (HFP), perfluorometil vinil éter (PMVE), perfluoropropil vinil éter (PPVE) y fluoruro de vinilo, y entre estos, el HFP es el más preferido.

Si está presente al menos un comonómero (CM) (preferentemente HFP), el polímero (F) comprende normalmente desde 0,05 % hasta 14,5 % en moles, preferentemente desde 1,0 % hasta 13,0 % en moles, de unidades recurrentes derivadas de dicho(s) comonómero(s) (CM), con respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero (F).

Sin embargo, es necesario que la cantidad de unidades recurrentes derivadas de fluoruro de vinilideno en el polímero (F) sea al menos del 85,0 % en moles, preferentemente al menos del 86,0 % en moles, más preferentemente al menos del 87,0 % en moles, de manera que no se alteren las excelentes propiedades de la resina de fluoruro de vinilideno, tales como resistencia a productos químicos, resistencia a la intemperie y resistencia al calor.

Según ciertas realizaciones, el polímero (F) consiste esencialmente en unidades recurrentes derivadas de VDF y de monómero (MA).

Según otras realizaciones, el polímero (F) consiste esencialmente en unidades recurrentes derivadas de VDF, de HFP y de monómero (MA).

El polímero (F) todavía puede comprender otros restos, tales como defectos, grupos terminales y similares, que no afectan ni alteran sus propiedades fisicoquímicas.

Con el fin de la presente invención, está previsto que látex (D) indique una dispersión acuosa de un copolímero de VDF derivado de polimerización en emulsión acuosa, que sea distinguible de una suspensión que se podría obtener por una etapa de acondicionamiento de dicha fabricación de copolímero, tal como concentración y/o coagulación de látex acuosos del polímero.

Por lo tanto, el látex (D) en la composición (C) de la invención es distinguible de una suspensión acuosa preparada dispersando polvos de un polímero o de un copolímero en un medio acuoso.

El látex (D) comprende el al menos un polímero (F) en una cantidad en porcentaje en peso que varía desde el 20 % hasta el 50 %, con respecto al peso total del látex (D).

El látex (D) se puede obtener por polimerización en emulsión acuosa de VDF y el monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) y, opcionalmente, el al menos un comonómero (CM) como se ha definido anteriormente, en presencia de un iniciador inorgánico de persulfato, a una temperatura de como máximo 90 °C, a una presión de al menos 20 bares.

La polimerización en emulsión acuosa se lleva a cabo normalmente como se describe en la técnica (véanse, por ejemplo, los documentos de patente EP3061145, WO 2018/011244 y WO 2013/010936).

Para los fines de la presente invención, el látex (D) se puede usar directamente como se obtuvo a partir de la polimerización que se describió anteriormente. En este caso, el látex (D) tiene un contenido de el al menos un polímero (F) que varía desde el 20 % hasta el 30 % en peso con respecto al peso total de látex (D).

Opcionalmente, posterior a la polimerización en emulsión, el método de fabricación de látex (D) puede incluir además una etapa de concentración. La concentración puede ser llevada a cabo en particular con uno cualquiera de los

procesos conocidos en la técnica. Como un ejemplo, la concentración se puede llevar a cabo por un proceso de ultrafiltración bien conocido por los expertos en la técnica. Véanse, por ejemplo, los documentos de patente US 3037953 y US 4369266.

Después de la etapa de concentración, el látex (D) puede tener un contenido del al menos un polímero (F) de hasta como máximo aproximadamente el 50 % en peso.

El látex (D) puede comprender además al menos un estabilizador de tensioactivo no iónico, que pertenece preferentemente a la clase de los etoxilatos de alquilfenoles. La cantidad de tensioactivo no iónico en el látex (D) puede variar desde el 2 hasta el 20 % en peso con respecto al peso total de látex (D).

El medio acuoso (M) contiene preferentemente esencialmente agua.

La relación ponderal entre la al menos una PAI-Sal y el al menos un polímero (F) en la composición (C) puede estar comprendida entre 2:98 y 98:2, preferentemente comprendida entre 30:70 y 90:10, más preferentemente desde 50:50 hasta 90:10.

El contenido de sólidos totales (TSC) de la composición (C) de la presente invención comprende normalmente entre el 1 y el 50 % en peso, preferentemente desde el 2 hasta el 30 % en peso, más preferentemente desde el 5 hasta el 25 % en peso con respecto al peso total de la composición (C). Se entiende que el contenido de sólidos totales de la composición (C) es acumulado de todos los componentes no volátiles de la misma, en particular que incluye PAI-Sal, polímero (F) y cualquier aditivo adicional no volátil sólido.

Se puede añadir opcionalmente medio acuoso (M) adicional para obtener una composición (C) que tiene TSC, como se ha definido anteriormente.

La composición (C) puede comprender además otros componentes, tales como, por ejemplo, al menos un agente humectante y/o al menos un tensioactivo. Como agente humectante se puede hacer mención de alcoholes polihidroxilados y de poliorganosiloxanos. Como tensioactivo, se puede usar cualquiera de un tensioactivo catiónico, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo anfótero y un tensioactivo no iónico.

La composición (C) puede comprender además uno o más de un aditivo adicional.

