

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
8. Dezember 2016 (08.12.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/193000 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
H01M 2/14 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2016/061185
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
19. Mai 2016 (19.05.2016)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2015 210 153.3 2. Juni 2015 (02.06.2015) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
(71) **Anmelder (nur für US):** **LORTZ, Wolfgang** [DE/DE]; Feldstraße 9, 63607 Wächtersbach (DE). **ESKEN, Daniel** [DE/DE]; In den Gärten 15, 63526 Erlensee (DE). **HABERMANN, Herbert** [DE/DE]; Eichelhain 8, 63599 Biebergemünd (DE). **HOFMANN, Christian** [DE/DE]; Unterm Giebel 27, 36381 Schlüchtern (DE). **BERGMANN, Gabriele** [DE/DE]; Oberhaagstr. 7a, 63538 Großkrotzenburg (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** COATING COMPOSITION CONTAINING ALUMINUM OXIDE AND METHOD FOR COATING SEPARATORS THEREWITH

(54) **Bezeichnung :** ALUMINIUMOXID ENTHALTENDE BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON SEPARATOREN DAMIT

(57) **Abstract:** The invention relates to a coating composition, which can be obtained by mixing an aluminum-oxide-containing dispersion and a binder, wherein A) the aluminum-oxide-containing dispersion contains a) at least 40 wt% of aluminum oxide in the form of aggregated primary particles having a BET surface area of 20 to 200 m²/g and an average particle diameter d₅₀ in the dispersion of less than 100 nm, b) at most 60 wt% of a liquid phase, which consists of at least 90 wt% of one or more organic solvents having a boiling point of 50°C to 250°C, wherein the organic solvent consists of more than 90 wt% of one or more C₁-C₄ alcohols, c) 1-5 wt% of at least one mineral acid and/or one C₁-C₅ carboxylic acid, d) 0.1-1 wt% of at least one organophosphonic acid, e) 0.1-1 wt% of at least one sulfonic acid and/or salt thereof, and B) the binder f) is selected from the group consisting of polyethylene oxide, polyvinylidene fluoride, polyvinylidene chloride, polytetrafluoroethylene, polyacrylonitrile, polyimides, polyetheretherketone, polymethyl methacrylate, polytetraethylene glycol diacrylate, polyvinylidene fluoride/hexafluoropropylene copolymer, polyvinylidene fluoride/chlorotrifluoroethylene copolymer, and mixtures thereof, and g) is in the form of a solution or dispersion in an organic solvent having a boiling point of 50°C to 250°C, and C) the weight ratio of aluminum oxide to binder is 50:50 to 95:5.

(57) **Zusammenfassung:** Beschichtungszusammensetzung erhältlich, indem man eine aluminiumoxidhaltige Dispersion und ein Bindemittel mischt, wobei A) die aluminiumoxidhaltige Dispersion a) wenigstens 40 Gew.-% Aluminiumoxid in Form aggregierter Primärpartikel mit einer BET- Oberfläche von 20 bis 200 m²/g und einen mittleren, Partikeldurchmesser d₅₀ in der Dispersion von weniger als 100 nm aufweist, b) höchstens 60 Gew.-% einer flüssigen Phase, die zu wenigstens 90 Gew.-% aus einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt von 50°C bis 250°C besteht, wobei das organische Lösungsmittel zu mehr als 90 Gew.-% aus einem oder mehreren C₁-C₄- Alkoholen besteht, c) 1 – 5 Gew.-% wenigstens einer Mineralsäure und/oder einer C₁-C₅- Carbonsäureenthält, d) 0,1 – 1 Gew.-% wenigstens einer Organophosphonsäure e) 0,1 – 1 Gew.-% wenigstens einer Sulfonsäure und/oder deren Salz und B) das Bindemittel f) aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenoxid, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluoroethylen, Polyacrylonitril, Polyimide, Polyetheretherketon, Polymethylmethacrylat,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/193000 A1

Polytetraethylenglycoldiacrylat, Polyvinylidenfluorid/ Hexafluorpropylen-Copolymer,
Polyvinylidenfluorid/Chlortrifluoroethylen-Copolymer, sowie Mischungen daraus ausgewählt ist, und g) als Lösung oder
Dispersion in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 50°C bis 250°C vorliegt, und C) das
Gewichtsverhältnis Aluminiumoxid/Bindemittel 50:50 bis 95:5 ist.

