

(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. August 2013 (08.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/113673 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
H01M 2/14 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/051626
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
29. Januar 2013 (29.01.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
102012201251.6 30. Januar 2012 (30.01.2012) DE
102013200722.1 18. Januar 2013 (18.01.2013) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **EVONIK LITARION GMBH** [DE/DE]; Am Wiesengrund 7, 01917 Kamenz (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (71) **Anmelder (nur für US):** **TERWONNE, Rolf-Walter** [DE/DE]; Hiberniastr. 7, 45772 Marl (DE). **REX, Witold Friedemann** [DE/DE]; Johannes-Brahms-Straße 63, 45772 Marl (DE). **PASCALY, Matthias** [DE/DE]; Waidmannstr 51, 60596 Frankfurt (DE). **KUBE, Michael** [DE/DE]; Josef-Paris-Str. 1c, 45721 Haltern am See (DE). **HYING, Christian** [DE/DE]; Brukterer Str. 3, 46414 Rhede (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, 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, PA, 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, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** SEPARATOR CONTAINING AN ORGANIC-INORGANIC ADHESION PROMOTER COMPONENT

(54) **Bezeichnung:** SEPARATOR ENTHALTEND EINE ORGANISCH-ANORGANISCHE HAFTVERMITTLERKOMPONENTE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a separator comprising the following steps: providing a flat, porous substrate, a solvent, ceramic particles and an adhesion promoter; applying a slip by mixing solvent, adhesion promoter and ceramic particles; coating the substrate with the slip and thermally drying the coated substrate to yield the separator. The invention addresses the problem of specifying a method that is suitable for producing separators having a higher ceramic ratio. The problem is solved in that a mixture of water and at least one organic component is used as a solvent; in that a mixture of silanes and at least one acrylic polymer that is cross-linkable under the influence of heat is used as an adhesion promoter; and in that a carboxylic acid preparation and a silicone oil-free defoamer component are added to the slip.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Separators umfassend die folgenden Schritte: Bereitstellen eines flächigen porösen Substrats, eines Lösungsmittels, keramischer Partikel und eines Haftvermittlers; Ansetzen eines Schlickers durch Mischen von Lösungsmittel, Haftvermittler und keramischer Partikel; Beschichten des Substrats mit dem Schlicker und thermisches Trocknen des beschichteten Substrats unter Erhalt des Separators. Ihr liegt die Aufgabe zu Grunde ein Verfahren anzugeben, welches zur Herstellung von Separatoren mit einem höheren Keramikanteil taugt. Gelöst wird die Aufgabe dadurch, dass als Lösungsmittel ein Gemisch aus Wasser und mindestens einer organischen Komponente eingesetzt wird; dass als Haftvermittler ein Gemisch aus Silanen und mindestens einem durch Wärmeeinwirkung vernetzbaren Acrylpolymer eingesetzt wird; dass dem Schlicker eine Carbonsäurezubereitung sowie eine silikonölfreie Entschäumerkomponente zugegeben wird.

WO 2013/113673 A1

Separator enthaltend eine organisch-anorganische Haftvermittlerkomponente

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Separators
5 umfassend die Schritte: Bereitstellen eines flächigen porösen Substrats, eines Lösungsmittels, keramischer Partikel und eines Haftvermittlers; Ansetzen eines Schlickers durch Mischen von Lösungsmittel, Haftvermittler und keramischer Partikel; Beschichten des Substrats mit dem Schlicker und thermisches Trocknen des beschichteten Substrats unter Erhalt des
10 Separators.

Separatoren im Sinne dieser Erfindung sind poröse Schichtkörper, die zum verfahrenstechnischen Trennen von Fluiden oder zum Isolieren von Elektroden eines elektrischen Energiespeichers oder einer elektrochemischen
15 Zelle dienen.

EP 1478451 B1 offenbart Separatoren umfassend ein organisches Trägersubstrat, welches mit einer keramischen Beschichtung versehen ist. Zu dessen Herstellung wird das Trägersubstrat in Gestalt eines Vlieses aus
20 organischen Fasern bereitgestellt und dieses mit einem keramische Partikel enthaltenden Schlicker beschichtet und thermisch ausgehärtet. Als Haftvermittler wird ein Metalloxidisol eingesetzt. Die auf diese Weise hergestellten Separatoren weisen technisch größtenteils hervorragende Eigenschaften auf, jedoch wird die Flexibilität der Schichten durch den
25 metalloxidischen Haftvermittler der keramischen Partikel auf einen bestimmten maximalen Biegeradius eingeschränkt.