Aditivos opcionales en la composición (C) incluyen en particular modificadores de viscosidad, como se detalló anteriormente, antiespumantes, tensioactivos no fluorados y similares.

Preferentemente, la composición (C) de la presente invención comprende:

i) al menos un polímero litiado de poliamida-imida (LiPAI), y

ii) un látex (D) que comprende agua y un polímero de VDF/HFP/AA.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un proceso de preparación de la composición acuosa (C) como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicho proceso mezclar:

- al menos un PAI-Sal como se ha definido anteriormente;
- un látex (D) como se ha definido anteriormente; y
- opcionalmente, medio acuoso (M) adicional.

En una realización preferida, la PAI-Sal a mezclar con el látex (D) se proporciona en forma de una disolución en dicho medio acuoso (M).

Por lo tanto, en una realización preferida, el proceso de preparación de la composición acuosa (C) como se ha definido anteriormente comprende mezclar:

- al menos un PAI-Sal como se ha definido anteriormente con al menos una porción del al menos un medio acuoso (M);
- un látex (D) como se ha definido anteriormente; y
- opcionalmente, medio acuoso (M) adicional.

Según esta realización preferida, la disolución de PAI-Sal comprende al menos una PAI-Sal como se ha definido anteriormente y un medio acuoso (M). El medio acuoso (M) contiene preferentemente esencialmente agua. El

contenido de sólidos de la disolución de PAI-Sal comprende normalmente entre el 1 % y el 10 % en peso, preferentemente desde el 2 % hasta el 7 % en peso, con respecto al peso total de la disolución de PAI-Sal.

Opcionalmente, el proceso según esta realización preferida puede incluir una etapa de añadir medio acuoso (M) adicional a la mezcla para lograr el TSC requerido.

El proceso de preparación de la composición acuosa (C) puede comprender además añadir al menos un agente humectante y/o al menos un tensioactivo y uno o más de un aditivo adicional, como se ha definido anteriormente.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición acuosa (C) de la invención en un proceso para la preparación de un separador para una celda electroquímica, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:

i) proporcionar una capa de sustrato no recubierta [capa (P)];

ii) proporcionar la composición (C) como se ha definido anteriormente;

iii) aplicar dicha composición (C) obtenida en la etapa ii) al menos parcialmente sobre al menos una porción de dicha capa de sustrato (P), proporcionando así una capa de sustrato al menos parcialmente recubierta; y

iv) secar dicha capa de sustrato al menos parcialmente recubierta obtenida en la etapa iii).

La capa (P) se puede fabricar de cualquier sustrato poroso o tela comúnmente usado para un separador en un dispositivo electroquímico, que comprende al menos un material seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéteretercetona, poliétersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), polietilennaftaleno, poli(fluoruro de vinilideno), poli(óxido de etileno), poliacrilonitrilo, polietileno y polipropileno, o una mezcla de los mismos. Preferentemente, la capa (P) es polietileno o polipropileno.

En la etapa iii) del proceso de la presente invención, la composición (C) obtenida en la etapa ii) se aplica al menos parcialmente sobre al menos una porción de dicha capa de sustrato (P) por una técnica seleccionada de colada, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por pulverización rotativa, recubrimiento por rodillo, rasqueta, recubrimiento por troquel ranurado, recubrimiento por huecograbado, impresión por inyección de tinta, recubrimiento por centrifugado y serigrafía, cepillo, espátula, aplicador de espuma, recubrimiento de cortina, recubrimiento al vacío.

En una realización de la invención, la capa de sustrato (P) que va a ser al menos parcialmente recubierta por la composición (C) se precalienta antes de la aplicación de la composición (C). El precalentamiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura que varía desde 30 hasta 70 °C.

El precalentamiento de la capa de sustrato (P) permite una evaporación más rápida y mejorada del medio acuoso presente en la composición (C) en la siguiente etapa de secado iv). Esto puede dar como resultado menores defectos en el separador recubierto al final del proceso.

La aplicación de la composición (C) sobre al menos una porción de capa de sustrato (P) se lleva a cabo en una cantidad que proporciona una capa de sustrato al menos parcialmente recubierta en donde el recubrimiento tiene un espesor en húmedo que está en el intervalo de desde 0,5 hasta 100 µm, preferentemente desde 2 hasta 50 µm.

En la etapa iv) del proceso de la invención, la capa de sustrato recubierta al menos parcialmente obtenida en la etapa iii) se seca preferentemente a una temperatura comprendida entre 20 °C y 200 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C.

El espesor del recubrimiento seco después de la etapa de secado iv) está preferentemente en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 hasta 10 µm, preferentemente desde 1 hasta 5 µm.

El proceso de la presente invención para la preparación de un separador recubierto puede incluir una etapa adicional de compactación en caliente del separador recubierto obtenido en la etapa iv).

La compactación en caliente es un método de realización de calentar y compactar simultáneamente.

La compactación en caliente se puede llevar a cabo usando un rodillo metálico, una máquina de prensa de rodillos usando un rodillo elástico y una máquina de prensa de placa plana o similares. La temperatura de la prensa caliente es preferentemente desde 60 hasta 110 °C, más preferentemente desde 70 hasta 105 °C, particularmente preferentemente es 90 a 100 °C.

