

(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
15. März 2012 (15.03.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/032471 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 10/05 (2010.01) H01M 10/36 (2010.01)
H01M 10/056 (2010.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB2011/053899

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. September 2011 (06.09.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10176200.3 10. September 2010 (10.09.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(71) Anmelder (nur für MN): BASF (CHINA) COMPANY
LIMITED [CN/CN]; 300 Jiangxinsha Road, Shanghai
200137 (CN).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEITNER, Klaus
[AT/DE]; Danziger Platz 3, 67059 Ludwigshafen (DE).
MALKOWSKY, Itamar, Michael [DE/DE]; Lindenweg
18, 67346 Speyer (DE). STECKER, Florian [DE/DE];
Lange Rötterstraße 61, 68167 Mannheim (DE). KIPPEN-
BERGER, Wunibald [DE/DE]; Londoner Ring 81,
67069 Ludwigshafen (DE). HUMMELSBERGER,
Markus [DE/DE]; Dammstraße 44a, 68169 Mannheim
(DE). SEITZ, Christian [DE/DE]; Werderstrasse 36,
69120 Heidelberg (DE). SCHÜTZ, Mariella [DE/DE];
Carl-Benz Straße 28, 68167 Mannheim (DE). SÜLING,
Carsten [DE/DE]; Albrecht-Dürer-Ring 20c, 67227 Fran-
kenenthal (DE).

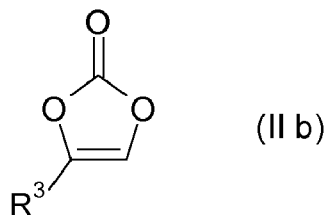
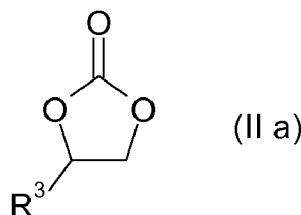
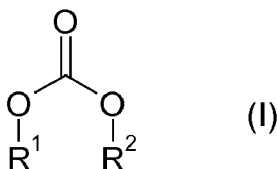
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigsha-
fen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PRODUCING SOLVENT MIXTURES HAVING A LOW WATER CONTENT

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LÖSUNGSMITTELGEMISCHEN MIT GERINGEM WAS-
SERGEHALT



(57) Abstract: A process for producing a solvent mixture comprising (A) at least one compound of formula (I) (B) at least one compound of formula (II a) or (II b) (C) optionally at least one additive selected from aromatic compounds, sultones and exo-methylene ethylene carbonates, melamine, urea, organic phosphates and halogenated organic carbonates, (D) optionally at least one lithium salt, and from 3 to 30 weight ppm of water, which process comprises (a) components (A), (B) and, if used, (C) being mixed with one another, (b) dried over at least one ion exchanger or molecular sieve, (c) separated from ion exchanger or, respectively, molecular sieve, and (d) at least one lithium salt, if used, being added, where the variables are defined as follows: R¹, R² are each the same or different and selected from C₁-C₄-alkyl, R³ is selected from hydrogen and C₁-C₄-alkyl.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Lösungsmittelgemischen, enthaltend (A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) (B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) oder (II b) (C) gegebenenfalls mindestens ein Additiv, gewählt aus aromatischen Verbindungen, Sul-tonen und exo-Methylen-Ethylencarbonaten, Melamin, Harnstoff, organischen Phosphaten und halogenierten organischen Carbonaten, (D) gegebenenfalls mindestens ein Lithium-salz, und im Bereich von 3 bis 30 Gew.-ppm Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass man (a) Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) miteinander vermischt, (b) über mindestens einem Ionentauscher oder Molekularsieb trocknet, (c) von Ionentauscher bzw. Molekularsieb abtrennt und (d) gegebenenfalls mindestens ein Lithium-salz hinzufügt, wobei die Variablen wie folgt definiert sind: R¹, R² gleich oder verschieden und gewählt aus C₁-C₄-Alkyl, R³ gewählt aus Wasserstoff und C₁-C₄-Alkyl.



WO 2012/032471 A1



DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

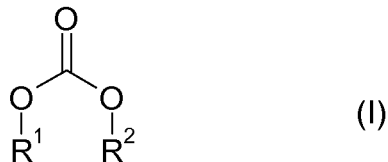
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Verfahren zur Herstellung von Lösungsmittelgemischen mit geringem Wassergehalt

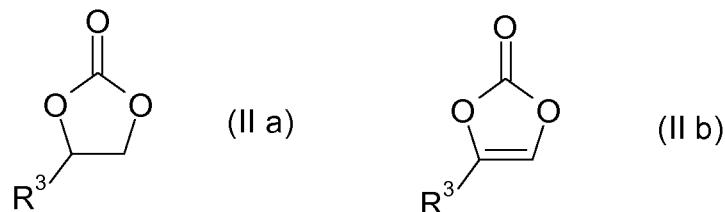
Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Lösungsmittelgemischen, enthaltend

5

(A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



10 (B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) oder (II b)



15

(C) gegebenenfalls mindestens ein Additiv, gewählt aus aromatischen Verbindungen, Sultonen und exo-Methylen-Ethylencarbonaten, organischen Phosphaten und halogenierten organischen Carbonaten,

(D) und gegebenenfalls mindestens ein Lithiumsalz, und im Bereich von 3 bis 30 Gew.-ppm Wasser,

20

dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) miteinander vermischt,
- (b) über mindestens einem Ionentauscher oder Molekularsieb trocknet,
- (c) von Ionentauscher bzw. Molekularsieb abtrennt und
- (d) gegebenenfalls mindestens ein Lithiumsalz hinzufügt,

25

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

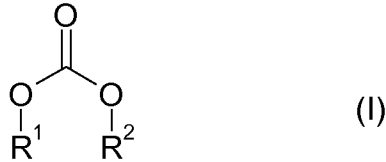
30

R^1, R^2 gleich oder verschieden und gewählt aus $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$,
 R^3 gewählt aus Wasserstoff und $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$.