In Hinblick auf diesen Stand der Technik ist ein Separator wünschenswert, der beispielsweise durch Einsatz organischer Haftvermittler einen erhöhten
30 maximalen Biegeradius aufweist, jedoch weiterhin über die technisch hochwertigen Eigenschaften der in EP 1478451 B1 beschriebenen

Separatoren verfügt und in einem analog zu diesem Stand der Technik ausgeführten Verfahren hergestellt werden kann.

Ein wasserbasiertes Verfahren zur Herstellung eines keramischen Separators mit organischem Haftvermittler ist aus EP 2034540 A1 bekannt. Der dort
5 offenbarte Schichtkörper umfasst ein organisches Vlies als Trägersubstrat, welches mit einer Beschichtung aus keramischen Partikeln versehen ist. Die keramischen Partikel werden mit einem organischen Polymer an die Fasern des Vlieses gebunden. Zur Herstellung wird ein Schlicker in Gestalt
10 einer wässrigen Dispersion enthaltend die Keramikpartikel sowie den gelösten Binder auf das Vlies aufgetragen und getrocknet. Der Feststoffgehalt des Schlickers soll bis zu 70 Gew-% betragen.

Nachteilig bei dieser Lehre ist der geringe Gehalt an Keramik im Schlicker,
15 der nach der Beschichtung auf dem organischen Substrat zu einem geringen Keramikanteil im Separator führt. Der auf diese Weise gefertigte Separator ist mithin überwiegend organisch und vermag deswegen kaum hohe thermische Belastungen zu widerstehen.

20 In Hinblick auf diesen Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde ein Verfahren anzugeben, welches zur Herstellung von Separatoren mit einem höheren Keramikanteil taugt.

Gelöst wird die Aufgabe dadurch, dass bei dem eingangs genannten
25 Verfahren als Lösungsmittel ein Gemisch aus Wasser und mindestens einer organischen Komponente eingesetzt wird; dass als Haftvermittler ein Gemisch aus Silanen und mindestens einem durch Wärmeeinwirkung vernetzbaren Acrylpolymer eingesetzt wird; dass dem Schlicker eine
30 Carbonsäurezubereitung sowie eine silikonölfreie Entschäumerkomponente zugegeben wird.

Unter einer Carbonsäurezubereitung wird im Rahmen der Erfindung ein Gemisch aus Fettsäuren, Ölsäuren, und/oder polymeren Carbonsäuren verstanden, die zu schwach sind, um Hydrolyse-Kondensation von Silanen zu katalysieren. Das Gemisch weist einen Schmelzpunkt unter 80 °C auf, 5 bevorzugt einen Schmelzpunkt unter 45 °C, und besonders bevorzugt einen Schmelzpunkt unter 25 °C, wobei unter dem Schmelzpunkt die kleinste Temperatur zu verstehen ist, bei der die Carbonsäurezubereitung keine festen Bestandteile aufweist.

10 Die Fett- und/oder Ölsäuren können verzweigte oder unverzweigte Kohlenstoffketten von jeweils 8 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise jeweils 10 bis 18 C-Atomen aufweisen.

Die polymeren Carbonsäuren sind ausgewählt aus Poly(Acrylsäure), 15 Poly(metacrylsäure), und/oder co-Polymere, ausgewählt aus Poly(Acrylsäure-Methacrylsäure), oder deren Salze. Solche Carbonsäuren sind kommerziell erhältlich und dem Fachmann unter dem Produktfamilienamen Dolapix bekannt, erhältlich zum Beispiel bei der Firma Zschimmer & Schwarz, oder Darvan R.T. Vanderbilt Company Inc.

20

Die erfindungsgemäß eingesetzte Carbonsäurezubereitung enthält keine Silizium haltigen Verbindungen.

