

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 163**

51 Int. Cl.:

C08J 3/20 (2006.01)
C08G 64/02 (2006.01)
C08G 64/42 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
C07C 68/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2017** **PCT/FR2017/052959**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2018** **WO18078292**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2017** **E 17794030 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023** **EP 3532531**

54 Título: **Procedimiento para degradar un poli(carbonato de alqueno), usos para preparar un electrodo de batería de iones de litio y sinterización de cerámica**

30 Prioridad:

28.10.2016 FR 1660541

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2023

73 Titular/es:

HUTCHINSON (100.0%)
2, rue Balzac
75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

SONNTAG, PHILIPPE;
DUFOUR, BRUNO y
PREBE, ARNAUD

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 954 163 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

Procedimiento para degradar un poli(carbonato de alqueno), usos para preparar un electrodo de batería de iones de litio y sinterización de cerámica

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento para degradar al menos un polímero de un carbonato de alqueno, una composición polimérica para un electrodo de batería de iones de litio que comprende un residuo de degradación obtenido por este procedimiento, un procedimiento para preparar esta composición, un electrodo de este tipo, una batería de iones de litio que lo incorpora y un uso adicional de este procedimiento de degradación para sinterizar cerámica.

Estado de la técnica

Hay dos tipos principales de baterías de acumuladores de litio: las baterías de litio metálico, en las que el electrodo negativo está realizado de litio metálico (material que plantea problemas de seguridad en presencia de un electrolito líquido), y las baterías de iones de litio, en las que el litio permanece en estado iónico.

Las baterías de iones de litio constan de al menos dos electrodos farádicos conductores de polaridades diferentes, el electrodo negativo o ánodo y el electrodo positivo o cátodo, entre los que se encuentra un separador consistente en un aislante eléctrico embebido de un electrolito aprótico a base de cationes Li^+ para garantizar la conductividad iónica. Los electrolitos utilizados en estas baterías de iones de litio suelen consistir en una sal de litio, por ejemplo de fórmula LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 o LiClO_4 , que se disuelve en una mezcla de disolventes no acuosos tales como acetonitrilo, tetrahidrofurano o, más a menudo, un carbonato, por ejemplo de etileno o propileno.

Una batería de iones de litio se basa en el intercambio reversible de iones de litio entre el ánodo y el cátodo durante la carga y descarga de la batería, y tiene una alta densidad energética para una masa muy baja gracias a las propiedades físicas del litio. El material activo del ánodo de una batería de iones de litio suele consistir en grafito o, alternativamente, óxidos metálicos mixtos, incluidos los óxidos de titanio y litio. En cuanto al material activo del cátodo suele consistir en un óxido de un metal de transición o un fosfato de hierro y litio. Estos materiales activos permiten de este modo la inserción/extracción reversible de litio en los electrodos, y cuanto mayores sean sus fracciones másicas, mayor será la capacidad de los electrodos. Estos electrodos también deben contener una carga eléctricamente conductora y, para proporcionarles una cohesión mecánica suficiente, un aglutinante polimérico.

Los electrodos de baterías de iones de litio suelen fabricarse mediante un procedimiento que comprende sucesivamente una etapa de disolución o dispersión de los componentes del electrodo en un disolvente, una etapa de extensión de la solución o dispersión obtenida sobre un colector de corriente metálico y, por último, una etapa de evaporación del disolvente. Los procedimientos que utilizan un disolvente orgánico (como el presentado en el documento US-A1-2010/0112441) presentan desventajas en términos medioambientales y de seguridad, en particular porque es necesario evaporar grandes cantidades de estos disolventes, que son tóxicos o inflamables. En cuanto a los procedimientos que utilizan un disolvente acuoso, su principal desventaja es que el electrodo debe secarse muy bien antes de poder utilizarse, ya que los restos de agua limitan la vida útil de las baterías de litio. Por ejemplo, puede mencionarse el documento EP-B1-1 489 673 para describir un procedimiento para fabricar un ánodo a base de grafito, un aglutinante elastomérico y la utilización de un disolvente acuoso.

Por tanto, en el pasado se ha intentado fabricar electrodos para baterías de iones de litio sin utilizar disolventes, en particular mediante técnicas de implementación por vía fundida (por ejemplo, extrusión). Desgraciadamente, estos procedimientos de fusión plantean grandes dificultades en el caso de estas baterías, que requieren una fracción másica de material activo en la mezcla polimérica del electrodo de al menos el 85 % para que el electrodo tenga suficiente capacidad dentro de la batería. A estos niveles de material activo, la viscosidad de la mezcla se vuelve muy elevada, lo que conlleva riesgos de sobrecalentamiento de la mezcla y de pérdida de cohesión mecánica tras su implementación.

El documento internacional WO-A2-2015/124835 a nombre del solicitante presenta composiciones de electrodos para baterías de iones de litio preparadas por vía fundida y sin evaporación de disolventes, utilizando una fase polimérica de sacrificio que puede comprender al menos un poli(carbonato de alqueno) que se mezcla con un material activo, un aglutinante elastomérico y una carga conductora, degradándose a continuación preferiblemente por descomposición térmica en aire. Esto da como resultado una plastificación y fluidez mejoradas cuando se implementa la mezcla fundida, a pesar de que la fracción másica de material activo que puede utilizarse en la composición es superior al 80 %, y una porosidad controlada de esta última, lo que le confiere una capacidad de electrodo satisfactoria.

Las composiciones de electrodos presentadas en este documento son generalmente satisfactorias para una batería de iones de litio, pero en el curso de sus recientes investigaciones, el solicitante ha tratado de mejorar aún más sus propiedades electroquímicas, degradando esta fase polimérica de sacrificio de otra manera.

Se conoce por el artículo de Gupta M., Jayachandran P., Khol P., Photoacid generators for catalytic decomposition of polycarbonate, Journal of Applied Polymer Science, 2007, Vol. 105, págs. 2655-2662, que un polímero de sacrificio formado por un poli(carbonato de propileno) puede descomponerse mediante un catalizador ácido generado por irradiación UV del polímero, para un sistema microelectromecánico o microfluídico. Aunque la utilización de este generador de fotoácido para la descomposición catalítica permite reducir la temperatura de degradación de este polímero, presenta el inconveniente de complicar el procedimiento de degradación, penalizar su coste y requerir la irradiación del polímero, lo que limita los grosores de las películas obtenidas y, por tanto, no es favorable a la utilización de este procedimiento para fabricar un electrodo de batería de iones de litio.