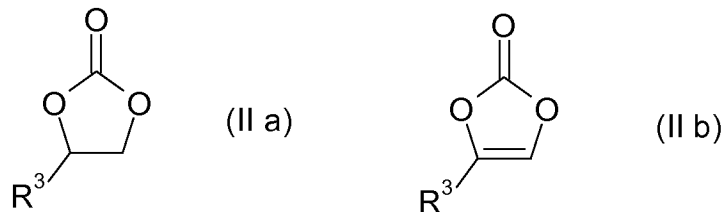
Die Erfindung betrifft in einer alternativen Variante ein Verfahren zur Herstellung von Lösungsmittelgemischen, bei dem die Trocknung der einzelnen Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) oder einzelner dieser Komponenten vor deren Vermischung erfolgt. Entsprechend betrifft die Erfindung auch Verfahren zur Herstellung von Lösungsmittelgemischen, enthaltend

35

(A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



(B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) oder (II b)



(C) gegebenenfalls mindestens ein Additiv, gewählt aus aromatischen Verbindungen, Sultonen und exo-Methylen-Ethylencarbonaten, organischen Phosphaten, Melamin, Harnstoff, und halogenierten organischen Carbonaten,

(D) gegebenenfalls mindestens ein Lithiumsalz, und im Bereich von 3 bis 30 Gew.-ppm Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass man

- i. mindestens eine der Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) jeweils einzeln über mindestens einem Ionentauscher oder Molekularsieb trocknet,
- ii. Ionentauscher bzw. Molekularsieb von den in Schritt (i) getrockneten Komponenten abtrennt, und
- iii. die Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) sowie gegebenenfalls mindestens ein Lithiumsalz miteinander vermischt,

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R¹, R² gleich oder verschieden und gewählt aus C₁-C₄-Alkyl,
R³ gewählt aus Wasserstoff und C₁-C₄-Alkyl.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Lösungsmittelgemische, enthaltend

(A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I),

(B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) oder (II b),

(C) gegebenenfalls mindestens ein Additiv, gewählt aus aromatischen Verbindungen, Sultonen und exo-Methylen-Ethylencarbonaten, organischen Phosphaten und halogenierten organischen Carbonaten

(D) und gegebenenfalls mindestens ein Lithiumsalz

und im Bereich von 3 bis 30 Gew.-ppm Wasser,

sowie die Verwendung von erfindungsgemäßen Lösungsmittelgemischen in Lithium-Ionen-Batterien.

5 Seit Jahren sucht man nach Methoden, elektrische Energie effizient zu speichern. Eine derartige Speicherung eröffnete die Möglichkeit, elektrische Energie dann zu erzeugen, wenn es vorteilhaft ist, und dann zu nutzen, wenn es erforderlich ist.

10 Akkumulatoren, beispielsweise Bleiakkumulatoren und Nickel-Cadmium-Akkumulatoren, sind bereits seit vielen Jahrzehnten bekannt. Nachteilig bei den bekannten Bleiakkumulatoren und Nickel-Cadmium-Akkumulatoren ist jedoch die verhältnismäßig geringe Energiedichte und der Memory-Effekt, der die Wiederaufladbarkeit und somit die Lebensdauer von Bleiakkumulatoren und Nickel-Cadmium-Akkumulatoren senkt.

15 Als Alternative werden Lithium-Ionen-Akkumulatoren genutzt, die vielfach auch als Lithium-Ionen-Batterien bezeichnet werden. Mit ihnen lassen sich höhere Energiedichten erzielen als mit Akkumulatoren, die auf Basis von Blei oder verhältnismäßig edlen Schwermetallen arbeiten.

20 Da in vielen Lithium-Ionen-Batterien metallisches Lithium eingesetzt wird, sind sie wasserempfindlich. Als Lösungsmittel für die in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzten Lithiumsalze kommt daher Wasser nicht in Frage. Stattdessen werden als Lösungsmittel mit hinreichender Polarität organische Carbonate, Ether und Ester eingesetzt. Es wird in der Literatur daher empfohlen, wasserfreie Lösungsmittel für die Elektrolyten einzusetzen, s. beispielsweise WO 2007/049888.

25 Wasserfreie Lösungsmittel sind jedoch umständlich herzustellen und zu verarbeiten. Zahlreiche für Lithium-Ionen-Batterien an sich geeignete Lösungsmittel enthalten Anteile von Wasser in der Größenordnung von 100 ppm und mehr. Derart hohe Anteile an Wasser sind jedoch für die meisten Lithium-Ionen-Batterien nicht tragbar. Die Aufgabe, für Lithium-Ionen-Batterien hinreichend geeignete Lösungsmittel bereit zu stellen, wird dadurch verkompliziert, dass die meisten
30 modernen Lithium-Ionen-Batterien nicht ein einzelnes Lösungsmittel enthalten, sondern Lösungsmittelgemische, von denen einige ein sehr unterschiedliches Reaktionsvermögen gegenüber Trocknungsmitteln aufweisen.

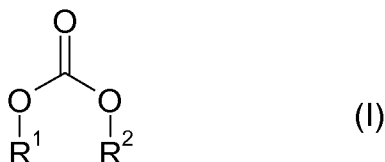
35 Es bestand also die Aufgabe, Lösungsmittelgemische bereit zu stellen, die sich für Elektrolyte in Lithium-Ionen-Batterien eignen. Es bestand weiterhin die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Lösungsmittelgemischen bereit zu stellen, die sich für Lithium-Ionen-Batterien eignen. Schließlich bestand die Aufgabe, Lithium-Ionen-Batterien mit guten Gebrauchseigenschaften bereit zu stellen.

40 Dementsprechend wurden die eingangs definierten Verfahren gefunden.

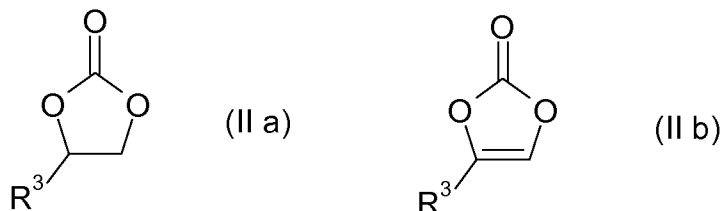
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Lithium-Ionen-Akkumulatoren als Lithium-Ionen-Batterien bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Verfahren dienen zur Herstellung von Lösungsmittelgemischen, die

(A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten,



(B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) oder (II b),



und im Bereich von 3 bis 30 Gew.-ppm Wasser, bevorzugt im Bereich von 5 bis 25 Gew.-ppm.

Dabei sind in den Formeln die Variablen wie folgt definiert:

R¹, R² gleich oder verschieden und gewählt aus C₁-C₄-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl.

