

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 002 768**

51 Int. Cl.:

C09D 127/16 (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 50/403 (2011.01)
H01M 50/426 (2011.01)
H01M 50/449 (2011.01)
H01M 50/44 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2017** **PCT/EP2017/076536**
87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2018** **WO18073277**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2017** **E 17784301 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2024** **EP 3529840**

54 Título: **PVDF para baterías de metal/iones metálicos**

30 Prioridad:

20.10.2016 EP 16194835

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
07.03.2025

73 Titular/es:

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.
(100.00%)
Viale Lombardia, 20
20021 Bollate (MI), IT

72 Inventor/es:

ABUSLEME, JULIO A.;
PIERI, RICCARDO y
SPREAFICO, MARCO ALBERTO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 002 768 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

PVDF para baterías de metal/iones metálicos

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Campo técnico

10 La presente invención se refiere a copolímeros de fluoruro de vinilideno que comprenden unidades recurrentes derivadas de monómeros (met)acrílicos hidrófilos y monómeros fluorados y a su uso en la fabricación de componentes de baterías, como separadores de membrana y aglutinantes de electrodos, a dichos componentes de baterías y a dispositivos electroquímicos que comprenden dichos componentes.

Antecedentes de la técnica

15 Los polímeros fluorados son conocidos en la técnica por ser adecuados para la fabricación de electrodos y como revestimientos separadores para la fabricación de separadores compuestos para uso en dispositivos electroquímicos como baterías secundarias.

20 Generalmente, las técnicas para la fabricación de electrodos positivos o negativos y también para separadores de revestimiento implican el uso de disolventes orgánicos para disolver el polímero fluorado.

25 En el caso de fabricación de electrodos, el papel del disolvente orgánico es normalmente disolver el polímero fluorado para unir las partículas de material electroactivo entre sí y el colector de metal tras la evaporación del disolvente orgánico.

El aglutinante de polímero fluorado debe unir apropiadamente las partículas de material electroactivas entre sí y el colector de metal, de modo que estas partículas puedan resistir químicamente la expansión y contracción de volumen durante ciclos de carga y descarga.

30 En la fabricación de separadores, una disolución precursora se formula normalmente como una tinta o pasta que comprende un material particulado sólido disperso en una disolución de un aglutinante de polímero fluorado en un disolvente adecuado.

35 La disolución de tinta obtenida de este modo se dispone normalmente en una superficie de un soporte inerte no revestido y después se elimina el disolvente de la capa de disolución para depositar una capa de separador que se adhiere al soporte inerte. Por lo generalmente, se utiliza un sistema disolvente para dispersar el aglutinante polimérico, que comprende normalmente N-metilpirrolidona (NMP) o mezclas de N-metilpirrolidona y un disolvente diluyente como acetona, acetato de propilo, metiletilcetona y acetato de etilo.

40 PVDF es el polímero fluorado más ampliamente utilizado en aglutinantes de electrodos. Por ejemplo, el documento US 2002/0197536 (SAMSUNG SDI CO. LTD.) 12/26/2002 divulga un electrolito polimérico para uso en baterías de litio que comprenden un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno o un copolímero que comprende además unidades recurrentes de al menos un compuesto seleccionado a partir del grupo formado por ácido acrílico y éster monoalquílico de ácido maleico.

Los requisitos para asegurar el buen rendimiento de un electrodo son la buena adhesión del electrodo hacia el colector de corriente y la buena flexibilidad del electrodo resultante.

50 De modo similar, un separador con buenas adhesiones del revestimiento al soporte inerte y una buena flexibilidad asegura buenos rendimientos.

55 Esto es de particular importancia en aplicaciones como baterías flexibles, en donde los componentes del dispositivo electroquímico deben ser capaces de soportar la flexión y mantener una excelente adherencia para garantizar el funcionamiento de la célula.

Para obtener un electrodo de buena calidad depositado en el colector de corriente se desea una suspensión de electrodo de baja viscosidad. Esto facilita el proceso de fabricación.

60 Sumario de la invención

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que los electrodos y el separador con las propiedades deseadas descritas anteriormente se proporcionan de manera adecuada mediante el uso de una combinación de al menos dos polímeros fluorados que tienen dos características distintivas.