Aluminiumoxid enthaltende Beschichtungszusammensetzung und Verfahren zur Beschichtung von Separatoren damit

- Die Erfindung betrifft eine Beschichtungszusammensetzung, die erhältlich ist, indem man eine
5 aluminiumoxidhaltige Dispersion und ein Bindemittel mischt. Die Erfindung betrifft weiterhin ein
Verfahren zum Beschichten einer Membran mittels dieser Beschichtungszusammensetzung.
Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der aluminiumoxidhaltigen Dispersion zur Herstellung
einer Beschichtungszusammensetzung für einen Separator einer elektrochemischen Zelle und die
Beschichtung von pulverförmigen Kathodenmaterialien.
- 10 Bei der Herstellung von Energiespeichervorrichtungen, beispielsweise einer Lithiumionen-Batterie,
werden Polymermembranen eingesetzt. Ihre wesentliche Aufgabe besteht darin Kathode und Anode
voneinander zu trennen und die Ionenleitung aufrecht zu erhalten. Die Hitzebeständigkeit der
Polymermembran ist begrenzt. Man versucht sie zu erhöhen, indem man sie beschichtet.
- In der WO2009/079889 wird ein Verfahren zur Herstellung einer durch ein Faservlies verstärkten
15 Polymembran offenbart, bei dem man eine kolloidale Polymeremulsion über mehrere Stunden in einer
Kugelmühle behandelt. Die kolloidale Polymeremulsion wird hergestellt durch Copolymerisieren von
100 Teilen eines wasserlöslichen Polymers, 30 – 500 Teilen eines hydrophoben Monomers, 0 – 200
Teilen eines hydrophilen Monomers und 1 – 5 Teilen eines Initiators. Die so hergestellte Emulsion
wird mit 0 – 100% eines anorganischen Füllstoffs und 20 – 100% eines Weichmachers versetzt, um
20 eine Aufschlämmung zu ergeben. Als Weichmacher kommen Alkylphosphate in Frage, als
anorganische Füllstoffe kommen Metalloxide in Frage. Die so erhaltene Aufschlämmung wird auf
beide Seiten eines Faservlieses aufbeschichtet und getrocknet. Nachteilig an dieser Vorgehensweise
ist, dass die gesamte, Füllstoff und Weichmacher enthaltende, kolloidale Polymeremulsion vermahlen
werden muss. Dies ist zeitaufwändig und es müssen große Volumina bewegt werden.
- 25 In WO2013/107911 wird ein Separator für eine elektrochemische Zelle offenbart, der eine poröse
Schicht und mindestens ein Aluminiumoxid oder Aluminiumhydroxid umfasst. Die poröse Schicht wird
von einem Blockcopolymer mit drei oder mehr Polymerblöcken gebildet. Als Aluminiumoxid wird eines
der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit x von 0 bis 1,5 eingesetzt. Bevorzugt wird ein wasserhaltiges Material
eingesetzt. Dies beinhaltet Aluminiumoxide und Aluminiumhydroxide, die als alpha- oder gamma-
30 Aluminiumoxid bezeichnet werden. Die BET-Oberfläche liegt bevorzugt im Bereich von 10 bis 250
 m^2/g . Diese Primärpartikel können zu einer Sekundärstruktur zusammengelagert sein. Die
resultierenden Sekundärpartikel haben bevorzugt eine Teilchengröße von 50 nm bis 2000 nm. Auch
pyrogene Aluminiumoxide sollen einsetzbar sein. Das Aluminiumoxid wird in Form einer Dispersion
bereitgestellt, die auch anorganische oder organische Säuren enthalten kann.
- 35 In DE-A-102007021199 werden Nanokomposite offenbart, bei denen 0,1 – 80 Gew.-% Partikel von
Aluminiumoxid, Zirkondioxid, yttriumdotiertes Zirkondioxid, Titandioxid, Siliziumdioxid, Antimonoxid,
Zinkoxid, Ceroxid, Eisenoxid, Palladiumdioxid, Indiumzinnoxid oder Antimonzinnoxid in eine Matrix

aus einem organischen Polymer eingebettet sind. Als Polymere eignen sich Polyphenylenether, Polyolefine, Polyketone, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polysulfon, Polyphenylsulfone, Polyvinylchloride, Polyimide, PVDF, ETFE, EFEP sowie Mischungen daraus. Ein erster Schritt sieht vor mittels einer Hochenergiemühle eine Dispersion herzustellen, die das Metalloxid, Lösungsmittel, Phosphorsäure, phosphorige Säure, hypophosphorige Säure, Phosphonsäure, Sulfonsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Borsäure und Sauerstoffsäuren auf der Basis von Zinn- und Wismutverbindungen enthält. Explizit wird eine Dispersion offenbart, die ca. 35 Gew.-% Aluminiumoxid in Ethanol enthält. Nachteilig an dieser Dispersion sind die recht hohe mittlere Partikelgröße von 140 nm und der sehr hohe Anteil an Phosphorsäure. Trotz dieses hohen Anteils weist die Dispersion nur eine begrenzte Stabilität auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es eine Beschichtungszusammensetzung mit einem hohen Anteil an Aluminiumoxid bereitzustellen, die bezüglich Viskosität, Stabilität und Verarbeitbarkeit Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aufweist.