También se conoce por los documentos US 4.686.274 A y US 5.015.753 que un poliol de poli(carbonato de alqueno) puede modificarse haciéndolo reaccionar en caliente en un matraz agitado bajo atmósfera de nitrógeno con un agente modificador que puede ser una amina primaria, preferiblemente con un catalizador organometálico de transesterificación (por ejemplo, trihidrato de estanato de sodio). El objetivo buscado en estos documentos no era degradar el poliol de poli(carbonato de alqueno), sino modificar su estructura injertando la amina en las cadenas siempre poliméricas del poliol.

Objeto de la invención

Un objetivo de la presente invención es proponer un nuevo procedimiento de degradación de al menos un polímero de un carbonato de alqueno, que permita degradarlo de manera aún más eficaz al tiempo que se confieren propiedades electroquímicas mejoradas a una composición de electrodo que incorpora el producto de esta degradación, y este objetivo se alcanza en la medida en que el solicitante acaba de descubrir de manera sorprendente que si un poliol de poli(carbonato de alqueno) se hace reaccionar en caliente y bajo aire con una amina primaria, entonces puede despolimerizarse rápidamente, a una temperatura relativamente baja y casi por completo (es decir, con una pérdida de masa cercana al 100 %), lo que hace que este procedimiento pueda utilizarse para descomponer una fase de sacrificio que comprende al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno), en particular para obtener una composición de electrodo para una batería de iones de litio preparada por vía fundida, o para sinterizar cerámicas que comprenden esta fase de sacrificio como aglutinante que debe degradarse.

Más concretamente, el procedimiento de degradación según la invención se implementa a una temperatura comprendida entre 120 °C y 270 °C y es tal que comprende una reacción bajo aire de una amina primaria con dicho al menos un polímero que es un poliol de poli(carbonato de alqueno), dicha reacción despolimeriza dicho al menos un polímero para obtener un residuo de degradación no polimérico.

Por "amina primaria" se entiende de manera conocida en la presente descripción un compuesto amino que comprende al menos un átomo de nitrógeno unido a dos átomos de hidrógeno (grupo amina primaria NH_2).

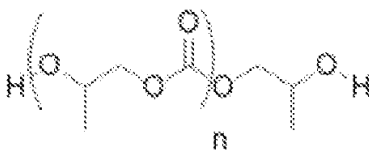
Dicha reacción según la invención se implementa en un horno en comunicación con un flujo de aire exterior al horno, siendo este flujo de aire capaz de extraer dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) a medida que se degrada y preferiblemente formado a partir de aire ambiente a una presión atmosférica de $1,013 \cdot 10^5$ Pa.

Cabe señalar que esta reacción bajo aire formando un medio de reacción semiabierto permite descomponer dicho poliol de al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) tanto químicamente mediante dicha amina primaria, térmicamente mediante dicho horno y mediante este flujo de aire (en contacto con el cual se encuentra el interior del horno, mantenido abierto al aire ambiente que se encuentra, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 20 °C y 30 °C) que elimina este poliol durante la descomposición, a diferencia de la reacción de modificación de poliol en un entorno cerrado presentada en los documentos US 4.686.274 o US 5.015.753.

También hay que señalar que la reacción de descomposición química de dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) es posible gracias a los grupos hidroxilo terminales de este poliol con los que dicha amina primaria interactúa para despolimerizarlo.

Ventajosamente, dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) puede ser un diol alifático lineal en el que más del 50 % en moles y preferiblemente más del 80 % en moles de los grupos terminales son grupos hidroxilo con los que interactúa dicha amina primaria.

Aún más ventajosamente, dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) puede tener una masa molecular media en peso comprendida entre 500 g/mol y 5000 g/mol, escogiéndose preferiblemente entre dioles de poli(carbonato de etileno) y dioles de poli(carbonato de propileno) con una masa molecular media en peso comprendida entre 700 g/mol y 2000 g/mol. A modo de ejemplo y sin limitación alguna, es ventajoso utilizar un diol de poli(carbonato de propileno) de la fórmula siguiente:



También de manera ventajosa, dicha amina primaria puede despolimerizar dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) mediante dicha reacción para obtener dicho residuo de degradación no polimérico que es vaporizable, estando la relación de masa de dicho residuo con respecto a dicho(s) poliol(es) de poli(carbonato de alqueno) inicial(es) comprendida entre el 0,2 % y el 5 % y preferiblemente entre el 0,5 % y el 2 %. En otras palabras, la pérdida de masa de al menos un poli(carbonato de alqueno) degradado de este modo por esta reacción puede variar del 95 % al 99,8 % y preferiblemente del 98 % al 99,5 %.

Cabe señalar que esta degradación según la invención permite ventajosamente prescindir de cualquier catalizador organometálico para despolimerizar dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno), siendo la amina primaria y las condiciones de reacción bajo aire y con calor suficientes para implementar esta despolimerización.

Ventajosamente, dicha reacción puede implementarse entre 130 °C y 260 °C durante un máximo de solo 2 horas, para obtener dicho residuo de degradación no polimérico.

Según otra característica de la invención proporcionada a modo de ejemplo, dicho residuo de degradación no polimérico puede ser una mezcla líquido-sólido que comprende:

- entre el 10 % y el 90 % (preferiblemente menos del 75 %) en masa de un primer residuo que comprende un carbonato de dicho alqueno y/o restos oligoméricos de dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno), y

- entre el 90 % y el 10 % (preferiblemente más del 25 %) en masa de un segundo residuo que comprende un producto de degradación de dicha amina primaria (estando esta amina presente en el residuo de degradación en forma oxidada como resultado de dicha reacción).

De manera general, la amina primaria puede elegirse opcionalmente entre monoaminas y poliaminas alifáticas o aromáticas que presenten:

- en caso de que la amina primaria sea un monómero (primera realización de la invención), un punto de ebullición superior a 180 °C y preferiblemente igual o superior a 200 °C a una presión atmosférica de 1,013 10⁵ Pa, y

- en caso de que la amina primaria sea un oligómero o un polímero (segunda realización de la invención), una masa molecular media en peso inferior o igual a 2000 g/mol y preferiblemente inferior o igual a 1000 g/mol.