Gegenstand der Erfindung ist mithin ein Verfahren zur Herstellung eines 25 Separators umfassend die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen eines flächigen porösen Substrats;
- b) Bereitstellen eines Lösungsmittels;
- c) Bereitstellen keramischer Partikel;
- 30 d) Bereitstellen eines Haftvermittlers;
- e) Ansetzen eines Schlickers durch Mischen von Lösungsmittel, Haftvermittler und keramischer Partikel;

- f) Beschichten des Substrats mit dem Schlicker,
- g) thermisches Trocknen des beschichteten Substrats unter Erhalt des Separators,
- h) wobei als Lösungsmittel ein Gemisch aus Wasser und mindestens einer organischen Komponente eingesetzt wird;
- 5 i) wobei als Haftvermittler ein Gemisch aus Silanen und mindestens einem durch Wärmeeinwirkung vernetzbaren Acrylpolymer eingesetzt wird;
- k) wobei dem Schlicker eine Carbonsäurezubereitung mit einem Schmelzpunkt unter 80 °C zugegeben wird;
- 10 l) und wobei dem Schlicker eine silikonölfreie Entschäumerkomponente zugegeben wird.

Die Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, dass der auf diese Weise hergestellte Separator durch den Acrylpolymer im Haftvermittler
15 verbesserte mechanische Eigenschaften, jedoch gegenüber dem Stand der Technik eine signifikant erhöhte Fraktion an Keramik und damit an Temperaturstabilität aufweist, was durch den Silan-Anteil im Haftvermittler erzielt wird.

20 Untersuchungen zeigen, dass das organisch/anorganische Haftvermittler-Gemisch erst durch die Zugabe der Carbonsäurezusammensetzung und der silikonölfreien Entschäumerkomponente industriell herstellbar wird. Die Verwendung dieser beiden Verarbeitungs-Hilfsmittel gestattet erstmals die Herstellung eines organisch-anorganisch gebundenen Separators.

25

Der organisch-anorganisch gebundene Separator vereinigt die Vorteile rein organisch gebundener Separatoren mit denen, die rein anorganische Binder einsetzen.

30 Bevorzugt wird das Verfahren so geführt, dass während des thermischen Trocknens eine Aushärtung der Silane und eine Vernetzungsreaktion des Acrylpolymer erfolgt, wobei das thermische Trocknen bei einer Temperatur

erfolgt, die unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G des Acrylpolymeres liegt. Solange die Glasübergangstemperatur des Acrylpolymeres nicht überschritten wird, ist keine Versprödung desselben zu erwarten. Dadurch behält der Separator die bevorzugte Biegesteifigkeit.

5

Bevorzugt wird ein Acrylpolymer eingesetzt, welches im eingesetzten Lösungsmittel kaum oder bevorzugt nicht quillt und welches nach der Vernetzung nicht schmelzbar ist. Unter Quellen ist eine Volumenzunahme des Polymeren durch Eindringen der Moleküle des Lösungsmittels zu verstehen.

10

Besonders geeignet sind selbstvernetzende Acrylpolymeren auf Basis von Ethylacrylat und Methylmethacrylat, die als wässrige Dispersion im Handel erhältlich sind. Ein Beispiel für eine wässrige Dispersion eines selbstvernetzenden Acrylpolymeren auf Basis von Ethylacrylat und

15 Methylmethacrylat ist Plextol BV 595 der SYNTHOMER Deutschland GmbH, Werrastr. 10, DE-45768 Marl.

Als anorganische Haftvermittlerkomponente werden bevorzugt einen oder mehrere Silane aus der Gruppe umfassend 3-Aminopropyltriethoxysilan,

20 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Glycidylxytrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan und Vinyltris(2-methoxy-ethoxy)silan, Methyltriethoxysilan, 3-Glycidylxypropyltriethoxysilan verwendet.

25 Als Haftvermittler kann bevorzugt auch ein Gemisch aus Silanen, mindestens einem durch Wärmeeinwirkung vernetzbaren Acrylpolymer und mindestens einem Silikat, insbesondere Tetraethylorthosilikat eingesetzt werden. Das Silikat stellt dann neben dem Silan eine zweite anorganische Haftvermittlerkomponente dar. Der Keramikanteil des Separators wird
30 dadurch erhöht.

Bevorzugt wird als Haftvermittler ein Gemisch aus 25 bis 45 Gew.-% Silanen und im Rest Acrylpolymer eingesetzt.

Der keramische Feststoffanteil im Schlicker beträgt erfindungsgemäß 45 bis
5 60 Gew.-%, in der ausgehärteten Beschichtungsmasse unter 90 Gew.-%. Aus dem damit beschichteten Vlies entsteht mithin ein Separator mit einem Keramikanteil von bis zu 80 Gew.-%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dem
10 Schlicker beim Ansetzen eine siliconölfreie Entschäumerkomponente zugegeben. Es wurde nämlich gefunden, dass die üblicherweise als Industrieentschäumer eingesetzten Siliconöle (Polyorganosiloxane) Schadstellen in der Beschichtung hervorrufen. Die Zugabe eines im Lebensmittelbereich gebräuchlichen, siliconfreien Entschäumers ermöglicht
15 die Verarbeitung des Acrylpolymeren ohne das Zurückbleiben von gasgefüllten Mizellen im Separator in Kauf nehmen zu müssen.