65 En un primer caso, la presente invención se refiere a una composición (C) que comprende:

- 5



10

- 15

20

- 25

30

35

- 40

55

- 60

III. aplicación de dicha composición (C) sobre al menos una superficie de dicho sustrato poroso para proporcionar una capa de composición de revestimiento; y

IV. secado de la capa de composición de revestimiento obtenida en el paso III a una temperatura de al menos 60°C.

La presente invención proporciona adicionalmente electrodos y separadores para dispositivos electroquímicos que comprenden la composición (C) como se define anteriormente y dispositivos electroquímicos que comprenden la misma.

Descripción de realizaciones

Sorprendentemente, el solicitante ha descubierto que los componentes de los dispositivos electroquímicos preparados mediante el uso de la composición (C) como se detalla anteriormente poseen flexibilidad mejorada, manteniendo al mismo tiempo una excelente adhesión a los colectores de corriente metálica y a los separadores.

Además, las mezclas en suspensión de electrodo que comprenden la composición de la invención están caracterizadas por una baja viscosidad en comparación con suspensiones preparadas mediante el uso de composiciones que comprenden exclusivamente un polímero fluorado semicristalino, que facilita el revestimiento de los colectores de corriente.

A menos que se especifique lo contrario, en el contexto de la presente invención la cantidad de un componente en una composición se indica como la relación entre el peso del componente y el peso total de la composición multiplicado por 100 (también: "% en peso").

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "semicristalino" significa un polímero fluorado que tiene, además de la temperatura de transición vítrea T_g , al menos un punto de fusión cristalino en el análisis por DSC. A los efectos de la presente invención, en el presente documento, un polímero fluorado semicristalino pretende indicar un polímero fluorado que tiene un calor de fusión de 10 a 90 J/g, preferentemente de 30 a 80 J/g, más preferentemente de 35 a 75 J/g, medido según la norma ASTM D3418-08.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "adhiere" y "adherencia" indica que las dos capas están permanentemente unidas entre sí a través de sus superficies de contacto, por ejemplo clasificadas como 5B a 3B en la prueba de corte transversal según la norma ASTM D3359, método de prueba B.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "electrodo" indica una capa que comprende un aglutinante, formado generalmente por materiales poliméricos, y un compuesto electroactivo.

A los efectos de la presente invención, el término "compuesto electroactivo" pretende indicar un compuesto que puede incorporar o insertar en su estructura y liberar sustancialmente de la misma iones metálicos alcalinos o alcalinotérreos durante la fase de carga y la fase de descarga de un dispositivo electroquímico. El compuesto electroactivo puede incorporar o insertar y liberar preferentemente iones de litio.

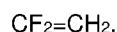
Con el término "separador", en el presente documento se pretende indicar un material polimérico poroso que separa eléctricamente y físicamente electrodos de polaridades opuestas en un dispositivo electroquímico y es permeable a iones que fluyen entre ellos.

Con el término "dispositivo electroquímico", en el presente documento se pretende indicar una célula electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito líquido, en donde se adhiere un separador monocapa o multicapa a al menos una superficie de uno de dichos electrodos.

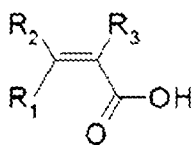
Ejemplos no limitativos de dispositivos electroquímicos adecuados incluyen, en particular, baterías secundarias, especialmente baterías secundarias alcalinas o alcalinotérreas, tales como baterías de iones litio, y condensadores, especialmente condensadores basados en iones litio y condensadores eléctricos de doble capa ("supercondensadores").

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, baterías secundarias alcalinas o alcalinotérreas.