La presión de la prensa térmica es preferentemente 0,1 a 10 MPa, más preferentemente desde 0,3 hasta 5 MPa, todavía más preferentemente es desde 0,5 hasta 3 MPa. El tiempo para la aplicación de la prensa térmica varía desde

algunos segundos hasta 50 minutos, dependiendo del equipo usado para la compactación en caliente. Con la temperatura, la presión y el intervalo de tiempo para realizar el prensado en caliente, el separador se puede unir firmemente.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un separador recubierto para una celda electroquímica que comprende una capa de sustrato [capa (P)] recubierta al menos parcialmente con la composición (C) como se ha definido anteriormente.

Los inventores descubrieron que el separador recubierto según la invención muestra una estabilidad de forma mejorada a altas temperaturas en comparación con los separadores del estado de la técnica.

Además, los separadores recubiertos de la presente invención tienen la función de apagado, que es altamente deseable para mejorar la seguridad de las baterías.

Aún en otro aspecto, la presente invención se refiere a una celda electroquímica, tal como una batería secundaria o un capacitor, que comprende el separador al menos parcialmente recubierto, como se ha definido anteriormente.

En otra realización adicional, la presente invención se refiere a una batería secundaria que comprende:

- un electrodo positivo,
- un electrodo negativo,
- un separador recubierto,

en donde el separador recubierto es el separador recubierto de la invención.

En caso de que la divulgación de cualquier patente, solicitud de patente y publicación que se incorpore en este documento como referencia entre en conflicto con la descripción de la presente solicitud en la medida en que pueda hacer que un término no quede claro, la presente descripción prevalecerá.

La invención se describe a continuación con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, que se proporcionan con el fin de ilustrar simplemente la invención, sin intención de limitar su alcance.

Parte experimental

Materias primas

Torlon® AI-50 disponible de Solvay Specialty Polymers USA, LLC;

cloruro de ácido trimelítico (TMAC) y oxidianilina (ODA) disponible de Aldrich;

N-metilpirrolidona (NMP) disponible de VWR International o Sigma Aldrich;

látex (D-1): dispersión basada en VDF que comprende un polímero de VDF-HFP-AA que contiene 88 % en moles de VDF, 11 % en moles de HFP y 1 % en moles de monómero de ácido acrílico (AA), obtenida como se describe en el documento de patente WO 2018/011244. Contenido de sólidos = 25,5 % en peso;

látex (D-2): dispersión basada en VDF que comprende un polímero de VDF-HFP-AA que contiene 96,5 % en moles de VDF, 2,5 % en moles de HFP y 1 % en moles de monómero de ácido acrílico (AA), obtenida como se describe en el documento de patente WO 2018/011244. Contenido de sólidos = 25,5 % en peso;

dodecilsulfato de sodio (SDS) comercialmente disponible como Amepon de Ametech disuelto en H_2O (TSC=28 %);

sustrato de poliolefina (PO): comercialmente disponible como Tonen® F20BHE, material de PE, 20 µm, 45 % de porosidad.

Preparación 1: Copolímero de TMAC-ODA (50-50) PAI

Se cargó monómero de ODA (60,0 g, 0,3 moles) en un matraz redondo encamisado de 4 bocas equipado con agitador mecánico superior. Se cargó NMP (250 ml) al matraz y la mezcla se enfrió hasta 10 °C con agitación suave bajo una atmósfera de nitrógeno. El matraz se ajustó con un embudo de adición calentado al que se cargó TMAC (64,0 g, 0,3 moles) y se calentó hasta un mínimo de 100 °C. El TMAC fundido se añadió a la disolución de diamina en NMP a una tasa suficiente para que no superara 40 °C con agitación vigorosa. Una vez se completó la adición, se aplicó calentamiento externo para mantener 35-40 °C durante 2 horas. Se añadió NMP (50 ml) adicional y la mezcla de

reacción se descargó en un vaso de precipitados de 500 ml. La disolución de polímero se añadió lentamente a agua (4000 ml) en una mezcladora de acero inoxidable de alto cizallamiento. El polímero precipitado se filtró y se lavó múltiples veces con agua para retirar el disolvente residual y el subproducto de ácido. El grado de imidización, como se mide por valoración del índice de ácido, no fue superior al 50 % en moles.

Preparación 2: Copolímero de TMAC-ODA limitado (50-50) - 5 % en peso de polímero y 4 eq. de disolución de LiPAl de litio

Se cargó agua desionizada (188 ml) en un matraz redondo encamisado de 4 bocas equipado con agitador mecánico superior. Se añadió carbonato de litio (4,69 g, 0,067 moles) y la disolución se calentó hasta 70 °C. Con agitación vigorosa, se añadió TMAC-ODA (50-50) PAI (60,5 g a 20,7 % sólidos) en un modo escalonado, lo que permitió que cada porción se disolviera antes de la adición adicional. Después de que todo el polímero se cargara al reactor, el calentamiento continuó durante 1-2 horas, momento en el que se descargó la disolución homogénea.

Composición (C-1)

Se preparó una composición mezclando los componentes en los siguientes porcentajes:

látex (D-1) = 27 % en peso,

disolución de LiPAl de la preparación 2 = 63 % en peso,

SDS = 10 % en peso,

todos los porcentajes se calcularon basados en el peso del componente con respecto al contenido de sólidos totales.