Als Entschäumerkomponente eignen sich besonders handelsübliche Entschäumer auf Basis eines organischen Trägermediums wie insbesondere
20 Parafinöl, die als zusätzlich schaubrechende Komponente organische Feststoffe enthält. Geeignete Entschäumer werden in DE 19917186 C1 und EP 0878224 A1 offenbart.

Der Anteil der Entschäumerkomponente im Schlicker braucht nicht mehr als
25 200 ppm betragen, um den gewünschten Effekt zu erzielen.

Bei dem eingesetzten Lösungsmittel handelt es sich um ein Gemisch aus Wasser und einer organischen Komponente. Als organische Komponente können die üblichen organischen Lösungsmittel verwendet werden.
30 Einfachstenfalls verwendet man Alkohol, insbesondere Ethanol. Ethanol erfüllt alle technischen Voraussetzungen, ist preisgünstig verfügbar und im Vergleich zu anderen organischen Lösungsmitteln weniger giftig.

Vorzugsweise wird ein Vlies als poröses Substrat eingesetzt. Ein Vlies (engl: non-woven) ist ein textiles Flächengebilde aus einer Vielzahl ungerichteter, aneinander haftender Fasern. Bevorzugt wird ein Vlies aus organischen Fasern verwendet, wobei die organischen Fasern ausgewählt sind aus Polyacrylnitril, Polyester, Polyimid, Polyamid, Polytetrafluorethylen, Polyethylenterephthalat oder Polyolefin.

In einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung werden keramische Partikel eingesetzt, die eine nicht-sphärische Struktur aufweisen und ausgewählt sind aus Oxiden der Metalle Al, Zr, Si, Ti und/oder Y.

In einer besonders bevorzugten Weiterbildung der Erfindung wird das Acrylpolymer in Form einer Dispersion in den Herstellprozess eingebracht. So wird der geeignete Acrylpolymer Plextol BV 595 als wässrige Dispersion ausgeliefert.

Das Ansetzen des Schlickers erfolgt insbesondere gemäß diesen Arbeitsschritten:

20

- a) Einbringen der Carbonsäurezusammensetzung in einen ersten Teil des Lösungsmittels;
- b) Dispergieren der keramischen Partikel in dem ersten Teil des Lösungsmittels unter Erhalt einer Dispersion;
- 25 c) Einbringen der Silane und des Acrylpolymeren in einen zweiten Teil des Lösungsmittels unter Erhalt eines Sols;
- d) Vermischen von Dispersion und Sol unter Erhalt des Schlickers;
- e) Zugabe der Entschäumerkomponente zum Schlicker.

30 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Separator, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar ist bzw. damit hergestellt wurde.

Ein solcher Separator ist 18 bis 25 μm , bevorzugt 20 bis 23 μm stark und verfügt über eine Porosität zwischen 30 und 70 %, bevorzugt zwischen 40 und 60 %, berechnet als Quotient aus geometrischer und mit Heliumpyknometrie gemessener Dichte. Sein Keramikanteil sollte bis zu
5 80 Gew.-% betragen.

Der erfindungsgemäß hergestellte Separator eignet sich besonders zur Isolierung von Elektroden eines elektrischen Energiespeichers oder einer elektrochemischen Zelle, insbesondere in einem Doppelschicht-Kondensator
10 oder einem Akkumulator.

Da der organisch-anorganische Haftvermittler einen wesentlichen Aspekt des erfindungsgemäßen Separator darstellt, ist ein Gemisch enthaltend Wasser, Alkohol, Silane, mindestens einen durch Wärmeeinwirkung vernetzbaren
15 Acrylpolymer, eine Carbonsäurezubereitung und eine silikonölfreie Entschäumerkomponente, aus welchem der Haftvermittler abgeleitet wird, ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Dieses Gemisch ist als organisch-anorganischer Haftvermittler insbesondere
20 bei der Herstellung von Separatoren verwendbar.