Aufgabe der Erfindung war es weiterhin eine aluminiumoxidhaltige Dispersion für die Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist eine Beschichtungszusammensetzung, die erhältlich ist, indem man eine aluminiumoxidhaltige Dispersion und ein Bindemittel mischt, wobei

A) die aluminiumoxidhaltige Dispersion

- a) wenigstens 40 Gew.-%, bevorzugt 40 – 60 Gew.-%, Aluminiumoxid in Form aggregierter Primärpartikel mit einer BET-Oberfläche von 20 bis 200 m²/g und einen mittleren, Partikeldurchmesser d₅₀ in der Dispersion von weniger als 100 nm aufweist, und
- b) höchstens 60 Gew.-%, bevorzugt 40 - 60 Gew.-%, einer flüssigen Phase, die zu wenigstens 90 Gew.-% aus einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt von 50°C bis 250°C besteht und wobei das organische Lösungsmittel zu mehr als 90 Gew.-% aus einem oder mehreren C₁-C₄-Alkoholen besteht,
- c) 1 – 5 Gew.-% wenigstens einer Mineralsäure und/oder wenigstens einer C₁-C₅-Carbonsäure,
- d) 0,1 – 1 Gew.-% wenigstens einer Organophosphonsäure und
- e) 0,1 – 1 Gew.-% wenigstens einer Sulfonsäure und/oder deren Salz enthält und

B) das Bindemittel

- f) aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenoxid, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluoroethylen, Polyacrylonitril, Polyimide, Polyetheretherketon, Polymethylmethacrylat, Polytetraethylenglycoldiacrylat, Polyvinylidenfluorid/Hexafluorpropylen-Copolymer, Polyvinylidenfluorid/Chlortrifluoroethylen-Copolymer, sowie Mischungen daraus ausgewählt ist, und
- g) als Lösung oder Dispersion in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 50°C bis 250°C vorliegt, und

C) das Gewichtsverhältnis Aluminiumoxid/Bindemittel 50:50 bis 95:5 ist.

Das Aluminiumoxid liegt in Form aggregierter Primärpartikel vor. Die Primärpartikel sind nicht porös und weisen auf ihrer Oberfläche Hydroxylgruppen auf. Das Aluminiumoxid wird vorzugsweise durch einen pyrogenen Prozess erhalten. Dabei werden organische oder anorganische Aluminiumverbindungen gewöhnlich in einer Wasserstoff-/Sauerstoffflamme umgesetzt.

- 5 Das Aluminiumoxid umfasst als kristalline Phasen chi-, kappa-, gamma-, delta- und theta-Aluminiumoxid. Neben diesen kristallinen Bestandteilen können auch geringe Anteile von amorphem Aluminiumoxid vorliegen. Der Hauptbestandteil ist vorzugsweise gamma-Aluminiumoxid oder Mischungen von gamma-Aluminiumoxid mit delta-Aluminiumoxid und/oder theta-Aluminiumoxid. Die aluminiumoxidhaltige Dispersion enthält kein alpha-Aluminiumoxid. Es weist eine BET-Oberfläche von
10 20 - 200 m²/g, bevorzugt 50 - 150 m²/g, besonders bevorzugt 90 – 110 m²/g oder 50 – 80 m²/g. Die BET-Oberfläche wird bestimmt nach DIN 66131.

- Die Aluminiumoxidpartikel weisen in der Dispersion einen mittleren Partikeldurchmesser d₅₀ von höchstens 100 nm, bevorzugt 50 – 100 nm, auf. Er kann mit den üblichen dem Fachmann bekannten Methoden der Lichtstreuung zur Bestimmung von Teilchengrößenverteilungen in Dispersionen, wie
15 der dynamischen Lichtstreuung, beispielsweise mittels eines Gerätes der Serie Zetasizer von Malvern Instruments, bestimmt werden.

- Die flüssige Phase der Dispersion soll das organische Lösungsmittel, sowie Phosphorsäure, Organophosphorsäure und Sulfonsäure umfassen. Der Anteil der flüssigen Phase ist höchstens 60 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, bevorzugt 40 - 60 Gew.-%. Daneben kann die flüssige Phase
20 auch noch geringe Anteile an Wasser enthalten. Dies trifft dann zu, wenn beispielsweise wässrige Lösungen der Organophosphorsäure und/oder Sulfonsäure eingesetzt werden. Der Anteil an Wasser beträgt nicht mehr als 3 Gew.-%. Das Lösungsmittel soll eine gewisse Flüchtigkeit aufweisen, der Siedepunkt beträgt daher 50°C bis 250°C, bevorzugt 60 bis 100°C. Der Anteil des Lösungsmittels in der flüssigen Phase beträgt wenigstens 90 Gew.-%, bevorzugt mehr als 95 Gew.-%. Geeignete
25 organische Lösungsmittel sind Alkohole, Ester, Ether, Ketone, Amide und Kohlenwasserstoffe. Explizit seien Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Butanol, Diethylether, Propylenmonomethylether, Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Toluol, Xylol, Benzol, Hexan und Heptan genannt. Besonders bevorzugt ist Ethanol. Alkylphosphate, wie
30 Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tri-n-propylphosphat, Triisopropylphosphat, Methyl-diethylphosphat liegen in der flüssigen Phase der Dispersion zu maximal 10 Gew.-% vor. Bevorzugt ist die Dispersion frei von Alkylphosphaten.

- Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Dispersion ist eine Mineralsäure und/oder eine C₁-C₅-Carbonsäure. Dabei kann die Carbonsäure auch eine Hydroxycarbonsäure oder eine Dicarbonsäure
35 sein. Explizit seien genannt Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure und 2-Hydroxybernsteinsäure genannt. Besonders bevorzugt wird Phosphorsäure eingesetzt. Die Mineralsäure oder C₁-C₅-Carbonsäure hat einen Anteil von 1 – 5 Gew.-%, bevorzugt 2 – 4 Gew.-%.

Weiterer wesentlicher Bestandteil der Dispersion ist eine Organophosphonsäure. Diese kann eine Organophosphonsäure gemäß der allgemeinen Formel $R^1R^2N-(X-NY)_a-X-NR^3R^4$ sein, mit $X = C_1-C_{10}$ -Alkylrest, $Y = (X-N)_bR^5R^6$; $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 =$ jeweils unabhängig voneinander H oder $CH_2-PO(OH)_2$; a und b jeweils unabhängig voneinander 0 – 2500. Beispiele bevorzugter

- 5 Organophosphonsäuren mit dieser Struktur sind Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, Hydroxyethylethylendiamintrimethylenphosphonsäure, Pentaethylenhexaminoctamethylenphosphonsäure, Hexamethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Diethylentriaminmonocarboxymethyltetramethylenphosphonsäure und/oder deren Salze.

- Die Organophosphonsäure kann weiterhin eine der allgemeinen Formel $H_2N-R^3CR^1R^2PO(OH)_2$ sein, mit $R^1 = C_1-C_4$ -Alkylrest, C_6-C_{10} -Arylrest, $-PO(OH)_2$; $R^2 = C_1-C_4$ -Alkylrest, C_6-C_{10} -Arylrest; $R^3 = C_1-C_6$ -Alkylrest oder R^1 und R^3 bilden zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind einen aromatischen Ring, wobei R^2 in diesem Falle fehlt. Beispiele bevorzugter

- Organophosphonsäuren mit dieser Struktur sind 2-Amino-1-phenethylphosphonsäure, 1-Aminoethandiphosphonsäure, 1-Aminopropanediphosphonsäure und
15 Aminophenylmethylendiphosphonsäure.

Weiterhin kann die Organophosphonsäure $HOCH_2-CH(OH)PO(OH)_2$, $(HO)_2OP-CH(OH)-PO(OH)_2$, $(HO)_2OP-CH_2-CH_2-CH(OH)PO(OH)_2$ und $HO_2C-CR(OH)PO(OH)_2$ mit $R=Me, Et, Pr, Bu$ sein. Besonders bevorzugt ist Hydroxyethylaminobis(methylenphosphonsäure).

- Weiterer wesentlicher Bestandteil der Dispersion ist eine Sulfonsäure. Bevorzugt wird diese
20 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methansulfonsäure, Dodecylsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Polyvinylsulfonsäure.

- Bei dem Bindemittel der vorliegenden Erfindung handelt es sich um Polyethylenoxid, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluoroethylen, Polyacrylonitril, Polyimide, Polyetheretherketon, Polymethylmethacrylat, Polytetraethylenglycoldiacrylat, Polyvinylidenfluorid/
25 Hexafluorpropylen-Copolymer, Polyvinylidenfluorid/Chlortrifluoroethylen-Copolymer, sowie Mischungen daraus. Das Bindemittel liegt als Lösung oder Dispersion in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von $50^\circ C$ bis $250^\circ C$ vor. Bei den Lösungsmitteln handelt es sich um die gleichen, die auch als Lösungsmittel für die Dispersion in Frage kommen. Dabei kann das Lösungsmittel der Dispersion und des Bindemittels gleich oder unterschiedlich sein. Während das
30 Lösungsmittel in der Dispersion nur geringe Anteile an Alkylphosphat aufweist, kann das Lösungsmittel des Bindemittels teilweise oder ganz aus Alkylphosphaten bestehen. Die Lösungsmittel der Dispersion und des Bindemittels sollten so abgestimmt sein, dass sich nur eine flüssige Phase bildet.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Beschichten einer Membran, bei dem
35 die erfindungsgemäße Dispersion auf eine Membran aufgebracht und das organische Lösungsmittel und gegebenenfalls Wasser entfernt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer aluminiumoxidhaltigen Dispersion zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung für einen Separator einer elektrochemischen Zelle oder die Beschichtung von pulverförmigen Kathodenmaterialien, wobei die aluminiumoxidhaltige Dispersion