Se observará de este modo que, preferiblemente, dicha amina primaria no es volátil (excluyendo, por ejemplo, la amina de etileno) según dicha primera realización y no consiste en un polímero de peso molecular demasiado elevado según dicha segunda realización, para despolimerizar eficazmente dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno).

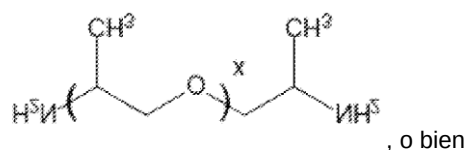
Según un primer ejemplo de dicha primera realización, la amina primaria es una monoamina alifática monomérica elegida de alquilaminas no volátiles, preferiblemente una alquilamina con un grupo alquilo C12 a C16 como la n-dodecilamina y la n-hexadecilamina.

Según un segundo ejemplo de dicha primera realización, la amina primaria es una monoamina aromática monomérica elegida de anilinas y derivados de anilina, preferiblemente de alquilanilinas tales como toluidinas y dimetilánilinas.

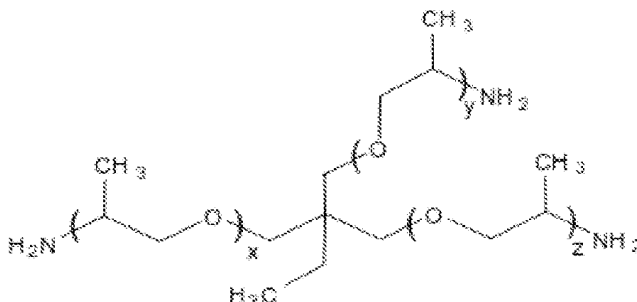
Según un tercer ejemplo de dicha primera realización, la amina primaria es una poliamina alifática monomérica, por ejemplo una diamina como la tetramina de trietileno (TETA, con dos grupos NH₂).

Con referencia a dicha segunda realización de la invención, la amina primaria puede ser una poliamina alifática oligomérica o polimérica de tipo poliéter amina, elegida preferiblemente de diaminas y triaminas de un polioxialqueno, por ejemplo:

- una diamina oligomérica correspondiente a la fórmula I:



- una triamina oligomérica correspondiente a la fórmula II:



De manera general, con referencia a todas las características anteriormente mencionadas del procedimiento de degradación según la invención, la relación másica amina primaria/poliol(es) de poli(carbonato de alqueno) para dicha reacción puede ser ventajosamente inferior o igual al 10 %, e incluso más ventajosamente inferior o igual a 5, por ejemplo comprendida de manera inclusiva entre el 1 % y el 4 %.

Cabe señalar que esta relación reducida utilizable refleja la pequeña cantidad de amina primaria necesaria para descomponer eficazmente dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno), es decir, para su despolimerización sustancialmente completa y rápida a una temperatura moderada. Como resultado, esta degradación del poliol o polioles según la invención puede realizarse a un coste reducido.

Otro objetivo de la presente invención es proponer una nueva composición polimérica según la invención para un electrodo de batería de iones de litio que contenga un material activo según una fracción másica muy elevada, una carga eléctricamente conductora y un aglutinante polimérico, al tiempo que pueda conferir al electrodo una capacidad y ciclabilidad mejoradas adicionalmente en comparación con las del documento internacional WO-A2-2015/124835.

Este objetivo se alcanza por el hecho de que el solicitante acaba de descubrir, de manera inesperada, que si una fase polimérica de sacrificio que comprende al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) se mezcla por vía fundida con dicho material activo, a dicha carga y a dicho aglutinante, y si esta fase de sacrificio se descompone a continuación según dicho procedimiento de degradación según la invención presentada anteriormente, entonces se obtiene una composición de electrodo que comprende dicho residuo de degradación (que comprende el producto de dicha reacción de despolimerización) y que presenta, después del depósito de la composición sobre un colector de corriente metálico, capacidades a diez ciclos significativamente superiores a 130 mAh/g de electrodo (en particular superiores a 200 o incluso 250 mAh/g de electrodo en el caso de un ánodo), con una tasa de retención después de diez ciclos con respecto al primer ciclo que es superior al 90 %.

De este modo, una composición polimérica según la invención para un electrodo de batería de iones de litio, comprendiendo la composición:

- un material activo capaz de realizar la inserción/desinserción reversible de litio en dicho electrodo,

- una carga eléctricamente conductora,

- un aglutinante polimérico, y

- un residuo de degradación bajo aire a una temperatura de degradación comprendida entre 120 °C y 270 °C de una fase polimérica de sacrificio que comprende al menos un polímero de un carbonato de alqueno y que ha sido previamente mezclada por vía fundida con dicho material activo, con dicha carga y con dicho aglutinante para obtener una mezcla precursora de la composición, presentando dicha fase polimérica de sacrificio una temperatura de descomposición térmica al menos 20 °C inferior a la de dicho aglutinante,

se caracteriza por que dicho residuo de degradación comprende el producto de una reacción de despolimerización en un horno en comunicación con un flujo de aire exterior a dicho horno, siendo dicho flujo de aire capaz de extraer dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) a medida que se degrada, por una amina primaria que comprende dicha mezcla precursora, de dicho al menos un polímero de un carbonato de alqueno que es un poliol de

poli(carbonato de alqueno).

Ventajosamente, dicho residuo de degradación presente en dicha composición es una mezcla líquido-sólido que puede comprender:

- entre el 10 % y el 90 % (preferiblemente menos del 75 %) en masa de un primer residuo que comprende un carbonato de dicho alqueno y/o restos oligoméricos de dicho poliol de poli(carbonato de alqueno), y

- entre el 90 % y el 10 % (preferiblemente más del 25 %) en masa de un segundo residuo que comprende un producto de degradación de dicha amina primaria.

Aún más ventajosamente, dicha composición puede comprender dicho residuo de degradación según una fracción másica inferior al 5 % y preferiblemente comprendida entre el 0,1 % y el 2 %.