R³ gewählt aus C₁-C₄-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, bevorzugt Methyl, und insbesondere Wasserstoff.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen Verbindung der allgemeinen Formel (I) und Verbindung(en) der allgemeinen Formel (II a) und (II b) in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1 vor, bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 1.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Methylethylcarbonat und Mischungen davon, d.h. Mischungen von mindestens zwei der genannten Verbindungen Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Methylethylcarbonat.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäß hergestelltes Lösungsmittelgemisch zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel (I), beispielsweise Diethylcarbonat und Methylethylcarbonat.

In einer Ausführungsform liegt in erfindungsgemäß hergestelltem Lösungsmittelgemisch mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) vor, aber keine Verbindung der allgemeinen Formel (II b). In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt in erfindungsgemäß hergestelltem Lösungsmittelgemisch mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II b) vor, aber keine Verbindung der allgemeinen Formel (II a). In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt in erfindungsgemäß hergestelltem Lösungsmittelgemisch mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II b) vor.

- 10 Die Anteile an Wasser lassen sich durch verschiedene an sich bekannte Methoden bestimmen. Besonders gut geeignet ist die Karl-Fischer-Titration, beispielsweise nach DIN 51777 oder I-SO760: 1978.

Erfindungsgemäß hergestellte Lösungsmittelgemische können weitere Bestandteile enthalten, beispielsweise

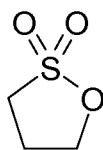
- (C) mindestens ein Additiv, gewählt aus aromatischen Verbindungen, Sultonen und exo-Methylen-Ethylencarbonaten, halogenierten organischen Carbonaten, organischen Phosphaten und/oder
(D) mindestens ein Lithiumsalz.

20 Dementsprechend wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Wort „Lösungsmittelgemisch“ nicht nur für Salz-freie Lösungsmittelgemische verwendet, sondern auch für Lösungen von Lithiumsalzen in Lösungsmittelgemischen.

- 25 Als Beispiele für als Additiv geeignete aromatische Verbindungen sind Biphenyl, Cyclohexylbenzol und 1,4-Dimethoxybenzol, zu nennen.

Sultone können unsubstituiert oder substituiert sein. Als Beispiele für als geeignete Sultone sind Butansulton und Propylensulton, Formel (III),

30

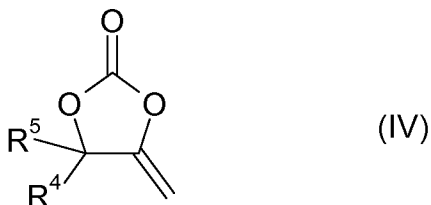


(III)

und insbesondere Sultone mit mindestens einer C-C-Doppelbindung pro Molekül zu nennen. Ein Beispiel für substituierte Sultone ist 1-Phenyl-1,3-Butansulton.

35

Als Beispiele für exo-Methylen-Ethylencarbonate sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) zu nennen.



in denen R^4 und R^5 verschieden sein können oder gleich und gewählt aus C_1 - C_{10} -Alkyl und Wasserstoff. In einer bevorzugten Ausführungsform sind R^4 und R^5 jeweils gleich Methyl.

5

Unter halogenierten, insbesondere fluorierten organischen Carbonaten versteht man nicht-cyclische oder cyclische organische Carbonate, die mindestens ein Halogenatom pro Molekül aufweisen, bevorzugt ein oder zwei Halogenatome pro Molekül. Als Halogenatome sind bevorzugt Chlor und besonders bevorzugt Fluor zu nennen. Beispiele sind Fluorethylencarbonat und

10

Difluorethylencarbonat:



Unter organischen Phosphaten werden Triester der Phosphorsäure mit einem oder mehreren organischen Alkoholen verstanden, vorzugsweise mit einem organischen Alkohol. Als organische Alkohole kommen beispielsweise Alkanole, substituiert oder unsubstituiert, und Phenole, substituiert oder unsubstituiert, in Frage. Bevorzugte Beispiele für organische Phosphate sind tris-(Chlorethyl)phosphat, tris-(3-Chlorpropyl)phosphat, tris-(2-Isopropyl)phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Tris-(ω,ω' -dichlorisopropyl)phosphat, Tris-(2-ethylhexyl)phosphat), Resorcinol-bis(diphenylphosphat), Mono-, Bis- und Tris(isopropylphenyl)phosphate („isopropyliertes Triphenylphosphat“), und Bisphenol-A-diphenylphosphat. Organische Phosphate können als Flammschutzmittel dienen.

15

20

Beispiele für andere geeignete Flammschutzmittel sind Melamin oder Harnstoff.

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung fügt man insgesamt null bis 30 Gew.-% Additiv(e) (C) zu, bezogen auf gesamtes erfindungsgemäß hergestelltes Lösungsmittelgemisch, bevorzugt sind 1 bis 10 Gew.-%.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Lösungsmittelgemischen enthält in einer Variante mindestens die folgenden drei Schritte:

- (a) man vermischt die vorstehend genannten Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) miteinander, beispielsweise unter Rühren. Dabei kann man vorgetrocknete oder kommerziell erhältliche Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) einsetzen.

- (b) Man trocknet über mindestens einem Ionenaustauscher oder vorzugsweise Molekularsieb,
- (c) Man trennt das getrocknete Lösungsmittelgemisch von Ionentauscher bzw. Molekularsieb ab und
- 5 (d) In einem vierten, optionalen Schritt fügt man mindestens ein Lithiumsalz oder Komponente (C) zu.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Lösungsmittelgemischen enthält in einer anderen Variante mindestens die folgenden drei Schritte:

- 10 i. Man trocknet mindestens eine der Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) jeweils einzeln über mindestens einem Ionentauscher oder Molekularsieb,
- ii. man trennt Ionentauscher bzw. Molekularsieb von den in Schritt (i) getrockneten Komponenten ab, und
- 15 iii. man vermischt die Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) sowie gegebenenfalls mindestens ein Lithiumsalz miteinander.

Bei dieser Variante müssen nicht alle Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) dem Trocknungsschritt ausgesetzt werden. Die Trocknung eines, mehrerer oder aller dieser Komponenten hat derart zu erfolgen, dass das Lösungsmittelgemisch aus diesen Komponenten und

20 gegebenenfalls dem mindesten einen Lithiumsalz (D) nach vermischen den erfindungsgemäßen Wasseranteil aufweist.