Entonces, se ajustó la cantidad de agua para obtener un contenido de sólidos de la composición de aproximadamente el 5 % en peso.

Composición (C-2)

Se preparó una composición mezclando los componentes en los siguientes porcentajes:

látex (D-1) = 9 % en peso,

disolución de LiPAl de la preparación 2 = 81 % en peso,

SDS = 10 % en peso,

todos los porcentajes se calcularon basados en el peso del componente con respecto al contenido de sólidos totales.

Entonces, se ajustó la cantidad de agua para obtener un contenido de sólidos de la composición de aproximadamente el 5 % en peso.

Composición (C-3)

Se preparó una composición mezclando los componentes en los siguientes porcentajes:

látex (D-1) = 63 % en peso,

disolución de LiPAl de la preparación 2 = 27 % en peso,

SDS = 10 % en peso,

todos los porcentajes se calcularon basados en el peso del componente con respecto al contenido de sólidos totales.

Entonces, se ajustó la cantidad de agua para obtener un contenido de sólidos de la composición de aproximadamente el 5 % en peso.

Composición comparativa (C-C1)

Como etapa preliminar, se disolvió PVA en agua desionizada al 10 % en peso por medio de una mezcla con cizallamiento. Entonces se añadieron alúmina y el dispersante a dicha mezcla juntos y todo se sometió a alto

cizallamiento mezclando a 3000 rpm durante 30 min. Entonces, se añadió látex (D-2) junto con el agente humectante y se mezcló a 500 rpm durante 10 min.

Los componentes se mezclaron en los siguientes porcentajes:

alúmina = 75 % en peso,

látex (D-2) = 19,8 % en peso,

PVA = 4 % en peso,

dispersante 1,3 % en peso,

todos los porcentajes se calcularon basados en el peso del componente con respecto al contenido de sólidos totales.

Entonces, se añadió agua para obtener un contenido de sólidos de aproximadamente el 40 % en peso.

Composición comparativa (C-C2)

Se preparó una composición mezclando los componentes en los siguientes porcentajes:

látex (D-1) = 9 % en peso,

Torlon® AI-50 = 81 % en peso,

SDS = 10 % en peso,

los porcentajes se calcularon basados en el peso del componente con respecto al contenido de sólidos totales.

Entonces, se ajustó la cantidad de agua para obtener un contenido de sólidos de la composición de aproximadamente el 5 % en peso.

Ejemplo 1

Se fijó la PO a un soporte de vidrio.

Se realizó la colada de la composición obtenida como en la preparación C-1 sobre la PO a 40 µm de espesor húmedo para lograr un recubrimiento seco final de 1-2 µm. El secado se realizó a 70 °C durante 30 min en un horno ventilado. Una vez secado, se repitió el mismo procedimiento para la segunda cara de la PO.

Ejemplo 1a

Se siguió el mismo procedimiento para preparar un separador recubierto como en el Ejemplo 1. Entonces se prensó en caliente la PO recubierta a 1 MPa a 95 °C durante 25 minutos.

Ejemplo 2

Se fijó la PO a un soporte de vidrio.

Se realizó la colada de la composición obtenida como en la preparación C-1 sobre la PO a 40 µm de espesor húmedo para lograr un recubrimiento seco final de 1-2 µm. El secado se realizó a temperatura ambiente durante 15 horas. Una vez secado, se repitió el mismo procedimiento para la segunda cara de la PO.

Ejemplo 2a

Se siguió el mismo procedimiento para preparar un separador recubierto como en el Ejemplo 2. Entonces se prensó en caliente la PO recubierta a 1 MPa a 95 °C durante 25 minutos.

Ejemplo 3

Se fijó la PO a un soporte de vidrio.

Se realizó la colada de la composición obtenida como en la preparación C-3 sobre la PO a 40 µm de espesor húmedo para lograr un recubrimiento seco final de 1-2 µm. El secado se realizó a temperatura ambiente durante 15 horas. Una vez secado, se repitió el mismo procedimiento para la segunda cara de la PO.

Ejemplo 3a

Se siguió el mismo procedimiento para preparar un separador recubierto como en el Ejemplo 3. Entonces se prensó en caliente la PO recubierta a 1 MPa a 95 °C durante 25 minutos.

Ejemplo 4

Se fijó la PO a un soporte de vidrio.

Se realizó la colada de la disolución obtenida como en la preparación C-3 sobre una cara de la PO a 40 µm de espesor húmedo para lograr un recubrimiento seco final de 1-2 µm. El secado se realizó a temperatura ambiente durante 15 horas.

Ejemplo 4a

Se siguió el mismo procedimiento para preparar un separador recubierto que en el Ejemplo 4. Entonces se prensó en caliente la PO recubierta a 1 MPa a 95 °C durante 25 minutos.

Ejemplo 5

Se fijó la PO a un soporte de vidrio.

Se realizó la colada de la disolución obtenida como en la preparación C-2 sobre una cara de la PO a 40 µm de espesor húmedo para lograr un recubrimiento seco final de 1-2 µm. El secado se realizó a temperatura ambiente durante 15 horas.