Preferiblemente, dicha composición es tal que dicha fase polimérica de sacrificio presente en dicha mezcla precursora comprende:

- según una fracción másica en dicha fase superior al 50 %, dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno), que es un diol alifático lineal en el que más del 50 % en moles y preferiblemente más del 80 % en moles de los grupos terminales son grupos hidroxilo con los que interactúa dicha amina primaria, y que presenta una masa molecular media en peso comprendida entre 500 g/mol y 5000 g/mol, y

- según una fracción másica en dicha fase inferior al 50 %, otro polímero denominado de un carbonato de alqueno con una masa molecular media en peso comprendida entre 20000 g/mol y 400000 g/mol.

Según otro aspecto de la invención, dicha composición es tal que dicho residuo de degradación puede comprender dicho producto de dicha reacción que se implementa sin catalizador organometálico en un horno en contacto con un flujo de aire a una presión atmosférica de $1,013 \cdot 10^5$ Pa, preferiblemente con una relación másica amina primaria/poliol(es) de poli(carbonato de alqueno) que es inferior o igual a 10.

Como material activo ventajosamente presente en dicha composición según una fracción másica igual o superior al 85 % y preferiblemente superior al 90 %, pueden mencionarse en particular:

- para una composición catódica, un compuesto o complejo polianiónico litiado tal como un fosfato de un metal M litiado de fórmula LiMPO_4 recubierto de carbono (por ejemplo C-LiFePO_4) o un óxido metálico litiado, por ejemplo de vanadio o de cobalto, a título no limitativo, y

- para una composición anódica, un grafito artificial o natural de grado batería de iones de litio, o bien un óxido metálico mixto tal como un óxido de titanio litiado, por ejemplo.

Cabe señalar que esta fracción másica muy elevada de material activo en dicha composición de electrodo permite conferir un alto rendimiento a la batería de iones de litio que la incorpora.

Como cargas eléctricamente conductoras, presentes en dicha composición según una fracción másica preferiblemente comprendida entre el 1 % y el 8 %, cabe mencionar en particular los negros de humo de gran pureza, los grafitos expandidos purificados conductores, las nanofibras de carbono, los nanotubos de carbono, los grafenos y sus mezclas.

A modo de aglutinante polimérico, que está presente en dicha composición según una fracción másica preferiblemente comprendida entre el 1 % y el 8 %, puede mencionarse en particular cualquier elastómero (reticulado o no) compatible con dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) con el que se pretende mezclar por vía fundida. Este aglutinante se elige aún más preferiblemente de copolímeros hidrogenados o no hidrogenados de butadieno y acrilonitrilo (HNBR o NBR), copolímeros de etileno y un acrilato, poliisoprenos y sus mezclas. Alternativamente, pueden utilizarse otros elastómeros, especificándose que es preferible utilizar un aglutinante que garantice la continuidad de las propiedades elásticas en un intervalo de temperaturas sustancialmente comprendido entre -20 °C y 80°C, de ahí el uso preferible de elastómeros tales como los HNBR o los copolímeros de etileno y acrilato, en particular. La distribución homogénea del aglutinante en la composición permite garantizar la resistencia mecánica del electrodo.

De manera general, es posible añadir aditivos específicos a las composiciones de la invención para mejorar u optimizar su procedimiento de fabricación. También pueden añadirse compuestos que permitan la reticulación del aglutinante, así como coagentes capaces de favorecer la reticulación y la homogeneización de la misma.

Un electrodo según la invención, adecuado para formar un ánodo o cátodo de batería de iones de litio, es tal que el electrodo comprende al menos una película formada por dicha composición, y un colector de corriente metálico en contacto con dicha al menos una película.

Una batería de iones de litio según la invención que comprende al menos una célula que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito a base de una sal de litio y un disolvente no acuoso, es tal que dicho ánodo y/o dicho cátodo está constituido por dicho electrodo.

Tal como se mencionó anteriormente en el preámbulo, otro uso según la invención de dicho procedimiento de degradación se refiere a la sinterización de cerámica que comprende un polvo de un material cerámico y dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) como aglutinante que va a degradarse.

Un procedimiento para preparar según la invención dicha composición polimérica de electrodo comprende sucesivamente:

a) una mezcla por vía fundida y sin evaporación de disolvente de dicho material activo, de dicho aglutinante, de dicha carga eléctricamente conductora y de dicha fase polimérica de sacrificio que presenta una temperatura de descomposición térmica al menos 20 °C inferior a la de dicho aglutinante, para obtener una mezcla precursora de dicha composición,

b) una deposición en forma de película de dicha mezcla precursora sobre un colector de corriente metálico, a continuación

c) una degradación de dicha fase polimérica de sacrificio a dicha temperatura comprendida entre 120 °C y 270 °C, que comprende dicha reacción bajo aire de dicha amina primaria con dicho al menos un polímero de un carbonato de alqueno, en un horno en comunicación con un flujo de aire exterior a dicho horno, siendo dicho flujo de aire capaz de extraer dicho al menos un poliol de (carbonato de alqueno) a medida que se degrada.

Ventajosamente, la etapa c) puede implementarse sin catalizador organometálico entre 140 °C y 250°C durante un tiempo comprendido de manera inclusiva entre 30 minutos y 1 hora en un horno, en contacto con un flujo de aire que consiste preferiblemente en aire ambiente a una presión atmosférica de 1,013 10⁵ Pa.

Preferiblemente, dicha fase polimérica de sacrificio está presente en dicha mezcla precursora según una fracción másica comprendida entre el 20 % y el 45 %, y comprende:

- según una fracción másica en dicha fase superior al 50 % y preferiblemente de al menos el 60 %, dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno), que es un diol alifático lineal en el que más del 50 % en moles y preferiblemente más del 80 % en moles de los grupos terminales son grupos hidroxilo con los que interactúa dicha amina primaria, y que presenta una masa molecular media en peso comprendida entre 500 g/mol y 5000 g/mol, y

- según una fracción másica en dicha fase inferior al 50 % y preferiblemente de al menos el 40 %, otro polímero denominado de un carbonato de alqueno del tipo poliol de poli(carbonato de alqueno) o no, con una masa molecular media en peso comprendida entre 20000 g/mol y 400000 g/mol.