Con el término "unidad recurrente de difluoruro de vinilideno" (es decir, generalmente como fluoruro de vinilideno, 1,1-difluoroetileno, VDF), se pretende indicar una unidad recurrente de la fórmula (I):



El monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) cumple preferiblemente con la fórmula (II) a continuación:

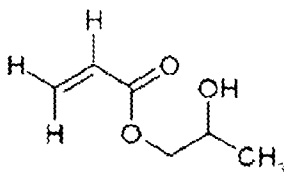


(II)

en la que cada uno de R₁, R₂ y R₃, iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado de C₁-C₃,

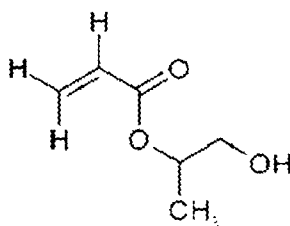
Ejemplos no limitantes de monómeros (met)acrílicos hidrófilos (MA) incluyen en particular:

- ácido acrílico (AA)
- ácido (met)acrílico,
- (met)acrilato de hidroxietilo (HEA) de la fórmula:



,

- acrilato de 2-hidroxipropilo (HPA) de la fórmula:



,

- (met)acrilato de hidroxietilo y mezclas de los mismos.

Todavía más preferiblemente, el monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) es ácido acrílico (AA).

En el presente documento, con el término "monómero fluorado (FM)" se pretende indicar un monómero con insaturación etilénica que comprende al menos un átomo de flúor.

En el resto del texto, la expresión "monómeros fluorados" se entiende, a los efectos de la presente invención, tanto en plural como en singular, es decir que designan tanto uno como más de un monómero fluorado tal como se ha definido arriba.

Si el monómero fluorado (FM) comprende al menos un átomo de hidrógeno, se denomina monómero fluorado que contiene hidrógeno.

Si el monómero fluorado (FM) está exento de átomos de hidrógeno, se denomina monómero per(halo)fluorado.

El monómero fluorado (FM) puede comprender además uno o más átomos de halógeno diferentes (Cl, Br, I).

Ejemplos no limitantes de monómeros fluorados (FM) adecuados incluyen en particular los siguientes:

- perfluoroolefinas C₂-C₈ como tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (HFP);
- fluoroolefinas C₂-C₈ hidrogenadas como fluoruro de vinilo, 1,2-difluoroetileno y trifluoroetileno;

- perfluoroalquiletenos de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_{f0}$, en donde R_{f0} es un perfluoroalquilo C_1-C_6 ;
- - cloro- y/o bromo- y/o yodo-fluoroolefinas C_2-C_6 como clorotrifluoroetileno;
- 5 • (per)fluoroalquilviniléteres de la fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{f1}$, en donde R_{f1} es un grupo fluoro- o perfluoroalquilo C_1-C_6 , por ejemplo CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;
- $\text{CF}_2=\text{CFOX}_0$ (per)fluorooxialquilviniléteres, en donde X_0 es un grupo alquilo C_1-C_{12} , un grupo oxialquilo a C_1-C_{12} o un grupo (per)fluorooxialquilo C_1-C_{12} que tiene uno o más grupos éter como un grupo perfluoro-
10 2-propoxipropilo;
- (per)fluoroalquilviniléteres de la fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OR}_{f2}$, en donde R_{f2} 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 como $-\text{C}_2\text{F}_5-\text{O}-\text{CF}_3$;
- 15 • (per)fluorooxialquilviniléteres funcionales de la fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOY}_0$, en donde Y_0 es un grupo alquilo o grupo (per)fluoroalquilo C_1-C_{12} , un grupo oxialquilo C_1-C_{12} o un grupo (per)fluorooxialquilo C_1-C_{12} que tiene uno o más grupos éter y comprendiendo Y_0 un grupo ácido carboxílico o sulfónico en su forma de ácido, haluro de ácido o sal;
- 20 • fluorodioxoles, preferentemente perfluorodioxoles.

El polímero fluorado (FM) es preferentemente hexafluoropropileno (HFP).

25 Los inventores han descubierto que se obtienen los mejores resultados cuando el polímero (F1) es un copolímero semicristalino lineal.

El término "lineal" pretende indicar un copolímero formado por secuencias sustancialmente lineales de unidades recurrentes de monómero (VDF) y monómero (MA); el polímero (F1) se distingue de este modo de polímeros
30 injertados y/o en forma de peine.

La determinación del porcentaje en moles de unidades recurrentes derivadas de al menos un monómero hidrogenado funcional en el polímero (F1) se puede realizar mediante cualquier método adecuado. Se puede hacer
35 mención, en particular, a los métodos de titulación ácido-base o los métodos de RMN.