Dabei wird die Trocknung von einzelnen Komponenten gemäß Schritt (i) in entsprechender Weise wie die Trocknung des Lösungsmittelgemisches gemäß Schritt (b) durchgeführt. Ebenso

25 wird die Abtrennung der getrockneten einzelnen Komponenten von Ionentauscher bzw. Molekularsieb gemäß Schritt (ii) in entsprechender Weise wie die Abtrennung des getrockneten Lösungsmittelgemisches von Ionentauscher bzw. Molekularsieb gemäß Schritt (c) durchgeführt. Schließlich wird die Vermischung der einzelnen Komponenten gemäß Schritt (iii) in entsprechender Weise wie die Vermischung gemäß Schritt (a) durchgeführt.

30 Die Schritte (a), (b) und (c) werden im Folgenden näher beschrieben.

Das Vermischen der Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) kann man bei beliebigen Temperaturen durchführen.

35 Schritt (a):

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 100°C.

40

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man bei einer Temperatur, die mindestens 1°C über dem Schmelzpunkt der am höchsten schmelzenden Komponente (A) oder (B) liegt.

- 5 Die Temperaturobergrenze für das Vermischen wird durch die Flüchtigkeit der am leichtesten flüchtigen Komponente des Lösungsmittelgemisches bestimmt. Vorzugsweise vermischt man bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunkts der am leichtesten flüchtigen Komponente des Lösungsmittelgemisches.
- 10 Man kann bei beliebigem Druck vermischen, bevorzugt ist Normaldruck. Die Dauer des Vermischens kann man beispielsweise im Bereich von 5 Minuten bis zu 24 Stunden wählen.

Schritt (b):

- 15 Ionentauscher, auch Ionenaustauscher genannt, und Molekularsiebe sind als solche bekannt.

Molekularsiebe werden im Folgenden vorzugsweise aus natürlichen und synthetischen Zeolithen gewählt, die in Form von Kugeln (Perlen), als Pulver oder Stäbchen vorliegen können. Bevorzugt setzt man Molekularsieb 4Å, besonders bevorzugt Molekularsieb 3Å ein.

- 20 Ionentauscher kann man als Formkörper, beispielsweise in Form von Perlen oder Stäbchen, als Pulver oder als Säule einsetzen. Bevorzugt sind Formkörper wie insbesondere Perlen.

- 25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man kationischen Ionentauscher ein.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Ionenaustauscher oder Molekularsiebe aus zumindest partiell lithiierten Ionentauschern bzw. zumindest partiell lithiierte Molekularsieben. Unter zumindest partiell lithiierten Ionentauschern versteht man solche kationischen Ionentauscher, die H⁺ und/oder Na⁺ oder K⁺ möglichst weitgehend durch Li⁺ substituieren. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Ionenaustauscher oder Molekularsiebe eingesetzt die nicht (auch nicht partiell) lithiiert sind.
- 30

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung versetzt man ein Lösungsmittelgemisch aus Schritt (a) mit Molekularsieb oder vorzugsweise Ionentauscher und lässt das Molekularsieb bzw. den Ionentauscher auf das Lösungsmittelgemisch einwirken, beispielsweise indem man die Suspension von Molekularsieb bzw. Ionentauscher in dem Lösungsmittelgemisch rührt, und zwar dauernd oder während gewisser Intervalle. Statt Rühren kann man auch Schütteln oder Umpumpen.
- 35

- 40 In einer anderen Ausführungsform lässt man Ionentauscher bzw. Molekularsieb auf das Lösungsmittelgemisch einwirken, indem man das Lösungsmittelgemisch auf eine Säule oder eine Filterfläche, die als stationäre Phase Ionentauscher bzw. Molekularsieb aufweist, aufbringt und

dann das Lösungsmittelgemisch die Säule bzw. das Filter passieren lässt, beispielsweise durch die Schwerkraft getrieben oder durch Pumpen unterstützt.

5 Vorzugsweise lässt man Ionentauscher oder Molekularsieb auf Lösungsmittelgemisch in Abwesenheit von chemischen Trocknungsmitteln einwirken. Unter chemischen Trocknungsmitteln werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung stark saure, alkalische oder stark reduzierend wirkende Trocknungsmittel, insbesondere gewählt aus niedermolekularen Verbindungen, Salzen und Elementen verstanden. Bekannte saure Trocknungsmittel sind beispielsweise Aluminiumalkyle wie beispielsweise Trimethylaluminium, weiterhin Phosphorpentoxid und konzentrierte
10 Schwefelsäure. Bekannte basische Trocknungsmittel sind beispielsweise Kaliumcarbonat und CaH_2 . Bekannte reduzierend wirkende Trocknungsmittel sind beispielsweise elementares Natrium, elementares Kalium und Natrium-Kalium-Legierung.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man Schritt (c) bei einer Temperatur im Bereich von 4 bis 100°C, bevorzugt 15 bis 40°C, besonders bevorzugt 20 bis 30°C durch.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Einwirkzeit beträgt einige Minuten, beispielsweise mindestens 5 Minuten, bis mehrere Tage, bevorzugt maximal 24 Stunden, besonders bevorzugt eine bis 6 Stunden.

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man Ionentauscher oder Molekularsieb als in eine Säule gepackte Form ein. In solchen Ausführungsformen wählt man vorzugsweise eine lineare Flussrate (Flussrate/Säulenquerschnitt der leeren Säule) von 0,1-50m/h, bevorzugt 0,5-15m/h.

25 Während der Durchführung von Schritt (c) kann man ein- oder mehrmals etwas Lösungsmittelgemisch entnehmen, um den Trocknungsvorgang mittels Karl-Fischer-Titration zu verfolgen.

30 Es ist bevorzugt, nur wenig zu rühren oder zu schütteln. Zu heftiges Rühren bzw. zu heftiges Schütteln kann zum teilweisen Zerschlagen des Molekularsiebes oder des Ionenaustauschers führen, was zu Problemen beim Abfiltrieren Anlass geben kann.

Durch die Einwirkung von Ionentauscher bzw. Molekularsieb kann man Wasser und gegebenenfalls vorhandene Spuren von Säure aus dem Lösungsmittelgemisch weitgehend entfernen.
35 Anteile von Wasser verbleiben jedoch im Lösungsmittel.

Schritt (c)

40 Nach der Einwirkung von Molekularsieb oder Ionenaustauscher auf das Lösungsmittelgemisch ist es erforderlich, das Molekularsieb bzw. den Ionentauscher abzutrennen. Das Abtrennen in Schritt (c) kann man durch Abdestillieren oder Abdekantieren des Lösungsmittelgemisches oder bevorzugt durch Filtration bewerkstelligen.