Ventajosamente, la etapa a) de mezcla puede implementarse en un mezclador interno o extrusor sin macroseparación de fases entre el aglutinante y la fase polimérica de sacrificio en dicha mezcla precursora, en donde el aglutinante se dispersa homogéneamente en la fase de sacrificio que es continua o forma una fase co-continua con esta fase de sacrificio. Puede hacerse referencia al documento internacional WO-A1-2015/124835 para la realización de las etapas a) y b) anteriores, recordándose que la fase de sacrificio permite en particular controlar la porosidad dentro de la composición mediante la cantidad de fase de sacrificio introducida controlándola en cuanto a tamaño, cantidad y morfología de los poros.

Descripción de las figuras

Otras características, ventajas y detalles de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción de varias realizaciones de la invención, proporcionadas a título ilustrativo y no limitativo en relación con los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es un gráfico que muestra la evolución de la tasa másica de degradación de un poliol de poli(carbonato de alqueno) (PAC para abreviar) en función de la relación másica amina/PAC durante dos tiempos de reacción, por degradación a 140 °C según la invención utilizando una amina primaria según dicha segunda realización,

la figura 2 es un gráfico que muestra la evolución de la tasa másica de degradación del mismo PAC en función de la relación másica amina/PAC durante estos mismos tiempos, por degradación a 170 °C según la invención utilizando la misma amina primaria,

la figura 3 es un gráfico que muestra la evolución de la tasa másica de degradación del mismo PAC en función de la relación másica amina/PAC durante tres tiempos de reacción, por degradación a 140 °C según la invención utilizando una amina primaria según dicha primera realización, y

la figura 4 es un gráfico que muestra la evolución de la tasa másica de degradación del mismo PAC en función de la relación másica amina/PAC durante dos tiempos de reacción, por degradación a 140 °C no según la invención utilizando una amina secundaria.

Descripción detallada de la invención

Ejemplos según la invención y no según la invención de degradación de un poliol de poli(carbonato de alqueno) por dos aminas primarias y por una amina secundaria, respectivamente:

Se realizaron ensayos de degradación térmica, en horno bajo aire a una temperatura en el horno de 140 °C (figuras 1, 3 y 4) o 170 °C (figura 2), de mezclas compuestas por:

- aproximadamente 5 g de un poliol de poli(carbonato de propileno) con el nombre Converge@ Polyol 212-10 (comercializado por Novomer, PPC para abreviar a continuación) que es líquido a 25 °C y presenta una masa molecular media en peso Mw de aproximadamente 1000 g/mol, y

- una masa variable de una amina primaria (figuras 1-3) o secundaria (figura 4) mezclada con este polímero en un mezclador interno Haake PolyLab OS (capacidad 69 cm³) a una temperatura entre 60 y 75 °C.

La degradación de PPC se cuantificó isotérmicamente, midiendo su pérdida de masa en diferentes tiempos.

Con referencia a la figura 1, se sometió a una mezcla según la invención de PPC - amina primaria con el nombre de Jeffamine® T-403 (Huntsman, triamina oligomérica según la fórmula II anteriormente mencionada del tipo poliéter amina con tres grupos NH₂ en los extremos de las cadenas alifáticas) a un calentamiento de 140 °C durante 30 minutos y 1 hora en un horno abierto al aire ambiente, en cada ocasión para diferentes relaciones másicas de T-403/PPC que iban de 0 (pruebas de control sin T-403) al 10 %. Estas pruebas muestran que la T-403 utilizada según una relación de solo el 2 % degradó casi completamente el PPC (pérdida de masa cercana al 100 %) después de 1 h a 140 °C, mientras que el tratamiento térmico solo (relación cero) no hizo casi nada para degradar el PPC.

Con referencia a la figura 2, se sometió la misma mezcla PPC - Jeffamine® T-403 a un calentamiento de 170 °C durante 30 minutos y 1 hora en el mismo horno abierto al aire ambiente, cada vez para diferentes relaciones másicas T-403 / PPC que iban de 0 (pruebas de control sin T-403) al 10 %. Estas pruebas muestran que la T-403 utilizada según una relación de solo el 2 % degradó casi completamente el PPC después de solo 30 min. a 170 °C, mientras que el tratamiento térmico solo degradó ligeramente el PPC.

Con referencia a la figura 3, se sometió otra mezcla según la invención, PPC - TETA (Merck, tetramina de trietileno), a un calentamiento de 140 °C durante 30 min, 1 h y 1 h 45 min en el mismo horno abierto al aire ambiente, cada vez para diferentes relaciones másicas TETA / PPC que iban de 0 (pruebas de control sin TETA) al 3 %. Estas pruebas muestran que el TETA utilizado según una relación de solo el 1 % degradó casi por completo el PPC (pérdida de masa cercana al 100 %) tras 1 h 45 min. a 140 °C, mientras que el tratamiento térmico por sí solo apenas degradó el PPC.

Con referencia a la figura 4, se sometió una mezcla no según la invención PPC - Dusantox 86 (Duslo, amina secundaria, Du86 para abreviar) a un calentamiento de 140 °C durante 1 h y 2 h en el mismo horno abierto al aire ambiente, cada vez para diferentes relaciones másicas Du86 / PPC que iban de 0 (pruebas de control sin Du86) al 0,06 %. Estas pruebas muestran que Du86 apenas degrada el PPC a 140 °C incluso después de 2 h (pérdida de masa siempre inferior o igual al 8 % cualquiera que sea la relación elegida), al igual que el tratamiento térmico solo (relación cero).

Ejemplos "de control" y según la invención de realización de electrodos para baterías de iones de litio:

Se prepararon una composición de ánodo "de control" C y una composición de ánodo según la invención I utilizando los siguientes componentes.

- Material activo: grafito artificial de calidad para baterías de iones de litio.

- Aglutinante: HNBR Zetpol® 0020 (Zeon Chemicals L.P, con un 50 % de unidades de acrilonitrilo en masa).

- Carga conductora: grafito expandido purificado.

- Fase polimérica de sacrificio: mezcla de dos polímeros de carbonato de propileno (PCP) de denominaciones:

- * Converge@ Polyol 212-10 (Novomer): el poliol poli(carbonato de propileno) líquido mencionado, y

- * QPAC® 40 (Empower Materials): poli(carbonato de propileno) sólido a 25 °C (peso molecular medio Mw superior a

50000 g/mol).