Ejemplo 5a

Se siguió el mismo procedimiento para preparar un separador recubierto que en el Ejemplo 5. Entonces se prensó en caliente la PO recubierta a 1 MPa a 95 °C durante 25 minutos.

Ejemplo 6

Se fijó la PO a un soporte de vidrio.

Se realizó la colada de la disolución obtenida como en la preparación C-1 sobre una cara de la PO a 40 µm de espesor húmedo para lograr un recubrimiento seco final de 1-2 µm. El secado se realizó a temperatura ambiente durante 15 horas.

Ejemplo 6a

Se siguió el mismo procedimiento para preparar un separador recubierto que en el Ejemplo 6. Entonces se prensó en caliente la PO recubierta a 1 MPa a 95 °C durante 25 minutos.

Ejemplo 7

Se fijó la PO a un soporte de vidrio.

Se realizó la colada de la disolución obtenida como en la preparación C-3 sobre una cara de la PO a 40 µm de espesor húmedo para lograr un recubrimiento seco final de 1-2 µm. El secado se realizó a temperatura ambiente durante 15 horas.

Ejemplo 7a

Se siguió el mismo procedimiento para preparar un separador recubierto que en el Ejemplo 7. Entonces se prensó en caliente la PO recubierta a 1 MPa a 95 °C durante 25 minutos.

Ejemplo comparativo 1

Se fijó la PO a un soporte de vidrio.

Se realizó la colada de la composición obtenida como en la preparación C-C1 sobre la PO a 40 µm de espesor húmedo para lograr un recubrimiento seco final de 1-2 µm. El secado se realizó a 70 °C durante 30 minutos en un horno ventilado. Una vez secado, se repitió el mismo procedimiento para la segunda cara de la PO.

Ejemplo comparativo 2

Se fijó la PO a un soporte de vidrio.

Se realizó la colada de la composición obtenida como en la preparación C-C2 sobre la PO a 40 µm de espesor húmedo para lograr un recubrimiento seco final de 1-2 µm. El secado se realizó a temperatura ambiente durante 15 horas. Una vez secado, se repitió el mismo procedimiento para la segunda cara de la PO.

Ejemplo comparativo 2a

Se siguió el mismo procedimiento para preparar un separador recubierto que en el Ejemplo comparativo 2. Entonces se prensó en caliente la PO recubierta a 1 MPa a 95 °C durante 25 minutos.

Prueba de encogimiento térmico:

Se probaron los separadores de los ejemplos anteriores para el encogimiento térmico. La prueba se realizó poniendo un espécimen de PO recubierta que tenía el tamaño de 6 cm (dirección de colada =DC) y 5 cm (dirección transversal =DT) en un horno ventilado durante 1 hora a 130 °C. Después de la prueba, se comprobaron las dimensiones DC y DT del separador y se compararon con las mismas antes del tratamiento.

Se compararon la medición de encogimiento en la dirección de colada (DC) y en la dirección transversal (DT) de los separadores recubiertos de la invención con la de la PO no recubierta, con la de la PO recubierta con una composición que comprendía una dispersión basada en VDF, PVA y alúmina, y con la PO recubierta con una composición que comprendía una dispersión basada en VDF y PAI no litiada (AI-50). Los resultados se informan en la Tabla 1.

Tabla 1

	DC (%)	DT (%)
No recubiertos	24 %	29 %
No recubiertos	22 %	26 %
Prensados en caliente		
1	10 %	20 %
1a	10 %	10 %
2	4 %	4 %
2a	4 %	4 %
3	4 %	4 %
3a	4 %	4 %
4	15 %	18 %
4a	15 %	18 %
5	6 %	8 %
5a	8 %	10 %
6	14 %	14 %
6a	10 %	10 %
7	17 %	22 %
7a	17 %	22 %
Comparativo 1	9 %	14 %
Comparativo 2	20 %	24 %
Comparativo 2a	16 %	20 %

Los datos demuestran que los separadores recubiertos según la invención muestran un encogimiento térmico sorprendentemente menor en comparación con los separadores no recubiertos y en comparación con recubrimientos que comprenden una dispersión basada en VDF y PAI no litiada (AI-50).

Además, los separadores recubiertos según la invención muestran un encogimiento térmico que es comparable al de la PO recubierta del estado de la técnica, concretamente la del Ejemplo comparativo 1.

Peso de la capa de recubrimiento con respecto a PO

Se evaluó el peso de carga de los separadores recubiertos por una sola cara de los Ejemplos 5 a 7 y de Comparativo 1 y Comparativo 2 necesario para proporcionar un separador recubierto con defectos leves o inexistentes. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Carga (g/m^2)
5	1,01
6	0,81
7	0,42
Comparativo-1	8,74
Comparativo-2	4,84

Los datos demuestran que los separadores recubiertos según la invención muestran un peso de carga sorprendentemente menor en comparación con el separador recubierto del estado de la técnica, con la misma calidad de recubrimiento; pueden representar, por lo tanto, una alternativa útil a dichos separadores recubiertos aportando la ventaja de reducir posiblemente el peso del separador, debido al uso de LiPAI en lugar de partículas inorgánicas sólidas, conduciendo así a una reducción global del peso de la batería.