Schritt (c) führt man vorzugsweise unter Intergas durch, beispielsweise unter getrocknetem Stickstoff oder unter getrocknetem Argon. Statt getrocknetem Intergas kann man Schritt (c) jedoch auch unter getrockneter Luft durchführen.

5

Wählt man die Variante, in der man Lösungsgemisch auf eine Säule oder eine Filterfläche, die als stationäre Phase Ionentauscher bzw. Molekularsieb aufweist, aufbringt und dann das Lösungsmittelgemisch die Säule bzw. das Filter passieren lässt, so hat man Schritt (b) und Schritt (c) simultan durchgeführt, was ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist.

10

Den Porendurchmesser des Filtermaterials passt man vorzugsweise an den mittleren Partikeldurchmesser von Molekularsieb bzw. Ionenaustauscher an, wenn man Molekularsieb bzw. Ionenaustauscher in Form von beispielsweise Perlen oder Stäbchen eingesetzt hat.

15 In einer Variante kann man eine oder mehrere Komponenten (C) teilweise oder gänzlich erst nach Schritt (c) zugeben.

Schritt (d)

20

Wenn gewünscht, so kann man in einem Schritt (d) mindestens ein Lithiumsalz (D) hinzufügen und vorzugsweise auflösen. Geeignete Lithiumsalze (D) müssen eine ausreichende Löslichkeit im erfindungsgemäß hergestellten Lösungsmittelgemisch aufweisen, beispielsweise mindestens 1 g/l bei Zimmertemperatur. Beispiele für geeignete Lithiumsalze (D) sind LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$, Lithiumbisoxalatoborat, Lithiumdifluorbisoxalatoborat, Lithiumimide wie $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$, wobei n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 ist, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, Li_2SiF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , und Salze der allgemeinen Formel $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XLi}$, wobei m wie folgt definiert ist:

25

m = 1, wenn X gewählt wird aus Sauerstoff und Schwefel,

30

m = 2, wenn X gewählt wird aus Stickstoff und Phosphor, und

m = 3, wenn X gewählt wird aus Kohlenstoff und Silizium.

Bevorzugte Leitsalze sind gewählt aus $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiBF_4 und LiClO_4 , und besonders bevorzugt sind LiPF_6 und $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

35

Zusätzliche zum Hinzufügen von Lithiumsalz (D) in Schritt (d) kann man das Lösungsmittelgemisch erwärmen und/oder weitere Maßnahmen durchführen, die das Auflösen von Lithiumsalz (D) fördern, beispielsweise Schütteln, Rühren oder Umpumpen.

40

In einer Ausführungsform fügt man im Bereich von 1 bis 30 Gew.-% Lithiumsalz (D) zu, bezogen auf gesamtes erfindungsgemäß hergestelltes Lösungsmittelgemisch, bevorzugt sind 10 bis 20 Gew.-%.

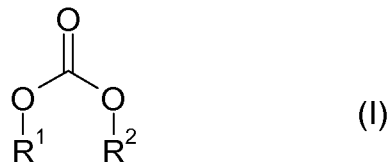
In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann man ein oder mehrere Additive (C) nach Durchführung der Schritte (a) bis (c) hinzufügen. Dies ist aber nur sinnvoll, wenn die betreffenden Additive den Wassergehalt von erfindungsgemäß hergestelltem Lösungsmittelgemisch nicht über insgesamt 30 Gew.-ppm erhöhen.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann man über die anfangs mit Komponente(n) (A) vermischte(n) Komponente(n) (B) hinaus mindestens eine weitere Komponente (B) zugeben.

- 10 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Lösungsmittelgemische eignen sich sehr gut in und zur Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien.

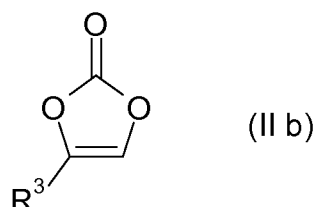
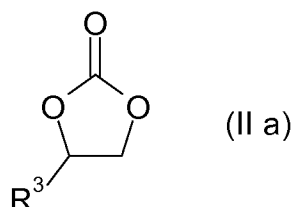
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Lösungsmittelgemische, enthaltend

- 15 (A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



- (B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) oder (II b),

20



- (C) gegebenenfalls mindestens ein Additiv, gewählt aus aromatischen Verbindungen, Sul-tonen, exo-Methylen-Ethylencarbonaten, organischen Phosphaten, Melamin, Harnstoff und halogenierten organischen Carbonaten, insbesondere ein- oder mehrfach fluorierten organischen Carbonaten,

25

- (D) gegebenenfalls mindestens ein Lithiumsalz,

- 30 und im Bereich von 3 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-ppm Wasser,

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

- R^1, R^2 gleich oder verschieden und gewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl,
 35 R^3 gewählt aus Wasserstoff und C_1 - C_4 -Alkyl.

Erfindungsgemäße Lösungsmittelgemische kann man vorteilhaft nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren herstellen.

- 5 Die Komponenten (A), (B) und Wasser sowie die optional vorhandenen Komponenten (C) und (D) sind vorstehend beschrieben.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Lösungsmittelgemische keine messbaren Anteile an protischen organischen Verbindungen wie beispielsweise Alkoholen oder primären oder sekundären Aminen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Lösungsmittelgemische maximal 50 Gew.-ppm, bevorzugt maximal 20 Gew.-ppm und besonders bevorzugt maximal 10 Gew.-ppm an protischen organischen Verbindungen.

- 15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäßes Lösungsmittelgemisch
insgesamt 9 bis 90 Gew.-% Verbindung(en) der allgemeinen Formel (I), bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%,
insgesamt 9 bis 90 Gew.-% Verbindung(en) der allgemeinen Formel (II a) bzw. (II b), bevorzugt
20 20 bis 80 Gew.-%,
3 bis 30 Gew.-ppm Wasser, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-ppm,
null bis insgesamt 30 Gew.-% Additiv(e) (C), bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%,
null bis insgesamt 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% Lithiumsalz (D).

- 25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Verbindung der allgemeinen Formel (I) gewählt aus Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Methylethylcarbonat und Mischungen davon, d.h. Mischungen von mindestens zwei der genannten Verbindungen Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Methylethylcarbonat.

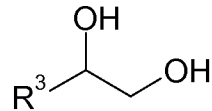
- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäßes Lösungsmittelgemisch mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II b).