El polímero (F1) comprende más preferentemente unidades recurrentes derivadas de:

- al menos 50 % en moles, preferentemente al menos 75 % en moles, más preferentemente al menos 85 % en moles de fluoruro de vinilideno (VDF),
- 40 • de 0,1 % a 5 % en moles, preferentemente de 0,3 % a 1,5 % en moles, más preferentemente de 0,5 % a 1 % en moles de al menos un monómero (met)acrílico hidrófilo (MA).

45 El polímero (F1) es obtenible normalmente mediante polimerización en emulsión o polimerización en suspensión de al menos un monómero de difluoruro de vinilideno y al menos un monómero (met)acrílico hidrófilo.

El polímero (F2) es obtenible normalmente mediante polimerización en emulsión o polimerización en suspensión de al menos un monómero de difluoruro de vinilideno y al menos un monómero fluorado (FM).

50 En el caso de que el polímero (F2) contenga unidades recurrentes derivadas de al menos un monómero (met)acrílico hidrófilo (MA), dichas unidades recurrentes (MA) están comprendidas preferentemente en una cantidad de al menos 0,05 % en moles, más preferentemente al menos 0,1 % en moles, aún más preferentemente al menos 0,2 %, y como máximo 10 % en moles, más preferentemente como máximo 7,5 % en moles, aún más preferentemente como máximo 3 % en moles con respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero
55 (F2).

Los inventores han descubierto que una distribución sustancialmente aleatoria de monómero (MA) dentro del esqueleto de fluoruro de polivinilideno del polímero (F1) maximiza ventajosamente los efectos del monómero (MA) en adherencia y/o comportamiento hidrófilo del copolímero resultante, incluso con bajos niveles de monómero (MA) en la composición, sin perjudicar las demás propiedades sobresalientes de los polímeros de fluoruro de vinilideno, por ejemplo estabilidad térmica y propiedades mecánicas.

Se puede incluir al menos otro monómero fluorado (FM2) distinto de (FM) y de VDF en los polímeros (F1) y (F2).

Tal monómero (FM2) puede incluir al menos un monómero utilizado convencionalmente copolimerizable con fluoruro de vinilideno, como, entre otros, fluoruro de vinilo, trifluoroetileno, trifluorocloroetileno (CTFE), tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP) y fluoroalquilviniléteres y sus mezclas.

5 La cantidad de monómero (FM2) en el polímero (F1) y en el polímero (F2) está preferentemente por debajo de 10 % en moles, más preferentemente por debajo de 5 % en moles o por debajo de 2 % en moles sobre el número total de moles de unidades recurrentes en el polímero (F1) o el polímero (F2), respectivamente.

10 En una realización preferente de la invención, (F1) es un copolímero de VDF-MA en el que el contenido de monómero (met)acrílico hidrófilo de la fórmula (I) está comprendido en una cantidad entre 0,3 a 1,5 % en moles con respecto a los moles totales de unidades recurrentes del polímero (F1).

Más preferentemente, el monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) es un monómero (met)acrílico hidrófilo de la fórmula (II), aún más preferentemente es ácido acrílico (AA), y (F1) es un copolímero VDF-AA.

15 En una realización preferente de la invención, (F2) es un copolímero de VDF con un monómero fluorado, en donde el monómero fluorado (FM) es hexafluoropropileno (HFP) y (F2) es un copolímero VDF-HFP.

20 En la composición (C) de polímero (F1) forma preferentemente al menos el 25 % en peso sobre el peso total de la composición (C) y el polímero (F2) forma como máximo el 75 % en peso sobre el peso total de la composición (C).

La composición (C) se proporciona normalmente en forma de polvo.

25 En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de la composición (C) como se detalla anteriormente, comprendiendo dicho proceso el paso de mezclado del al menos un polímero (F1) con el al menos un polímero (F2).