- 5 a) 40 – 60 Gew.-% Aluminiumoxid in Form aggregierter Primärpartikel mit einer BET-Oberfläche von 20 bis 200 m²/g und einen mittleren Partikeldurchmesser d₅₀ in der Dispersion von weniger als 200 nm aufweist,
- b) 40 - 60 Gew.-% einer flüssigen Phase, die zu wenigstens 90 Gew.-% aus einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt von 50°C bis 250°C besteht, wobei die flüssige
- 10 Phase einen Anteil an Alkylphosphaten von maximal 10 Gew.-% aufweist, wobei das organische Lösungsmittel zu mehr als 90 Gew.-% aus einem oder mehreren C₁-C₄-Alkoholen besteht,
- c) 1 – 5 Gew.-% Phosphorsäure enthält, und
- d) 0,1 – 1 Gew.-% wenigstens einer Organophosphonsäure
- e) 0,1 – 1 Gew.-% wenigstens einer Sulfonsäure und/oder deren Salz
- 15 enthält.

Das Aluminiumoxid liegt in Form aggregierter Primärpartikel vor. Die Primärpartikel sind nicht porös und weisen auf ihrer Oberfläche Hydroxylgruppen auf. Das Aluminiumoxid wird vorzugsweise durch einen pyrogenen Prozess erhalten. Darunter sind Flammenhydrolyse und/oder Flammenoxidation zu verstehen. Dabei werden organische oder anorganische Aluminiumverbindungen gewöhnlich in einer

20 Wasserstoff-/Sauerstoffflamme umgesetzt.

Das Aluminiumoxid umfasst als kristalline Phasen chi-, kappa-, gamma-, delta- und theta-Aluminiumoxid. Neben diesen kristallinen Bestandteilen können auch geringe Anteile von amorphem Aluminiumoxid vorliegen. Der Hauptbestandteil ist vorzugsweise gamma-Aluminiumoxid oder Mischungen von gamma-Aluminiumoxid mit delta-Aluminiumoxid und/oder theta-Aluminiumoxid. In der

25 aluminiumoxidhaltigen Dispersion der vorliegenden Erfindung ist kein alpha-Aluminiumoxid nachweisbar.

Das Aluminiumoxid weist eine BET-Oberfläche von 20 bis 200 m²/g, bevorzugt 50 bis 150 m²/g, besonders bevorzugt 90 – 110 m²/g oder 50 – 80 m²/g auf. Die BET-Oberfläche wird bestimmt nach DIN 66131.

30 Die Aluminiumoxidpartikel weisen in der Dispersion einen mittleren Partikeldurchmesser d₅₀ von höchstens 100 nm, bevorzugt 50 – 100 nm, auf. Er kann mit den üblichen dem Fachmann bekannten Methoden der Lichtstreuung zur Bestimmung von Teilchengrößenverteilungen in Dispersionen, wie der dynamischen Lichtstreuung, beispielsweise mittels eines Gerätes der Serie Zetasizer von Malvern Instruments, bestimmt werden.

35 Die flüssige Phase der Dispersion soll das organische Lösungsmittel, sowie Phosphorsäure, Organophosphonsäure und Sulfonsäure umfassen. Der Anteil der flüssigen Phase ist höchstens 60 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, bevorzugt 40 - 60 Gew.-%. Daneben kann die flüssige Phase auch noch geringe Anteile an Wasser enthalten. Dies trifft dann zu, wenn beispielsweise wässrige Lösungen der Organophosphonsäure und/oder Sulfonsäure eingesetzt werden. Der Anteil an Wasser

beträgt nicht mehr als 3 Gew.-%. Das Lösungsmittel soll eine gewisse Flüchtigkeit aufweisen, der Siedepunkt beträgt daher 50°C bis 250°C, bevorzugt 60 bis 100°C. Der Anteil des Lösungsmittels in der flüssigen Phase beträgt wenigstens 90 Gew.-%, bevorzugt mehr als 95 Gew.-%. Geeignete organische Lösungsmittel sind Alkohole, Ester, Ether, Ketone, Amide und Kohlenwasserstoffe.

- 5 Explizit seien Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Butanol, Diethylether, Propylenmonomethylether, Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Toluol, Xylol, Benzol, Hexan und Heptan genannt. Besonders bevorzugt ist Ethanol. Alkylphosphate, wie Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tri-n-propylphosphat, Triisopropylphosphat, Methyldiethylphosphat liegen in der flüssigen Phase der Dispersion zu maximal 10 Gew.-% vor. Bevorzugt ist die Dispersion frei von Alkylphosphaten.

- Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Dispersion ist eine Mineralsäure und/oder eine C₁-C₅-Carbonsäure. Dabei kann die Carbonsäure auch eine Hydroxycarbonsäure oder eine Dicarbonsäure sein. Explizit seien genannt Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, 15 Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure und 2-Hydroxybernsteinsäure genannt. Besonders bevorzugt wird Phosphorsäure eingesetzt. Die Mineralsäure oder C₁-C₅-Carbonsäure hat einen Anteil von 1 – 5 Gew.-%, bevorzugt 2 – 4 Gew.-%.

- Weiterer wesentlicher Bestandteil der Dispersion ist eine Organophosphonsäure. Diese kann eine Organophosphonsäure gemäß der allgemeinen Formel R¹R²N-(X-NY)_a-X-NR³R⁴ sein, mit 20 X = C₁-C₁₀-Alkylrest, Y = (X-N)_bR⁵R⁶; R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ = jeweils unabhängig voneinander H oder CH₂-PO(OH)₂; a und b jeweils unabhängig voneinander 0 – 2500. Beispiele bevorzugter Organophosphonsäuren mit dieser Struktur sind Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, Hydroxyethylendiamintrimethylenphosphonsäure, Pentaethylenhexaminoctamethylenphosphonsäure, Hexamethylendiamintetramethylenphosphonsäure, 25 Diethylentriaminmonocarboxymethyltetramethylenphosphonsäure und/oder deren Salze.

- Die Organophosphonsäure kann weiterhin eine der allgemeinen Formel H₂N-R³CR¹R²PO(OH)₂ sein, mit R¹ = C₁-C₄-Alkylrest, C₆-C₁₀-Arylrest, -PO(OH)₂; R² = C₁-C₄-Alkylrest, C₆-C₁₀-Arylrest; R³ = C₁-C₆-Alkylrest oder R¹ und R³ bilden zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind einen aromatischen Ring, wobei R² in diesem Falle fehlt. Beispiele bevorzugter 30 Organophosphonsäuren mit dieser Struktur sind 2-Amino-1-phenethylphosphonsäure, 1-Aminoethandisphosphonsäure, 1-Aminopropandisphosphonsäure und Aminophenylmethylendiphosphonsäure.

- Weiterhin kann die Organophosphonsäure HOCH₂-CH(OH)PO(OH)₂, (HO)₂OP-CH(OH)-PO(OH)₂, (HO)₂OP-CH₂-CH₂-CH(OH)PO(OH)₂ und HO₂C-CR(OH)PO(OH)₂ mit R=Me, Et, Pr, Bu sein. 35 Besonders bevorzugt ist Hydroxyethylaminobis(methylenphosphonsäure).

Beispiele

Beispiel 1: Aluminiumoxidhaltige Dispersion

- In einem 100 l Edelstahl-Ansatzbehälter wurden 77 kg Ethanol vorgelegt. Anschließend werden unter Scherbedingungen (Ystral Conti-TDS 3 (Statorschlitze: 4 mm Kranz und 1 mm Kranz, Rotor/Stator-Abstand ca. 1 mm) zunächst 4,74 kg Phosphorsäure 85%, 0,56 kg Polyvinylsulfonsäure (Na-Salz, 25% in Wasser; Sigma-Aldrich) und 1,39 kg Cublen P 50 (, 50 prozentige Lösung von 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure in Wasser; Zschimmer & Schwarz GmbH) und nachfolgend 55,8 kg AEROXIDE® Alu C (BET 100 m²/g), Evonik Industries, in den Ansatzbehälter gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde bei 3000 U/min 30 min lang nachgeschert.
- 5 Diese Vordispersion wurde in zwei Durchgängen durch die Hochenergiemühle Sugino Ultimaizer HJP-25050 bei einem Druck von 2500 bar und Diamantdüsen von 0,25 mm Durchmesser geführt und dadurch intensiv weiter vermahlen. Der Anteil an Aluminiumoxid beträgt 40 Gew.-%

Nach dem Dispergieren wurde eine Teilchengröße d_{50} von 80 nm durch Lichtstreuung ermittelt (Zetasizer 3000 Hsa, Malvern Instruments, UK).

15 Beispiel 2: Beschichtungszusammensetzungen

Es werden die drei in der Tabelle 1 gezeigten Beschichtungszusammensetzung durch Vereinigen entsprechender Mengen der Dispersion aus Beispiel 1, einer Mischung von 5 Gew.-%, PVDF (Arkema, "Kynar Superflex 2500-20") in Ethanol und entsprechender Mengen Ethanol hergestellt.