- 35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäßes Lösungsmittelgemisch mindestens ein Lithiumsalz (D), gewählt aus LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiClO_4 , Lithiumbisoxalatoborat, Lithiumdifluorooxalatoborat, LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, bevorzugt sind LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ und Lithiumbisoxalatoborat (LiBOB).

- 40 Lithiumsalz (D) kann man dem Lösungsmittelgemisch in Konzentrationen von 0,1 M bis 3 M, vorzugsweise 0,5 M bis 1,5 M, zusetzen.

Erfindungsgemäße Lösungsmittelgemische enthalten in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung insgesamt weniger als 50 Gew.-ppm Zersetzungsprodukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II a) und/oder (II b), beispielsweise aliphatische C₁-C₄-Alkanole, Ethylenglykol oder Verbindungen der allgemeinen Formel

5



in denen R³ wie vorstehend beschrieben definiert ist. Zersetzungsprodukte wie beispielsweise aliphatische C₁-C₄-Alkanole, Ethylenglykol oder Verbindungen der vorstehenden Formel lassen sich beispielsweise durch Gaschromatographie nachweisen.

10

Erfindungsgemäße Lösungsmittelgemische enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform keine messbaren Anteile an Zersetzungsprodukten von Verbindung der allgemeinen Formel (I), (II a) und/oder (II b).

15

Erfindungsgemäße Lösungsmittelgemische lassen sich vorzüglich in oder zur Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien einsetzen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von erfindungsgemäßen Lösungsmittelgemischen in oder zur Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Lithium-Ionen-Batterien, enthaltend ein erfindungsgemäßes Lösungsmittelgemisch. Erfindungsgemäße Lithium-Ionen-Batterien zeigen eine gute Zyklisierbarkeit und eine ausgezeichnete Stabilität. Dabei verwendet man in Lithium-Ionen-Batterien solche erfindungsgemäße Lösungsmittelgemische, die mindestens ein Lithiumsalz (D) enthalten.

20

Erfindungsgemäße Lithium-Ionen-Batterien können beispielsweise eine oder mehrere Kathoden auf der Basis von Übergangmetall-Mischoxiden enthalten, beispielsweise auf der Basis von LiMnO₂, LiCoO₂, LiNiO₂, auf der Basis von Li_{1+w}(Ni_aCo_bMn_{1-a-b})_{1-w}O₂, wobei w im Bereich von null bis 0,2 liegen können, bevorzugt bis 0,1, a und b sind gewählt aus Zahlen im Bereich von null bis 1, wobei gilt

25

$$a + b \leq 1$$

30

Kathoden auf Basis von Übergangmetall-Mischoxide können weiterhin beispielsweise Kohlenstoff in elektrisch leitfähiger Modifikation aufweisen, beispielsweise als Ruß, Graphit, Graphene oder als Kohlenstoff-Nanoröhren.

35

Kathoden in erfindungsgemäßen Batterien können beispielsweise weiterhin ein Bindemittel enthalten, beispielsweise ein polymeres Bindemittel. Besonders geeignete polymere Bindemittel sind Polyvinylidenfluorid (PVdF), Polytetrafluorethylen, Copolymere von Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen, Copolymere von Tetrafluorethylen und Vinylidenfluorid und Polyacrylnitril.

40

Erfindungsgemäße Lithium-Ionen-Batterien können weiterhin eine Anode aus an sich bekannten Materialien enthalten, vorzugsweise im wesentlichen aus Graphit sein. Erfindungsgemäße Lithium-Ionen-Batterien können weiterhin an sich übliche Bestandteile umfassen, beispielsweise einen oder mehrere Separatoren, eine oder mehrere Ableitplättchen (Stromableiter) und ein Gehäuse.

Erfindungsgemäße Lithium-Ionen-Batterien können in einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gewählt werden aus sogenannten Lithium-Luft-Batterien, also Batterien, die auf dem Prinzip der reversiblen Reaktion von Lithium mit Luftsauerstoff unter Bildung eines Oxids oder Peroxids beruhen, also unter Bildung von Li_2O oder Li_2O_2 . Erfindungsgemäße Lithium-Ionen-Batterien können in einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gewählt werden aus Lithium-Schwefel-Batterien, also Batterien, die auf der Reaktion von Schwefel über Polysulfidionen zu S^{2-} beruhen, die beim Laden der Zelle wieder oxidiert werden.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Werte in ppm beziehen sich stets auf Gew.-ppm. Die Bestimmung erfolgte durch Karl-Fischer-Titration nach DIN 51777 bzw. ISO760: 1978 mit coulometrischer Detektion.

I. Herstellung von erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterien

I.1 Herstellung von erfindungsgemäßigem Lösungsmittelgemisch LGM.1

Auf einem Filter HS1000 aktivierte man durch Erhitzen auf 150°C bei 10 bar für 114 Stunden 37 kg eines Molekularsieb $3\text{\AA}$, Zeolith auf Basis Aluminosilikat, Perlenform, mittlerer Durchmesser 16 mm, kommerziell erhältlich als Sylobead® MS 564 C, auf einem Filter auf der Filterfläche einer Druckfilternutsche.

Man vermischte in einem Rührgefäß, das in einem Umpumpkreislauf mit der Druckfilternutsche verbunden war, unter trockenem Argon bei 25°C :

78,2 kg Ethylencarbonat (II. a.1) Wassergehalt: 20 ppm

97,6 kg Ethylmethylcarbonat (I.1), Wassergehalt: 53 ppm

Die so erhältliche Mischung von organischen Carbonaten pumpte man im Kreis über das Molekularsieb in der Druckfilternutsche. Nach 7,5 Stunden erhielt man ein erfindungsgemäßes Lösungsmittelgemisch, dessen Wassergehalt man zu 15 ppm bestimmte. Man löste in ihm 31,0 kg LiPF_6 und 4,4 kg Vinylencarbonat und erhielt ein erfindungsgemäßes Lösungsmittelgemisch LGM.1, das Lithiumsalz enthielt.

I.2 Herstellung von Elektroden für erfindungsgemäße Lithium-Ionen-Batterien

I.2.1 Herstellung einer Kathode

Man vermischte in einem Mörser unter Argon-Atmosphäre:

89 g $\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{2,01}$.