30 En una realización preferente de la presente invención, el polímero (F2) tiene una viscosidad intrínseca medida en dimetilformamida a 25°C que es inferior a la del polímero (F1), preferentemente inferior a 2 dl/g, más preferentemente inferior a 1,7 dl/g.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de un electrodo que comprende los pasos de:

- 35
- i. disposición de un sustrato metálico que posee dos superficies;
 - ii. disposición de una composición (C) que comprende al menos un polímero (F1) y al menos un polímero (F2) en mezcla con un medio líquido (L1) que comprende un disolvente no acuoso;
 - 40 iii. formación de una mezcla en suspensión de electrodo que comprende:
 - o la composición líquida del paso ii) y
 - 45 o al menos un componente electroactivo;
 - iv. revestimiento de al menos una superficie del sustrato metálico del paso (ii) con la mezcla en suspensión de electrodo del paso iii.;
 - 50 v. secado del sustrato metálico revestido obtenido en el paso iv.

El sustrato metálico es generalmente una lámina, malla o red hecha de un metal como cobre, aluminio, hierro, acero inoxidable, níquel, titanio o plata.

55 Generalmente, las técnicas para la fabricación de un electrodo implican el uso de disolventes, por ejemplo disolventes orgánicos, como N-metil-2-pirrolidona (NMP), para disolver aglutinantes poliméricos VDF y homogeneizarlos con un material de electrodo en polvo y todos los demás componentes adecuados para producir una pasta a aplicar a un colector metálico (por ejemplo un colector de aluminio). En los documentos WO 2013/010936 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY) 1/24/2013, y las referencias citadas en los mismos, se describen ejemplos no limitantes de electrodos y métodos para su fabricación.

60 Los disolventes no acuosos adecuados en el paso ii. del proceso de la invención incluyen en particular los siguientes: N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, hexametilsulfamida, dioxano, tetrahidrofurano, tetrametilurea, fosfato de trietilo, fosfato de trimetilo y mezclas de los mismos.

En el paso iii. del proceso de la invención, la mezcla en suspensión de electrodo puede comprender además:

- al menos un agente conductor,
- al menos un aditivo y
- al menos un agente modificador de viscosidad.

Ejemplos no limitantes de aditivos adecuados incluyen en particular aditivos que imparten electroconductividad y/o espesantes.

En el paso iv. del proceso de la invención, la mezcla en suspensión de electrodo proporcionada en el paso iii. se aplica sobre al menos una superficie de un sustrato metálico mediante técnicas conocidas comúnmente en la técnica, como colada, aplicación a brocha, rodillo, chorro de tinta, rasqueta, aplicador de espuma, revestimiento de cortina, revestimiento al vacío, pulverización.

En otro aspecto más, la presente invención proporciona un método para la fabricación de un separador compuesto, en particular adecuado para uso en un dispositivo electroquímico, comprendiendo dicho método los siguientes pasos:

- I. disposición de un sustrato poroso que tiene al menos una superficie;
- II. disposición de una composición (C), como se define anteriormente;
- III. aplicación de dicha composición (C) sobre al menos una superficie de dicho sustrato poroso para proporcionar una capa de composición de revestimiento; y
- IV. secado de dicha capa de composición de revestimiento a una temperatura de al menos 60°C para proporcionar dicho separador compuesto.

En el paso III. del método de la invención, la composición (C) se aplica típicamente sobre al menos una superficie del sustrato poroso mediante una técnica seleccionada a partir de colada, revestimiento por pulverización, revestimiento por rodillo, sistema de cámara cerrada, revestimiento de matrices de ranura, revestimiento por huecograbado, impresión por chorro de tinta, revestimiento por centrifugado y serigrafía, aplicación a brocha, rasqueta, aplicador de espuma, revestimiento por cortina, revestimiento en vacío.

Ejemplos no limitantes de sustratos porosos adecuados incluyen en particular membranas porosas hechas de materiales inorgánicos, orgánicos y presentes naturalmente, y en particular hechos de fibras no tejidas (algodón, poliamidas, poliésteres, vidrio), de polímeros (polietileno, polipropileno, poli(tetrafluoroetileno), poli(cloruro de vinilo), y de ciertas fibras presentes naturalmente (por ejemplo asbestos).

Se han obtenido resultados ventajosos cuando el soporte poroso era un soporte poroso de poliolefina, por ejemplo un soporte poroso de polietileno o polipropileno.

En el paso V. del proceso de la invención, la capa composición de revestimiento está desecada.

La temperatura de secado están comprendida normalmente entre 60°C y 200°C, preferentemente entre 70°C y 180°C.