La composición I también comprendería la amina primaria denominada Jeffamine® T-403, a diferencia de la composición C, que no contenía ninguna amina.

Cada una de las composiciones de ánodos C e I se preparó por vía fundida utilizando un mezclador interno de tipo Haake PolyLab OS con una capacidad de 69 cm³ a una temperatura entre 60 °C y 75 °C.

Las mezclas obtenidas de este modo se calandraron a temperatura ambiente utilizando un mezclador externo de cilindros Scamex hasta obtener un espesor de 200 µm. A continuación, se calandraron de nuevo a 50 °C para obtener películas de mezclas con un grosor de 50 µm, que se depositaron sobre un colector de cobre utilizando una calandria de láminas a 70 °C.

A continuación, cada conjunto colector-película obtenido de este modo se colocó en un horno bajo aire ambiente con el fin de extraer la fase polimérica de sacrificio (PPC sólido y líquido) de cada película. Esta fase de sacrificio se degradó sometiendo cada película a una rampa de temperatura de 50°C a 250°C y después a una isoterma durante 30 min. a 250 °C, para obtener una película de composición anódica tras la extracción de esta fase.

En la siguiente tabla 1 se detallan las formulaciones de las mezclas precursoras (antes de la extracción) y las composiciones obtenidas (después de la extracción), en términos de fracciones másicas en cada mezcla y en cada composición, respectivamente.

Tabla 1:

Película anódica de control C		
	Mezcla C antes de la extracción (m/m, %)	Composición C después de la extracción (m/m, %)
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 0020)	1,8	3
Carga conductora: Grafito expandido purificado	1,8	3
Converge® Polyol 212-10	25,6	≅ 0
Carbonato de polipropileno QPAC® 40	13,8	≅ 0
Material activo: Grafito artificial	57,0	94
Película anódica I según la invención		
	Mezcla I antes de la extracción (m/m, %)	Composición I después de la extracción (m/m, %)
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 0020)	1,8	3
Carga conductora: Grafito expandido purificado	1,8	3
Converge® Polyol 212-10	25,6	≅ 0
QPAC® 40	13,8	≅ 0
Amina primaria: Jeffamine® T-403	0,4	restos
Material activo: Grafito artificial	57,0	94

La composición I según la invención tenía, en una fracción másica inferior al 1 %, un residuo de degradación en forma de mezcla líquido-sólido, producto de la reacción de despolimerización de los polímeros de sacrificio por la amina primaria y que comprendía en este ejemplo, después del análisis:

- entre el 50 % y el 75 % en masa de un carbonato de propileno y restos oligoméricos de polímeros de sacrificio, y
- entre el 25 % y el 50 % en masa de un residuo oxidado de la amina primaria.

Cada ánodo C, I obtenido se caracterizó mediante el siguiente protocolo electroquímico.

Los ánodos C e I (diámetro 16 mm, superficie 2,01 cm²) se troquelaron y pesaron. La masa de material activo se determinó restando la masa del colector de corriente desnudo preparado en las mismas condiciones (tratamientos térmicos). Se colocaron en un horno conectado directamente a una caja con guantes. Se secaron a 100 °C a vacío durante 12 horas y, a continuación, se transfirieron a la caja con guantes (atmósfera de argón: 0,1 ppm de H₂O y 0,1 ppm de O₂).

A continuación, se ensamblaron las pilas de botón (formato CR1620) utilizando un contraelectrodo metálico de litio, un separador Cellgard 2500 y un electrolito LiPF₆ EC/DMC de grado de batería (relación másica 50/50). Las pilas se caracterizaron en un potenciostato Biologic VMP3, realizando ciclos de carga/descarga con corriente constante entre 1 V y 10 mV. El régimen fue de C/5 teniendo en consideración la masa de material activo y una capacidad teórica de 372 mAh/g. Con el fin de comparar el rendimiento de los diferentes sistemas, se evaluaron las capacidades (expresadas en mAh/g de ánodo) en la primera descarga para la desinserción de litio (capacidad inicial tras el primer ciclo) y en la décima descarga (capacidad a los diez ciclos). Además, se calculó la tasa de retención R (%) para la relación entre la capacidad a los diez ciclos y la capacidad al primer ciclo.

La siguiente tabla 2 muestra los resultados de esta caracterización.

Tabla 2:

Ánodos	Capacidad inicial (mAh/g)	Capacidad a los 10 ciclos (mAh/g) - % de retención/1 ^{er} ciclo
"de control" C	200	210 - 105 %
Invencción I	260	260 - 100 %

Estos resultados muestran que la incorporación de la amina primaria en la mezcla de la película del ánodo I, tras la degradación según la invención de los polímeros de carbonato de propileno presentes en esta mezcla como fase de sacrificio, permite obtener por esta degradación, que es a la vez térmica y química, una composición que confiere al ánodo:

- una capacidad inicial sensiblemente mejorada, que es un 30 % superior a la del ánodo C obtenido sin incorporación de amina primaria en la mezcla (es decir, por degradación exclusivamente térmica de los polímeros de sacrificio), y

- una capacidad a los diez ciclos que sigue siendo muy elevada, que es un 25 % superior a la del ánodo C y demuestra que la capacidad se mantiene totalmente entre los ciclos primero y décimo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de degradación de al menos un polímero de un carbonato de alqueno a una temperatura comprendida entre 120 °C y 270 °C, **caracterizado por que** el procedimiento comprende una reacción bajo aire de una amina primaria con dicho al menos un polímero que es un poliol de poli(carbonato de alqueno), despolimerizando dicha reacción dicho al menos un polímero para obtener un residuo de degradación no polimérico e implementándose en un horno en comunicación con un flujo de aire exterior de dicho horno, siendo dicho flujo de aire capaz de extraer dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) a medida que se degrada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho flujo de aire está formado por aire ambiente a una presión atmosférica de $1,013 \cdot 10^5$ Pa.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que dicha amina primaria despolimeriza por dicha reacción dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) sin un catalizador organometálico para obtener dicho residuo de degradación que es vaporizable, estando la relación másica de dicho residuo con respecto a dicho(s) poliol(es) de poli(carbonato de alqueno) inicial(es) comprendida entre 0,2 % y 5 % y preferiblemente entre 0,5 % y 2 %,

preferiblemente en el que dicho residuo de degradación es una mezcla líquido-sólido que comprende:

- entre el 10 % y el 90 % en masa de un primer residuo que comprende un carbonato de dicho alqueno y/o restos oligoméricos de dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno), y

- entre el 90 % y el 10 % en masa de un segundo residuo que comprende un producto de degradación de dicha amina primaria,

y preferiblemente en el que, para obtener dicho residuo de degradación, dicha reacción se implementa entre 130 °C y 260 °C durante un máximo de 2 horas.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha amina primaria se elige de monoaminas y poliaminas alifáticas o aromáticas que presentan:

- en caso de que dicha amina primaria sea un monómero, un punto de ebullición superior a 180 °C y preferiblemente igual o superior a 200 °C a la presión atmosférica de $1,013 \cdot 10^5$ Pa, y

- en caso de que dicha amina primaria sea un oligómero o un polímero, una masa molecular media en peso inferior o igual a 2000 g/mol y preferiblemente inferior o igual a 1000 g/mol.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha amina primaria es una monoamina alifática monomérica elegida de alquilaminas no volátiles, preferiblemente una alquilamina con un grupo alquilo de C12 a C16 como la n-dodecilamina y la n-hexadecilamina.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha amina primaria es una monoamina aromática monomérica elegida de anilinas y derivados de anilina, preferiblemente de alquilanilinas tales como toluidinas y dimetilaminas.

7. procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha amina primaria es una poliamina alifática oligomérica o polimérica de tipo poliéter amina, seleccionada preferiblemente de diaminas y triaminas de un polioxialqueno.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) es un diol alifático lineal en el que más del 50 % en moles y preferiblemente más del 80 % en moles de los grupos terminales son grupos hidroxilo con los que interactúa dicha amina primaria,

y preferiblemente en el que dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) presenta un peso molecular medio en peso comprendido entre 500 g/mol y 5000 g/mol, eligiéndose preferiblemente entre dioles de poli(carbonato de etileno) y dioles de poli(carbonato de propileno) con un peso molecular medio en peso comprendido entre 700 g/mol y 2000 g/mol.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación másica amina primaria/poliol(es) de poli(carbonato de alqueno) para dicha reacción es inferior o igual al 10 % y preferiblemente, de manera inclusiva, está comprendida entre el 1 % y el 4 %.

10. Composición polimérica para un electrodo de batería de iones de litio, que comprende:

- un material activo capaz de realizar una inserción/desinserción reversible del litio en dicho electrodo,

- una carga eléctricamente conductora,

- un aglutinante polimérico, preferiblemente un elastómero, y

- un residuo de degradación bajo aire y a una temperatura de degradación comprendida entre 120 °C y 270 °C de una fase polimérica de sacrificio que comprende al menos un polímero de un carbonato de alqueno y que ha sido previamente mezclado por vía fundida con dicho material activo, con dicha carga y con dicho aglutinante para obtener una mezcla precursora de la composición, presentando dicha fase polimérica de sacrificio una temperatura de descomposición térmica al menos 20 °C inferior a la de dicho aglutinante,

caracterizada por que dicho residuo de degradación comprende el producto de una reacción de despolimerización en un horno en comunicación con un flujo de aire exterior de dicho horno, siendo dicho flujo de aire adecuado para extraer dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) a medida que se degrada, por una amina primaria que comprende dicha mezcla precursora, de dicho al menos un polímero de un carbonato de alqueno que es un poliol de poli(carbonato de alqueno),

y preferiblemente **por que** dicho residuo de degradación es una mezcla líquido-sólido que comprende:

- entre el 10 % y el 90 % en masa de un primer residuo que comprende un carbonato de dicho alqueno y/o restos oligoméricos de dicho poliol de poli(carbonato de alqueno), y

- entre el 90 % y el 10 % en masa de un segundo residuo que comprende un producto de degradación de dicha amina primaria.

11. Composición según la reivindicación 10, en la que la composición comprende dicho residuo de degradación según una fracción másica inferior al 5 % y preferiblemente comprendida entre el 0,1 % y el 2 %,

preferiblemente en la que dicha fase polimérica de sacrificio comprende:

- según una fracción másica en dicha fase superior al 50 %, dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno), que es un diol alifático lineal en el que más del 50 % en moles y preferiblemente más del 80 % en moles de los grupos terminales son grupos hidroxilo con los que interactúa dicha amina primaria, y que presenta una masa molecular media en peso comprendida entre 500 g/mol y 5000 g/mol, y

- según una fracción másica en dicha fase inferior al 50 %, otro polímero denominado de carbonato de alqueno con una masa molecular media en peso comprendida entre 20000 g/mol y 400000 g/mol,

y preferiblemente en la que dicho residuo de degradación comprende dicho producto de dicha reacción que se implementa sin catalizador organometálico en dicho horno en contacto con dicho flujo de aire a la presión atmosférica de $1,013 \cdot 10^5$ Pa, preferiblemente con una relación másica amina primaria/poliol(es) de poli(carbonato de alqueno) que es inferior o igual a 10.

12. Electrodo adecuado para formar un ánodo o un cátodo de una batería de iones de litio, **caracterizado por que** el electrodo comprende al menos una película formada por una composición según una de las reivindicaciones anteriores, y un colector de corriente metálico en contacto con dicha al menos película.

13. Batería de iones de litio que comprende al menos una célula que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito a base de una sal de litio y un disolvente no acuoso, **caracterizada por que** dicho ánodo y/o dicho cátodo consiste en un electrodo según la reivindicación 12.

14. Uso de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9 para sinterizar cerámicas que comprende un polvo de un material cerámico y dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) como aglutinante que va a degradarse.