- 5 5 g PVdF (Fa. Aldrich),
- 3 g Ruß (Super-P® Fa. Timcal)
- 3 g Ruß (KS6, Fa. Timcal)

unter Zusatz von 100 g NMP, bis eine honigartige Suspension entstand. Die honigartige Suspension wurde auf Aluminiumfolie aufgerakelt und 16 Stunden bei 120°C getrocknet. Die

- 10 Schichtdicke der so erhältlichen getrockneten Kathodenmasse betrug 40 µm. Mittels Kalandrieren wurde die Schicht um 25% auf 30 µm verdichtet. Anschließend wurden Elektroden mit einer Abmessung von 50 mm × 50 mm ausgeschnitten, gewogen, mit einem Al-Stromableiter verschweißt und nochmals im Vakuum bei 120°C nachgetrocknet.

- 15 Die ermittelte Aktivmasse der Kathode betrug 225 mg.

I.2.2 Herstellung einer erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterie

Die getrockneten Elektroden aus I.2.1 wurden in eine Argon gefüllte Glovebox überführt, in der folgende Arbeitsschritte durchgeführt werden: Die Anode wurde mit der beschichteten Seite nach oben auf eine heißversiegelbare PET/Al/PE-Kompositfolie (NEFAB) gelegt und mit ca. 500 µL LGM.1 betropft. Ein Polyolefin-Separator (Celgard) mit den Abmessungen 55 mm × 55 mm wurde mittig und faltenfrei auf die mit Elektrolyt befeuchtete Anode gelegt und ebenfalls mit LGM.1 betropft. Anschließend wurde die Kathode ebenfalls mit LGM.1 betropft und mittig mit der beschichteten Seite nach unten auf den Separator gelegt. Abschließend wurde überschüssiges LGM.1 abgewischt und der Stapel (PET/Al/PE-Kompositfolie, Anode, Separator, Kathode) mit einer heißversiegelbaren PET/Al/PE-Kompositfolie abgedeckt und mit einem Heißsiegelgerät an den vier Kanten verschweißt.

- 30 Man erhielt erfindungsgemäße Lithium-Ionen-Batterie LIB.1.

II. Elektrochemische Charakterisierung der erfindungsgemäßen Lithium-Ionen-Batterie LIB.1

- 35 LIB.1 wurde aus der Glovebox ausgeschleust und mittels eines Batterie-Test-Systems (MACCOR) bei 25°C mit folgenden Einstellungen geladen und entladen (dabei wird die Kapazität der Zelle messen):

Laden: Von 3,2 V mit der angegebenen C-Rate auf 4,2 V, dann 1 h halten bei 4,2 V.

- 40 Entladen: Von 4,2 V mit der angegebenen C-Rate auf 3.2 V.

Strom: Zyklen 1 und 2 mit 0,1 C (Formieren), Zyklen 3 bis 300 mit 0,5 C. Die spezifische Kapazität C wurde angesetzt mit nominell 139 mAh/g.

Ergebnis:

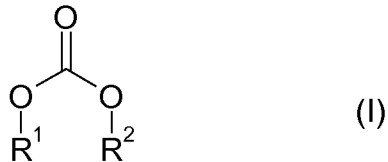
Die zyklenabhängige Kapazität von LIB.1 sowie die Lade/Entladeeffizienz ist in Abbildung 1 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die im 3. Zyklus gemessene Kapazität von 135 mAh/g (bezogen auf das Kathodenmaterial) im Laufe des Ladens und Entladens kaum abnahm. Nach 300
5 Zyklen betrug die Kapazität noch immer 128 mAh/g. Dies entspricht einer Abnahme von lediglich 5%.

Das Laden und Entladen fand schon nach wenigen Zyklen mit hoher Effizienz (>99,95%) statt.

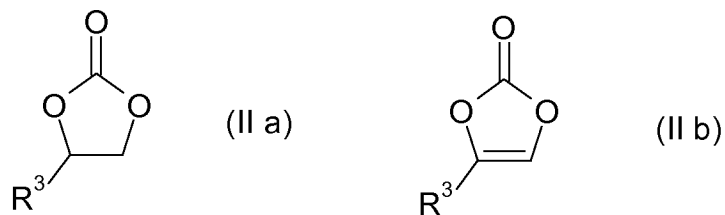
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lösungsmittelgemischen, enthaltend
(A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)

5



- (B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) oder (II b)



10

- (C) gegebenenfalls mindestens ein Additiv, gewählt aus aromatischen Verbindungen, Sultonen und exo-Methylen-Ethylencarbonaten, organischen Phosphaten, Melamin, Harnstoff, und halogenierten organischen Carbonaten,

15

- (D) gegebenenfalls mindestens ein Lithiumsalz,
und im Bereich von 3 bis 30 Gew.-ppm Wasser,
dadurch gekennzeichnet, dass man
- (a) Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) miteinander vermischt,
 - (b) über mindestens einem Ionentauscher oder Molekularsieb trocknet,
 - (c) von Ionentauscher bzw. Molekularsieb abtrennt und
 - (d) gegebenenfalls mindestens ein Lithiumsalz hinzufügt,

20

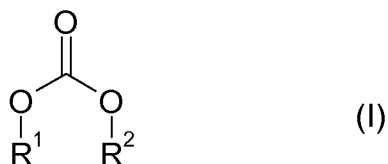
wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

25

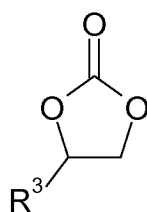
R¹, R² gleich oder verschieden und gewählt aus C₁-C₄-Alkyl,
R³ gewählt aus Wasserstoff und C₁-C₄-Alkyl.