En caso de que la divulgación de cualquier patente, solicitud de patente y publicación que se incorpora en el presente documento por referencia entre en conflicto con la descripción de la presente solicitud en la medida en que pueda hacer que un término no esté claro, tendrá preferencia la presente descripción.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo propósito es meramente ilustrativo y no pretende limitar el alcance de la invención.

PARTE EXPERIMENTAL

Materias primas

Polímero (F1): Polímero VDF-AA (0,9 % en moles) que tiene una viscosidad intrínseca de 3,0 dl/g en DMF a 25°C (en lo sucesivo Polímero (F1)-A).

Polímero (F1): Polímero VDF-AA (0,6 % en moles) que tiene una viscosidad intrínseca de 3,8 dl/g en DMF a 25°C (en lo sucesivo Polímero (F1)-B).

Polímero (F2): Polímero VDF-HFP (7 % en moles) que tiene una viscosidad intrínseca de 1,4 dl/g en DMF a 25°C.

Determinación de la viscosidad intrínseca del polímero (en DMF a 25°C) Se determinó la viscosidad intrínseca $[\eta]$ utilizando la siguiente ecuación sobre la base del tiempo de caída, a 25°C, de una disolución obtenida disolviendo el polímero (F1) o el polímero (F2) en dimetilformamida a una concentración de alrededor de 0,2 g/dl, en un viscosímetro Ubbelohde:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + \Gamma \cdot \ln \eta_r}{(1 + \Gamma) \cdot c}$$

donde c es la concentración de polímero en g/dl;

η_r es la viscosidad relativa, es decir, la relación entre el tiempo de caída de la disolución de muestra y el tiempo de caída del disolvente;

η_{sp} es la viscosidad específica, es decir, $\eta_r - 1$;

Γ es un factor experimental, que corresponde a 3.

Ejemplo 1: Preparación de la composición (C) según la invención

Se prepararon cuatro composiciones que comprendían diferentes cantidades de polímero (F1)-A o polímero (F1)-B y polímero (F2) en un mezclador Henschel, modelo FML 40 con un comando de MINICON S210, durante 5 min a 1500rpm. Se cargaron todos los polvos a temperatura ambiente.

La composición (a) comprende 55 % en peso de polímero (F1)-A y 45 % de polímero (F2) con respecto al peso total de la composición. La composición (b) comprende 70 % en peso de polímero (F1)-A y 30 % en peso de polímero (F2) con respecto al peso total de la composición. La composición (c) comprende 85 % en peso de polímero (F1)-A y 15 % en peso de polímero (F2) con respecto al peso total de la composición. La composición (d) comprende 30 % en peso de polímero (F1)-B y 70 % en peso de polímero (F2) con respecto al peso total de la composición.

Preparación de la mezcla en suspensión de electrodo

Se prepararon mezclas en suspensión de electrodo disolviendo, respectivamente, 1 gramo de polvo de composición (a), de composición (b), de composición (c) o de composición (d), de polímero (F1)-A, de polímero (F1)-B y de polímero (F2) en 25 gramos de NMP bajo agitación a temperatura ambiente, obteniéndose disoluciones claras. Bajo agitación moderada, utilizando un dispositivo de mezclado Dispermat, se añadieron 1 gramo de negro de humo (C-ENERGY Super C65 de Imerys) y 18 gramos de LiCoO₂ (Cellcore® LCO D10 de Umicore) y las suspensiones se mezclaron a fondo para asegurar buena homogeneidad.

El porcentaje de sólido en las suspensiones de electrodo era del 40 % en peso, representando la composición (C) el 5 % en peso de los componentes sólidos totales, siendo negro de humo el 5 % en peso y siendo LiCoO₂ el 90 % en peso.

Viscosidad de suspensión

Esto se midió utilizando un reómetro rotacional Rheolab® QC de Anton Paar. Las mediciones se realizaron a 25°C. Los valores de viscosidad se presentaron a una tasa de cizallamiento de 46,1 s⁻¹.

Preparación de los electrodos

El cátodo se preparó mediante colada de la suspensión previamente preparada sobre una lámina de metal Al. El revestimiento se secó finalmente en horno de vacío a 130° C durante un tiempo suficiente para asegurar la eliminación de disolvente. El grosor del revestimiento se estableció para obtener un grosor de electrodo final de alrededor de 65 µm.