Adherencia:

Para verificar la adherencia del recubrimiento a PO, se realizaron pruebas de pelado sobre PO recubierta preparada como en los Ejemplos 5, 6 y 7 y el Ejemplo comparativo 2. Se unió una cinta adhesiva a la superficie del recubrimiento y el recubrimiento se desprendió del sustrato a 300 mm/min y 180° por un dinamómetro que permitió la medición de la fuerza necesaria para desprender la cinta adhesiva de la muestra. Los resultados de términos de resistencia al pelado se informan en la Tabla 3.

Tabla 3

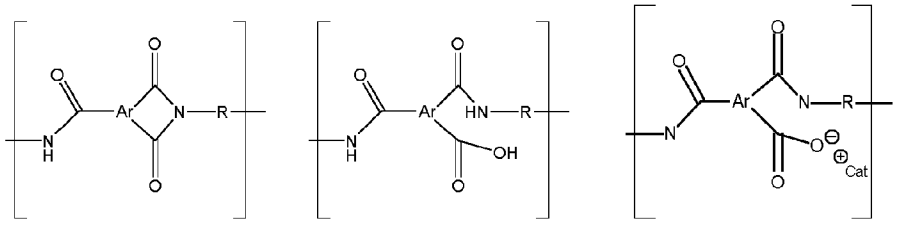
	Resistencia al pelado
5	967±58 N/m
6	875±29 N/m
7	62±13 N/m
Comparativo 2	22±4 N/m

Los datos demuestran que los separadores recubiertos según la invención muestran una adherencia sorprendentemente mayor a la PO en comparación con recubrimientos que comprenden una dispersión basada en VDF y PAI no litiada (AI-50).

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa [composición (C)] para su uso en la preparación de separadores recubiertos para dispositivos electroquímicos que comprende:

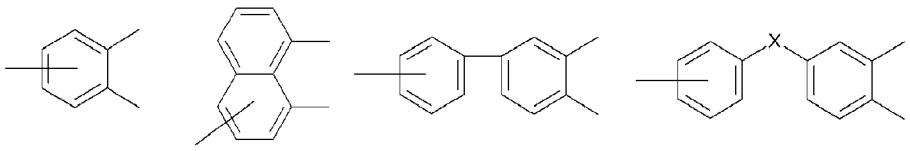
i) al menos un polímero de poliamida-imida salificada (PAI-Sal) que comprende más del 50 % en moles de unidades recurrentes R_{PAI} seleccionadas del grupo que consiste en unidades de cualquiera de las fórmulas generales (R_{PAI}-a) (R_{PAI}-b) y (R_{PAI}-c):



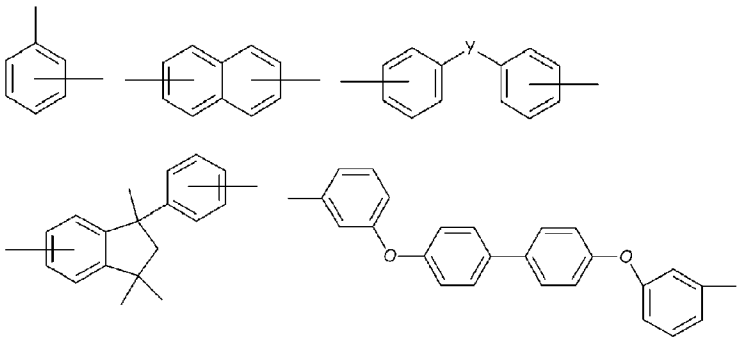
R_{PAI}-a R_{PAI}-b R_{PAI}-c

a condición de que R_{PAI}-c represente al menos 30 % en moles de unidades recurrentes en la poliamida-imida litiada (LiPAI),
en donde:

- Ar es un grupo aromático trivalente; preferentemente Ar se selecciona del grupo que consiste en las siguientes estructuras:



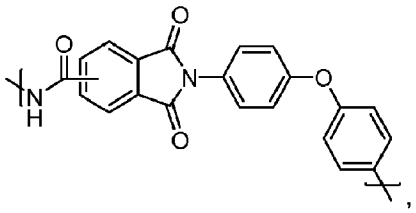
y estructuras opcionalmente sustituidas correspondientes,
en donde X se selecciona del grupo que consiste en -O-, -C(O)-, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-(CF_2)_n-$, siendo n un número entero desde 1 hasta 5;
X se selecciona del grupo que consiste en -O-, -C(O)-, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$ y $-(CF_2)_p-$;
n es un número entero desde 1 hasta 5;
R es un grupo aromático divalente seleccionado del grupo que consiste en:

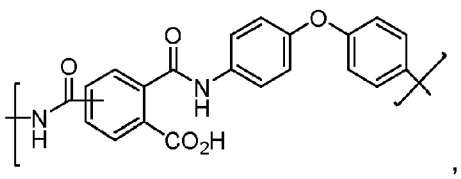


y estructuras opcionalmente sustituidas correspondientes, y
Y se selecciona del grupo que consiste en -O-, -S-, $-SO_2-$, $-CH_2-$, -C(O)-, $-C(CF_3)_2-$, $-(CF_2)_q-$, siendo q un número entero desde 0 hasta 5; y
Cat^+ es un catión monovalente seleccionado preferentemente de cationes de metales alcalinos, más preferentemente se selecciona de Na^+, K+ y Li^+, incluso más preferentemente es Li^+;

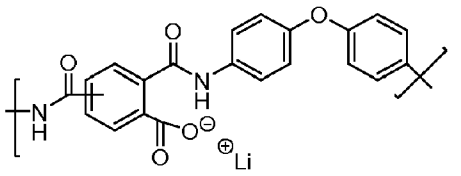
ii) una dispersión acuosa que comprende al menos un medio acuoso (M) y al menos un polímero de fluoruro de vinilideno (VDF) [polímero (F)] en la forma de partículas primarias que tienen un tamaño promedio de partículas primarias inferior a 1 µm, como se mide según ISO 22412 [látex (D)].