15. Procedimiento de preparación de una composición según una de las reivindicaciones 10 y 11, **caracterizado por que** el procedimiento comprende sucesivamente:

a) un mezcla por vía fundida y sin evaporación de disolvente de dicho material activo, de dicho aglutinante, de dicha carga eléctricamente conductora y de dicha fase polimérica de sacrificio que presenta una temperatura de descomposición térmica al menos 20 °C inferior a la de dicho aglutinante, para obtener una mezcla precursora de dicha composición,

b) una deposición en forma de película de dicha mezcla precursora sobre un colector de corriente metálico, luego

c) una degradación de dicha fase polimérica de sacrificio a dicha temperatura comprendida entre 120 °C y 270 °C, que comprende dicha reacción bajo aire de dicha amina primaria con dicho al menos un polímero de un carbonato de alqueno, en un horno en comunicación con un flujo de aire exterior a dicho horno, siendo dicho flujo de aire capaz

de extraer dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno) a medida que se degrada,

preferiblemente **por que** la etapa c) se implementa sin catalizador organometálico entre 140 °C y 250°C durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 1 hora en dicho horno, estando dicho flujo de aire constituido

5 preferiblemente de aire ambiente a una presión atmosférica de $1,013 \cdot 10^5$ Pa,

y preferiblemente **por que** dicha fase polimérica de sacrificio está presente en dicha mezcla precursora según una fracción másica comprendida entre el 20 % y el 45 %, y comprende:

10 - según una fracción másica en dicha fase superior al 50 % y preferiblemente superior al 60 %, dicho al menos un poliol de poli(carbonato de alqueno), que es un diol alifático lineal en el que más del 50 % en moles y preferiblemente más del 80 % en moles de los grupos terminales son grupos hidroxilo con los que interactúa dicha amina primaria, y que presenta una masa molecular media en peso comprendida entre 500 g/mol y 5000 g/mol, y

15 - según una fracción másica en dicha fase inferior al 50 % y preferiblemente no superior al 40 %, otro polímero denominado de carbonato de alqueno de tipo poliol de poli(carbonato de alqueno) o no, de masa molecular media en peso comprendida entre 20000 g/mol y 400000 g/mol.

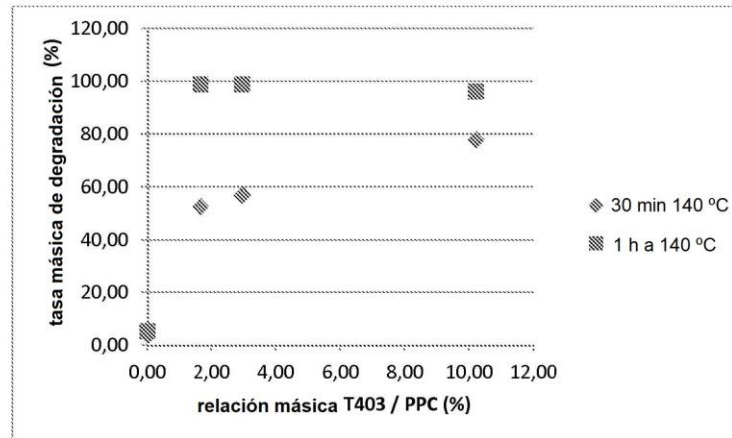


Fig. 1

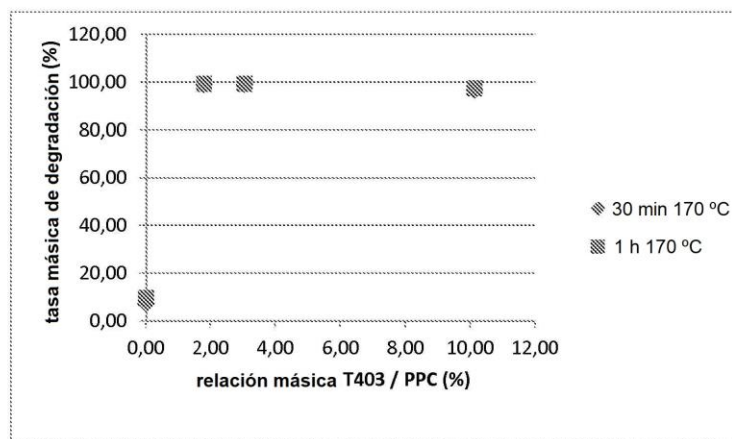


Fig. 2

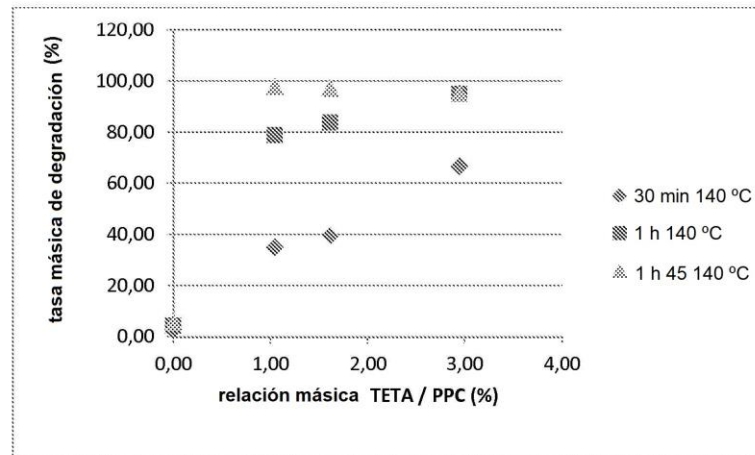


Fig. 3

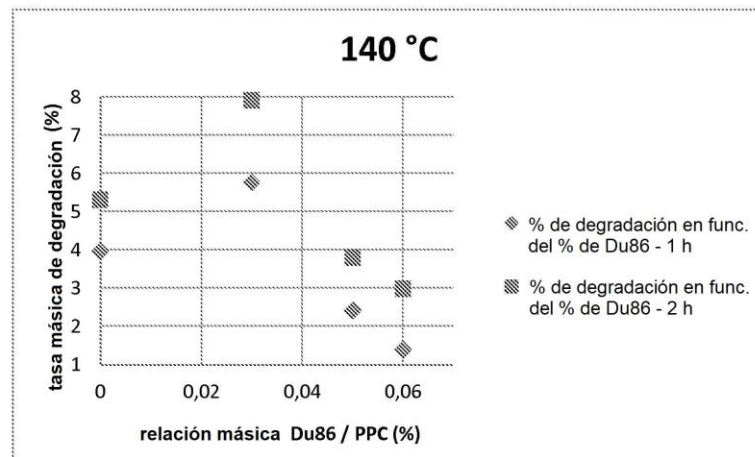


Fig. 4