2. Verfahren zur Herstellung von Lösungsmittelgemischen, enthaltend
(A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)

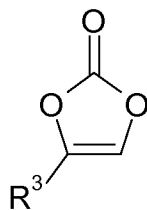
30



(B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) oder (II b)



(II a)



(II b)

5 (C) gegebenenfalls mindestens ein Additiv, gewählt aus aromatischen Verbindungen, Sultonen und exo-Methylen-Ethylencarbonaten, organischen Phosphaten, Melamin, Harnstoff, und halogenierten organischen Carbonaten,

10 (D) gegebenenfalls mindestens ein Lithiumsalz,
und im Bereich von 3 bis 30 Gew.-ppm Wasser,
dadurch gekennzeichnet, dass man

(i) mindestens eine der Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) jeweils
einzeln über mindestens einem Ionentauscher oder Molekularsieb trocknet,

(ii) Ionentauscher bzw. Molekularsieb von den in Schritt (i) getrockneten Kom-
ponenten abtrennt, und

15 (iii) die Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) sowie gegebenenfalls
mindestens ein Lithiumsalz miteinander vermischt,
wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

20 R¹, R² gleich oder verschieden und gewählt aus C₁-C₄-Alkyl,
R³ gewählt aus Wasserstoff und C₁-C₄-Alkyl.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel-
gemisch im Bereich von 5 bis 25 Gew.-ppm Wasser aufweist.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Ionen-
tauscher bzw. Molekularsieb in Schritt (c) durch Filtration abtrennt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Ionen-
tauscher bzw. Molekularsieb wählt aus zumindest partiell lithiierten Ionentauschern bzw.
30 zumindest partiell lithiierten Molekularsieben.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Ionen-
tauscher bzw. Molekularsieb wählt aus nicht lithiierten Ionentauschern bzw. nicht lithiierten
35 Molekularsieben.

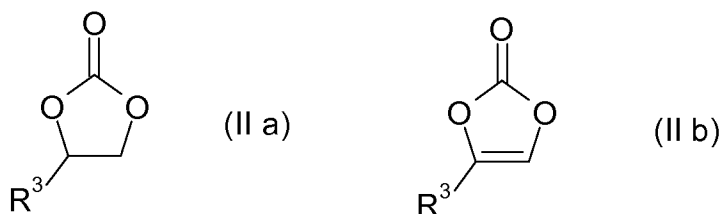
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindung der Formel (I) wählt aus Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Methylethylcarbonat und Mischungen davon.

5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II b) wählt.

10 9. Lösungsmittelgemisch, enthaltend
(A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



15 (B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) oder (II b)



20 (C) gegebenenfalls mindestens ein Additiv, gewählt aus aromatischen Verbindungen, Sultonen und exo-Methylen-Ethylencarbonaten, organischen Phosphaten und halogenierten organischen Carbonaten,

(D) gegebenenfalls mindestens ein Lithiumsalz, und im Bereich von 3 bis 30 Gew.-ppm Wasser, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

25 R^1, R^2 gleich oder verschieden und gewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl,
 R^3 gewählt aus Wasserstoff und C_1 - C_4 -Alkyl.

30 10. Lösungsmittelgemisch nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es im Bereich von 5 bis 25 Gew.-ppm Wasser aufweist.

35 11. Lösungsmittelgemisch nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindung der Formel (I) gewählt ist aus Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Methylethylcarbonat und Mischungen davon.

12. Lösungsmittelgemisch nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II a) und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II b) enthält.
- 5 13. Lösungsmittelgemisch nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man Lithiumsalz (D) wählt aus LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ und Lithiumbisoxalato-
- 10 14. Verwendung von Lösungsmittelgemischen nach einem der Ansprüche 9 bis 13 zur Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien.
15. Lithium-Ionen-Batterien, enthaltend ein Lösungsmittelgemisch nach einem der Ansprüche 9 bis 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2011/053899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

IPC: H01M/-

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)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: BASF, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methyl ethyl carbonate, ethylene carbonate, vinylene carbonate, water, batter???, electroly+, lithium, ion exchanger, molecular sieve

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP0887875A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.), 30 Dec. 1998 (30.12.1998) Claims 1-11, examples 1-6, paragraph 1 on page 2 & lines 40-44 on page 3	1-15
X	CN101685880A (ZHANGJIAGANG GUOTAI HUARONG NEW CHEM. MAT.), 31 Mar. 2010 (31.03.2010) Claims 1-4, examples 1-4	1-15
A	WO2007049888A1 (LG CHEM., LTD.), 03 May 2007 (03.05.2007) Claims 1-10	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search
18 Nov. 2011 (18.11.2011)Date of mailing of the international search report
05 Jan. 2012 (05.01.2012)Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

LI, Zhe

Telephone No. (86-10)82245331

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2011/053899

Continuation of: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/05 (2010.01) i

H01M10/056 (2010.01) i

H01M10/36 (2010.01) i

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2011/053899

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
EP0887875A1	30.12.1998	JP11073989A	16.03.1999
		CN1204162A	06.01.1999
		KR19990007408A	25.01.1999
		TW375844A	01.12.1999
		JP4145391B2	03.09.2008
CN101685880A	31.03.2010	None	
WO2007049888A1	03.05.2007	US2007092802A1	26.04.2007
		KR20070044361A	27.04.2007
		EP1952476A1	06.08.2008
		CN101297433A	29.10.2008
		KR100812056B1	07.03.2008
		JP2009514149A	02.04.2009
		TW200731599A	16.08.2007
		EP1952476B1	15.09.2010
		DE602006016979E	28.10.2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

H01M10/05 (2010.01) i

H01M10/056 (2010.01) i

H01M10/36 (2010.01) i

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC: H01M/-

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)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: BASE, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methyl ethyl carbonate, ethylene carbonate, vinylene carbonate, water, batter???, electroly+, lithium, ion exchanger, molecular sieve

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP0887875A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.), 30 Dec. 1998 (30.12.1998) Ansprüche 1-11 beispiele 1-6, aufgabe 1 seite 2 & reihen 40-44 seite 3	1-15
X	CN101685880A (ZHANGJIAGANG GUOTAI HUARONG NEW CHEM. MAT.), 31 März 2010 (31.03.10) Ansprüche 1-4, biespielen 1-4	1-15
A	WO2007049888A1 (LG CHEM., LTD.), 03 Mai 2007 (03.05.2007) Ansprüche 1-10	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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, 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 zugrunde liegenden Prinzips oder der ihr zugrunde liegenden 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 tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche

18 November 2011 (18.11.11)

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05 Januar 2012 (05.01.12)

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter

Fax:

Tel.:

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/IB2011/053899

EP0887875A1	30.12.1998	JP11073989A	16.03.1999
		CN1204162A	06.01.1999
		KR19990007408A	25.01.1999
		TW375844A	01.12.1999
		JP4145391B2	03.09.2008
CN101685880A	31.03.2010	Keine	
WO2007049888A1	03.05.2007	US2007092802A1	26.04.2007
		KR20070044361A	27.04.2007
		EP1952476A1	06.08.2008
		CN101297433A	29.10.2008
		KR100812056B1	07.03.2008
		JP2009514149A	02.04.2009
		TW200731599A	16.08.2007
		EP1952476B1	15.09.2010
		DE602006016979E	28.10.2010