2. La composición según la reivindicación 2, en donde las unidades recurrentes R_{PAI}-a, R_{PAI}-b, y R_{PAI}-c en LiPAI son respectivamente unidades de las fórmulas:

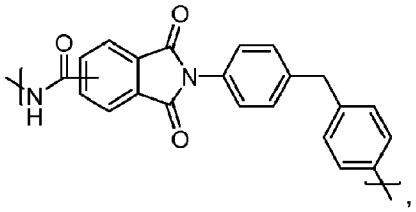


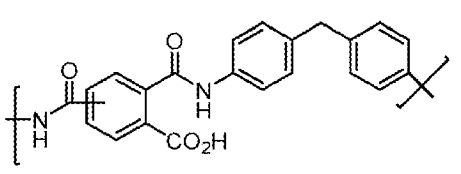


y

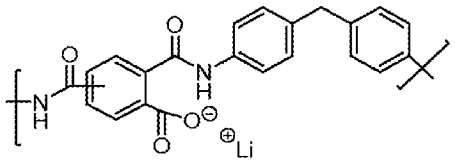


3. La composición según la reivindicación 2, en donde las unidades recurrentes R_{PAI}-a, R_{PAI}-b, y R_{PAI}-c en LiPAI son respectivamente unidades de las fórmulas:

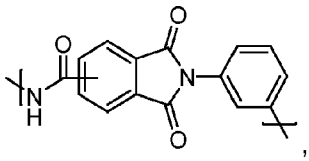


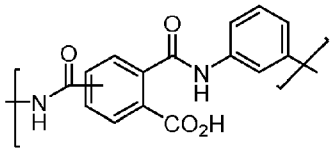


y

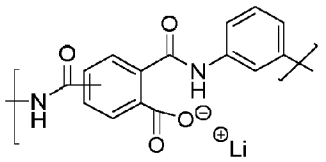


4. La composición según la reivindicación 2, en donde las unidades recurrentes R_{PAI}-a, R_{PAI}-b, y R_{PAI}-c en LiPAI son respectivamente unidades de las fórmulas:



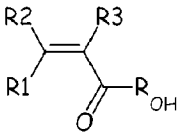


y



5. La composición según la reivindicación 1, en donde Cat^+ es Na^+.

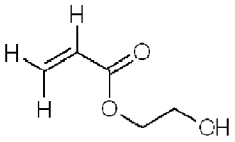
6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero (F) incluye unidades recurrentes derivadas de al menos un monómero (met)acrílico (MA) hidrófilo de la fórmula:



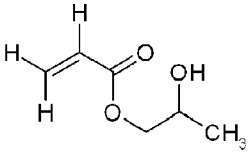
en donde cada uno de R1, R2, R3, iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_1-C_3, y R_{OH} es un grupo hidroxilo o un resto hidrocarburo C_1-C_5 que comprende al menos un grupo hidroxilo.

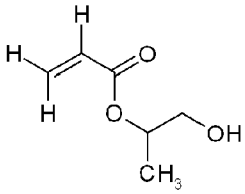
7. La composición según la reivindicación 6, en donde el monómero (MA) se selecciona de:

- acrilato de hidroxietilo (HEA) de la fórmula:

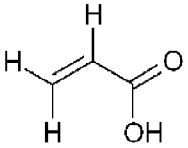


acrilato de 2-hidroxipropilo (HPA) de cualquiera de las fórmulas:





- ácido acrílico (AA) de la fórmula:



- y mezclas de los mismos.

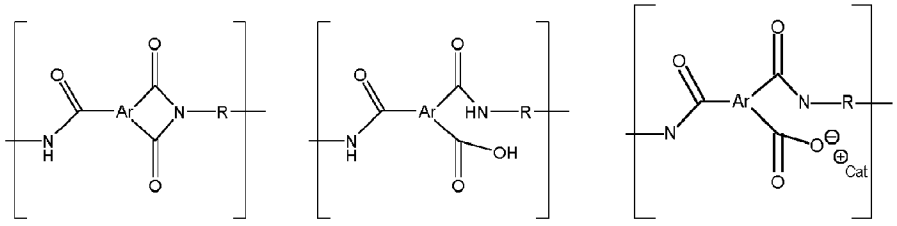
8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero (F) incluye un comonómero fluorado [comonómero (F)] seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroetileno (TFE), trifluoroetileno (TrFE), clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropileno (HFP), perfluorometil vinil éter (PMVE), perfluoropropil vinil éter (PPVE) y fluoruro de vinilo; preferentemente el comonómero (F) es HFP.

9. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que incluye además al menos un humectante y/o al menos un tensioactivo.

10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación ponderal entre la al menos una PAI-Sal y el al menos un polímero (F) en la composición (C) está comprendida entre 2:98 y 98:2, preferentemente comprendida entre 30:70 y 90:10, más preferentemente desde 50:50 hasta 90:10.

11. Un proceso de preparación de la composición acuosa (C) según una cualquier de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo dicho proceso mezclar:

- al menos un polímero de poliamida-imida salificada (PAI-Sal) que comprende más del 50 % en moles de unidades recurrentes R_{PAI} seleccionadas del grupo que consiste en unidades de cualquiera de las fórmulas generales (R_{PAI}-a) (R_{PAI}-b) y (R_{PAI}-c):

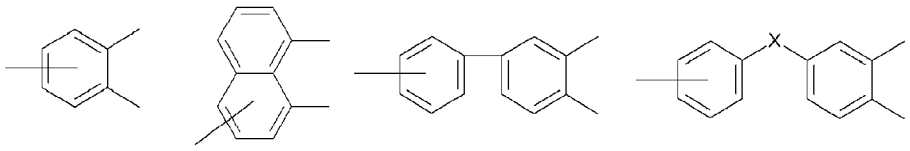


R_{PAI}-a R_{PAI}-b R_{PAI}-c

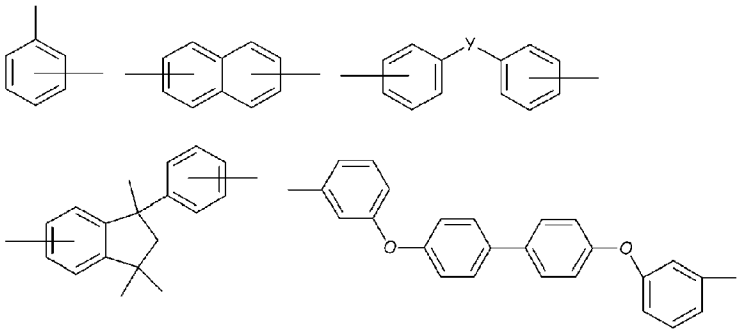
a condición de que R_{PAI}-c represente al menos el 30 % en moles de unidades recurrentes en la poliamida-imida litiada (PAI-Sal),

en donde:

- Ar es un grupo aromático trivalente; preferentemente Ar se selecciona del grupo que consiste en las siguientes estructuras:



y estructuras opcionalmente sustituidas correspondientes,
en donde X se selecciona del grupo que consiste en -O-, -C(O)-, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-(CF_2)_n-$, siendo n un número entero desde 1 hasta 5;
X se selecciona del grupo que consiste en -O-, -C(O)-, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$ y $-(CF_2)_p-$;
n es un número entero desde 1 hasta 5;
R es un grupo aromático divalente seleccionado del grupo que consiste en:



y estructuras opcionalmente sustituidas correspondientes, y

Y se selecciona del grupo que consiste en -O-, -S-, $-SO_2-$, $-CH_2-$, -C(O)-, $-C(CF_3)_2-$, $-(CF_2)_q-$, siendo q un número entero desde 0 hasta 5
Cat^+ es un catión monovalente seleccionado preferentemente de cationes de metales alcalinos, cationes amonio primarios, secundarios o terciarios protonados, y cationes amonio cuaternarios, más preferentemente se selecciona de Na^+, K+ y Li^+, incluso más preferentemente es Li^+; y

- una dispersión acuosa que comprende al menos un medio acuoso (M) y al menos un polímero de fluoruro de vinilideno (VDF) [polímero (F)] en la forma de partículas primarias que tienen un tamaño promedio de partículas primarias inferior a 1 µm, como se mide según ISO 22412 [látex (D)].

12. Un proceso para la preparación de un separador recubierto para una celda electroquímica, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:

i) proporcionar una capa de sustrato no recubierta [capa (P)];
ii) proporcionar la composición (C) según una cualquier de las reivindicaciones 1 a 10;

iii) aplicar dicha composición (C) obtenida en la etapa ii) al menos parcialmente sobre al menos una porción de dicha capa de sustrato (P), proporcionando así una capa de sustrato al menos parcialmente recubierta; y
iv) secar dicha capa de sustrato al menos parcialmente recubierta obtenida en la etapa iii).

13. El proceso según la reivindicación 12, en donde la capa (P) es un sustrato poroso que comprende al menos un material seleccionado del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéteretercetona, poliétersulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), polietilennaftaleno, poli(fluoruro de vinilideno), poli(óxido de etileno), poliacrilonitrilo, polietileno y polipropileno, o una mezcla de los mismos.

14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, que incluye además una etapa ia) de precalentamiento de la capa de sustrato (P).

15. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, que incluye además una etapa v) de prensado en caliente del separador recubierto.

16. Un separador recubierto para una celda electroquímica que comprende una capa de sustrato [capa (P)] recubierta al menos parcialmente con la composición (C) según una cualquier de las reivindicaciones 1 a 10.

17. Una celda electroquímica que comprende el separador recubierto según la reivindicación 16.