Medición de adherencia en los electrodos

Se realizaron pruebas de peladura siguiendo la norma ASTM D903 para evaluar la adherencia del material de la mezcla de electrodo sobre la lámina metálica.

Método y medición de flexibilidad

La flexibilidad del electrodo se evaluó a través de un Método de Prueba de Flexión de Mandril, derivado de la norma ASTM D 3111-99. Las tiras de electrodo, debidamente dimensionadas y acondicionadas, se flexionaron 180° sobre un mandril (varilla) de 2 mm de diámetro varias veces hasta que si hicieron visibles grietas en el electrodo. Cuanto mayor sea el número de veces de flexión, mayor será la flexibilidad del electrodo.

5

Tabla 1

Ejemplos	Adhesión (N/cm)	Flexibilidad Veces de flexión	Viscosidad de suspensión (mPa*s) a 25°C
Composición (a)	1,5	-	1291
Composición (1b)	1,4	Superior a 10 veces	1281
Composición (c)	1,3	-	-
Composición (d)	1,1	Superior a 10 veces	1300
Polímero (F1)-A	1,5	2 veces	1653
Polímero (F1)-B	1,7	-	2138
Polímero (F2)	0,5	-	492

10

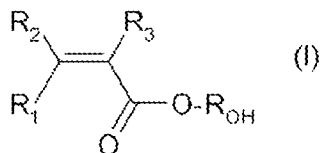
Los resultados muestran que las composiciones según la presente invención (composiciones (a) a (d)) tienen buenos valores de adhesión al electrodo, comparables a los del polímero (F1) por separado.

Asimismo, las composiciones de la invención imparten flexibilidad elevada al electrodo preparado mediante revestimiento de la lámina metálica con dicha composición.

REIVINDICACIONES

1. Una composición (c) que comprende:

- al menos un polímero fluorado semicristalino [polímero (F1)] que comprende unidades recurrentes derivadas de fluoruro de vinilideno (VDF) en una cantidad de al menos 50 % en moles con respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero (F1) y unidades recurrentes derivadas de al menos un monómero hidrogenado funcional que comprende al menos un monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) de la fórmula (I):



en donde:

- R₁, R₂ y R₃, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan independientemente a partir de un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarburo C₁-C₃, y

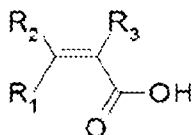
- R_{OH} es un átomo de hidrógeno o una fracción hidrocarburo C₁-C₅ que comprende al menos un grupo hidroxilo, en una cantidad de al menos 0,1 % en moles, preferentemente al menos 0,3 % en moles, aún más preferentemente al menos 0,5 % en moles y no más de 5 % en moles respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero (F1),

teniendo dicho polímero (F1) una viscosidad intrínseca medida en dimetilformamida a 25 °C superior a 1,4 dl/g, preferentemente superior a 2 dl/g, aún más preferentemente superior a 2,5 dl/g e inferior a 5 dl/g; y

- al menos un polímero fluorado [polímero (F2)], distinto de (F1), que comprende unidades recurrentes derivadas de fluoruro de vinilideno (VDF) en una cantidad de al menos 50 % en moles con respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero (F2) y unidades recurrentes derivadas de al menos un monómero fluorado (FM) distinto de fluoruro de vinilideno en una cantidad entre 2,5 % en moles y 10 % en moles % respecto a los moles totales de unidades recurrentes de polímero (F2),

en donde el polímero (F1) forma al menos el 10 % en peso sobre el peso total de la composición (C) y el polímero (F2) forma como máximo el 90 % en peso sobre el peso total de la composición (C).

2. La composición (C) según la reivindicación 1, en donde al menos un monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) se ajusta a la siguiente fórmula (II):



(II)

3. La composición (C) según la reivindicación 2, en donde al menos un monómero (met)acrílico hidrófilo (MA) de la fórmula (II) se selecciona del grupo formado por ácido acrílico, ácido (met)acrílico y mezclas de los mismos.

4. La composición (C) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero (F1) comprende unidades recurrentes derivadas de:

- al menos 75 % en moles, preferentemente al menos 85 % en moles de fluoruro de vinilideno (VDF).