Tabelle 1: Beschichtungszusammensetzungen

Beispiel	Al ₂ O ₃ Gew.-%	Flüssigphase Gew.-%	PVDF Gew.-%
2-1	5	94	1
2-2	10	88	2
2-3	15	82	3

- 20 Die Beschichtungszusammensetzung wird mittels Schlitzdüsenverfahren auf einen Polypropylen LIB Separator „2500“, Celgard®, Dicke 25 µm, aufgebracht. Der Separator wird mit einem Abstand von 10 µm zur Schlitzdüse justiert. Die Schlitzdüse wird dann mit einer Geschwindigkeit von 0,4 m/min entlang des Separators und die Beschichtungszusammensetzung mit einer Flußrate von 0,5 bis 1 ml/min, je nach gewünschter Schichtdicke, appliziert. Anschließend wird bei einer Temperatur von 25 50°C 2 Stunden lang getrocknet.

Die so beschichteten Separatoren zeigen geringen Schrumpf bei thermischer Belastung und keine nachteilige Beeinflussung der Porenstruktur.

Mit der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung, die hohe Anteile an Aluminiumoxid enthält lassen sich geeignete Beschichtungen von Separatoren kostengünstig herstellen.

- 30 Dabei hat es sich als wesentlich herausgestellt, dass erst eine Kombination von teilweise unüblichen Additiven zu einer verarbeitbaren, niedrigviskosen Beschichtungszusammensetzung führt.

Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung erhältlich, indem man eine aluminiumoxidhaltige Dispersion und ein Bindemittel mischt, wobei
 - A) die aluminiumoxidhaltige Dispersion
 - 5 a) wenigstens 40 Gew.-% Aluminiumoxid in Form aggregierter Primärpartikel mit einer BET-Oberfläche von 20 bis 200 m²/g und einen mittleren, Partikeldurchmesser d₅₀ in der Dispersion von weniger als 100 nm aufweist,
 - b) höchstens 60 Gew.-% einer flüssigen Phase, die zu wenigstens 90 Gew.-% aus einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt von 50°C bis 250°C besteht, wobei das organische Lösungsmittel zu mehr als 90 Gew.-% aus einem oder mehreren C₁-C₄-Alkoholen besteht,
 - c) 1 – 5 Gew.-% wenigstens einer Mineralsäure und/oder einer C₁-C₅-Carbonsäure enthält,
 - d) 0,1 – 1 Gew.-% wenigstens einer Organophosphonsäure,
 - e) 0,1 – 1 Gew.-% wenigstens einer Sulfonsäure und/oder deren Salz und
 - 15 B) das Bindemittel
 - f) aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenoxid, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluoroethylen, Polyacrylonitril, Polyimide, Polyetheretherketon, Polymethylmethacrylat, Polytetraethylenglycoldiacrylat, Polyvinylidenfluorid/Hexafluorpropylen-Copolymer, Polyvinylidenfluorid/Chlortrifluoroethylen-Copolymer, sowie Mischungen daraus ausgewählt ist, und
 - 20 g) als Lösung oder Dispersion in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 50°C bis 250°C vorliegt, und
 - C) das Gewichtsverhältnis Aluminiumoxid/Bindemittel 50:50 bis 95:5 ist.
2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 - 25 wenigstens eine Organophosphonsäure aus der Gruppe bestehend aus der allgemeinen Formel $R^1R^2N-(X-NY)_a-X-NR^3R^4$ ausgewählt ist, mit $X = C_1-C_{10}$ -Alkylrest, $Y = (X-N)_bR^5R^6$; R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ = jeweils unabhängig voneinander H oder CH₂-PO(OH)₂; a und b jeweils unabhängig voneinander 0 – 2500 ausgewählt ist.
3. Beschichtungszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, die
 - 30 wenigstens eine Organophosphonsäure aus der Gruppe bestehend aus der allgemeinen Formel $H_2N-R^3CR^1R^2PO(OH)_2$ ausgewählt ist, mit R¹ = C₁-C₄-Alkylrest, C₆-C₁₀-Arylrest, -PO(OH)₂; R² = C₁-C₄-Alkylrest, C₆-C₁₀-Arylrest; R³ = C₁-C₆-Alkylrest oder R¹ und R³ bilden zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind einen aromatischen Ring, wobei R² in diesem Falle fehlt.
4. Beschichtungszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 - 35 wenigstens eine Organophosphonsäure aus der Gruppe bestehend aus HOCH₂-CH(OH)PO(OH)₂, (HO)₂OP-CH(OH)-PO(OH)₂, HOH₂CH₂N[(CH₂PO(OH)₂)]₂, (HO)₂OP-CH₂-CH₂-CH(OH)PO(OH)₂ und HO₂C-CR(OH)PO(OH)₂ mit R = Me, Et, Pr, Bu ausgewählt ist.

5. Beschichtungszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens einer Sulfonsäure aus der Gruppe bestehend aus Methansulfonsäure, Dodecylsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Polyvinylsulfonsäure ausgewählt ist.
- 5 6. Verfahren zum Beschichten einer Membran, bei dem die Beschichtungszusammensetzung gemäß der Ansprüche 1 bis 5 auf eine Membran aufgebracht und das organische Lösungsmittel und gegebenenfalls Wasser entfernt wird.
7. Verwendung einer aluminiumoxidhaltigen Dispersion zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung für einen Separator einer elektrochemischen Zelle oder
10 die Beschichtung von pulverförmigen Kathodenmaterialien, wobei die aluminiumoxidhaltige Dispersion
- a) 40 – 60 Gew.-% Aluminiumoxid in Form aggregierter Primärpartikel mit einer BET-Oberfläche von 20 bis 200 m²/g und einen mittleren, Partikeldurchmesser d₅₀ in der Dispersion von weniger als 200 nm aufweist,
- 15 b) 40 - 60 Gew.-% einer flüssigen Phase, die zu wenigstens 90 Gew.-% aus einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt von 50°C bis 250°C besteht, wobei die flüssige Phase einen Anteil an Alkylphosphaten von maximal 10 Gew.-% aufweist, wobei das organische Lösungsmittel zu mehr als 90 Gew.-% aus einem oder mehreren C₁-C₄-Alkoholen besteht,
- 20 c) 1 – 5 Gew.-% Phosphorsäure enthält, und
- d) 0,1 – 1 Gew.-% wenigstens einer Organophosphonsäure
- e) 0,1 – 1 Gew.-% wenigstens einer Sulfonsäure und/oder deren Salz enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/061185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M2/14 C09D7/12 H01M2/16
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2 680 343 A1 (ZEON CORP [JP]) 1 January 2014 (2014-01-01) abstract paragraph [0208] - paragraph [0210] paragraph [0214] paragraph [0220] - paragraph [0223] example 1	1-7
Y	US 7 575 832 B2 (HENNIGE VOLKER [DE] ET AL) 18 August 2009 (2009-08-18) column 19, line 56 - line 64 example 2	1-7
A	US 2008/242782 A1 (HAGER HARALD [DE] ET AL) 2 October 2008 (2008-10-02) paragraph [0267] - paragraph [0271]	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 1 August 2016	Date of mailing of the international search report 08/08/2016
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rosciano, Fabio
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/061185

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2680343	A1	01-01-2014	CN 103403919 A	20-11-2013
			EP 2680343 A1	01-01-2014
			JP 5804048 B2	04-11-2015
			KR 20140004156 A	10-01-2014
			US 2013330590 A1	12-12-2013
			WO 2012115252 A1	30-08-2012

US 7575832	B2	18-08-2009	AT 315277 T	15-02-2006
			AU 2003250125 A1	19-03-2004
			CA 2496841 A1	11-03-2004
			CN 1679185 A	05-10-2005
			DE 10240032 A1	11-03-2004
			EP 1532701 A1	25-05-2005
			JP 4662768 B2	30-03-2011
			JP 2005536860 A	02-12-2005
			KR 20050035286 A	15-04-2005
			TW 200415811 A	16-08-2004
			US 2006166085 A1	27-07-2006
			WO 2004021477 A1	11-03-2004

US 2008242782	A1	02-10-2008	DE 102007021199 A1	31-01-2008
			US 2008242782 A1	02-10-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M2/14 C09D7/12 H01M2/16 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M C09D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 2 680 343 A1 (ZEON CORP [JP]) 1. Januar 2014 (2014-01-01) Zusammenfassung Absatz [0208] - Absatz [0210] Absatz [0214] Absatz [0220] - Absatz [0223] Beispiel 1 -----	1-7
Y	US 7 575 832 B2 (HENNIGE VOLKER [DE] ET AL) 18. August 2009 (2009-08-18) Spalte 19, Zeile 56 - Zeile 64 Beispiel 2 -----	1-7
A	US 2008/242782 A1 (HAGER HARALD [DE] ET AL) 2. Oktober 2008 (2008-10-02) Absatz [0267] - Absatz [0271] -----	1-7
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
1. August 2016		08/08/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rosciano, Fabio

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/061185

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2680343	A1	01-01-2014	CN 103403919 A 20-11-2013
			EP 2680343 A1 01-01-2014
			JP 5804048 B2 04-11-2015
			KR 20140004156 A 10-01-2014
			US 2013330590 A1 12-12-2013
			WO 2012115252 A1 30-08-2012

US 7575832	B2	18-08-2009	AT 315277 T 15-02-2006
			AU 2003250125 A1 19-03-2004
			CA 2496841 A1 11-03-2004
			CN 1679185 A 05-10-2005
			DE 10240032 A1 11-03-2004
			EP 1532701 A1 25-05-2005
			JP 4662768 B2 30-03-2011
			JP 2005536860 A 02-12-2005
			KR 20050035286 A 15-04-2005
			TW 200415811 A 16-08-2004
			US 2006166085 A1 27-07-2006
			WO 2004021477 A1 11-03-2004

US 2008242782	A1	02-10-2008	DE 102007021199 A1 31-01-2008
			US 2008242782 A1 02-10-2008