5. La composición (C) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el monómero fluorado (FM) se selecciona del grupo formado por:

- perfluoroolefinas C₂-C₈ como tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (HFP);

- fluoroolefinas C₂-C₈ hidrogenadas como fluoruro de vinilo, 1,2-difluoroetileno y trifluoroetileno;

- perfluoroetilenos de la fórmula CH₂=CH-R₁₀, en donde R₁₀ es un perfluoroalquilo C₁-C₆;

- cloro- y/o bromo- y/o yodo-fluoroolefinas C₂-C₆ como clorotrifluoroetileno;

- (per)fluoroalquilviniléteres de la fórmula CF₂=CFOR₁₁, en donde R₁₁ es un fluoro- o perfluoroalquilo C₁-C₆, por ejemplo CF₃, C₂F₅, C₃F₇;

- (per)fluoro-oxialquilviniléteres CF₂=CFOX₀, en donde X₀ es un grupo alquilo C₁-C₁₂, un grupo oxialquilo C₁-C₁₂ o un grupo (per)fluorooxialquilo C₁-C₁₂ que tiene uno o más grupos éter, como un grupo perfluoro-2-propoxipropilo;

- (per)fluoroalquilviniléteres de la fórmula CF₂=CFOCF₂OR₁₂, en donde R₁₂ es un grupo fluoro- o perfluoroalquilo C₁-C₆, por ejemplo CF₃, C₂F₅, C₃F₇ o un grupo (per)fluorooxialquilo C₁-C₆ que tiene uno o más grupos éter como -C₂F₅-O-CF₃;

- (per)fluoroalquilviniléteres funcionales de la fórmula CF₂=CFOY₀, en donde Y₀ es un grupo alquilo o grupo (per)fluoroalquilo C₁-C₁₂, un grupo oxialquilo C₁-C₁₂ o un grupo (per)fluoroalquilo C₁-C₁₂ que tiene uno o más grupos éter y comprendiendo Y₀ un grupo ácido carboxílico o sulfónico en su forma de ácido, haluro de ácido o sal;

- fluorodioxoles, preferentemente perfluorodioxoles.

6. La composición (C) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero fluorado (FM) es hexafluoropropileno (HFP).
- 5 7. La composición (C) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero (F1) forma al menos el 25 % en peso sobre el peso total de la composición (C) y el polímero (F2) forma como máximo el 75 % en peso sobre el peso total de la composición (C).
- 10 8. La composición (C) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero (F2) tiene una viscosidad intrínseca medida en dimetilformamida a 25°C que es inferior a la del polímero (F1), preferentemente inferior a 2 dl/g, más preferentemente inferior a 1,7 dl/g.
- 15 9. Un proceso para la preparación de un electrodo que comprende los pasos de:
 - i. disposición de un sustrato metálico que posee dos superficies;
 - 15 ii. disposición de una composición (C) de las reivindicaciones 1 a 8 en mezcla con un medio líquido (L1) que comprende un disolvente no acuoso;
 - iii. formación de una mezcla en suspensión de electrodo que comprende:
 - la composición líquida del paso ii) y
 - al menos un componente electroactivo;
 - 20 iv. revestimiento de al menos una superficie del sustrato metálico del paso i. con la mezcla en suspensión de electrodo del paso iii.;
 - v. secado del sustrato metálico revestido obtenido en el paso iv.
- 25 10. Un proceso para la preparación de un separador compuesto, comprendiendo dicho método los siguientes pasos:
 - I. disposición de un sustrato poroso que tiene al menos una superficie;
 - II. disposición de una composición (C) de las reivindicaciones 1 a 8;
 - III. aplicación de dicha composición (C) sobre al menos una superficie de dicho sustrato poroso para proporcionar una capa de composición de revestimiento; y
 - 30 IV. secado de la capa de composición de revestimiento obtenida en el paso III a una temperatura de al menos 60°C.
11. Un electrodo que comprende una composición (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 35 12. Un separador compuesto que comprende una composición (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
13. Un dispositivo electroquímico que comprende el electrodo según la reivindicación 11.
14. Un dispositivo electroquímico que comprende el separador compuesto según la reivindicación 12.