Die Erfindung soll nun anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

25

Bereitstellen des Vlieses:

Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Separators wird als Substrat ein Vlies aus Polyethylenterephthalat-Fasern verwendet. Die Fasern besitzen
30 eine Stärke zwischen 1 und 15 μm , wobei das Vlies insgesamt eine Stärke 15 bis 18 μm aufweist. Das Substrat des erfindungsgemäßen Separators verfügt über Fasern, die eine Erweichungstemperatur größer 100 °C und eine

Schmelztemperatur größer 110 °C aufweisen. Die Porosität des Substrates beträgt 50 bis 70 %.

Ansetzen des Schlickers:

5

Es werden 13 kg eines Wasser-Ethanolgemischs im Verhältnis 70 : 30 vorgelegt, in welches 0,05 kg einer Carbonsäurezusammensetzung, die Dolapix CE 64 der Firma

Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG Chemische Fabriken, DE-56112

10 Lahnstein, enthält, gegeben wird und darauffolgend 15 kg des Aluminiumoxids ct1200 der Firma Almatris Inc, Leetsdale, PA 15065, USA, dispergiert werden. Das resultierende Gemisch muss für mindestens 16 Stunden mit einem Rührmotor homogenisiert werden. Dazu wird nach ausreichender Rührzeit ein Sol aus einem vorgelegten Wasser-

15 Ethanolgemisch im Verhältnis 50 : 50 (0,84 kg), Tetraethylorthosilikat (0,08 kg), Methyltriethoxysilan (0,31 kg), 3-Glycidylxypropyltriethoxysilan (0,45 kg) und einem selbstvernetzenden Acrylpolymeren (0,67 kg), Plextol BV 595, Firma Synthomer, gegeben. Das Sol wird extern vorbereitet und nach einer Verrührzeit von mindestens 60 Minuten in den Schlicker
20 gegeben, welcher daraufhin mindestens weitere 16 Stunden homogenisiert werden muss. Vor Beginn des Beschichtungsvorganges werden ca. 5 g an Entschäumerzusatz TEGO® Antifoam 2290 der Evonik Industries AG, Goldschmidtstr. 100, DE-45127 Essen, in den Schlicker gegeben.

25 Beschichten des Vlieses mit dem Schlicker:

Ein Polyethylenterephthalat-Vlies mit einer Dicke von 18 µm und einem Flächengewicht von 6 g/m² wird mit dem oben beschriebenen Schlicker in einem kontinuierlichem Aufwalzverfahren (Bahnlaufgeschwindigkeit etwa
30 150 m/h, T = 150 °C) beschichtet. Daraus resultiert ein Separator mit einer Stärke von 25 µm, einem Flächengewicht von 28 g/m² und einer Porosität von ca. 55 %.

Trocknen des Vlieses:

Die Aushärtung nach dem Beschichtungsschritt erfolgt inline in einem Umluftofen bei $T \leq 200$ °C. Es kann vorteilhaft sein, den so hergestellten

- 5 Separator nachträglich über 24 Stunden zu wärmebehandeln, bei $T \geq 110$ °C.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

Bereitstellen des Vlieses:

- 5 Als Substrat wird ein Vlies aus Polyethylenterephthalat-Fasern bereitgestellt. Die Fasern besitzen eine Stärke von 2 bis 15 µm, wobei das Gesamtsubstrat (Vlies) eine Stärke 15 bis 18 µm aufweist. Das Substrat verfügt bevorzugt über Fasern, die eine Erweichungstemperatur größer 100 °C und eine Schmelztemperatur größer 110 °C aufweisen. Die Porosität des Substrates
- 10 beträgt 50 bis 70 %.

Ansetzen des Schlickers:

- Es werden 13 kg eines Wasser-Ethanolgemischs im Verhältnis 70 : 30
- 15 vorgelegt, in welches 15 kg des Aluminiumoxids ct1200 dispergiert werden. Das resultierende Gemisch muss für mindestens 16 Stunden mit einem Rührmotor homogenisiert werden. Dazu wird nach ausreichender Rührzeit ein Sol aus einem vorgelegten Wasser-Ethanolgemisch im Verhältnis 50 : 50 (0,84 kg), Tetraethylorthosilikat (0,08 kg), Methyltriethoxysilan (0,31 kg),
- 20 3-Glycidyoxypropyltriethoxysilan (0,45 kg) und einem selbstvernetzenden Acrylpolymeren (0,67 kg), Plextol BV 595, gegeben. Das Sol wird extern vorbereitet und nach einer Verrührzeit von mindestens 60 Minuten in den Schlicker gegeben, welcher daraufhin mindestens weitere 16 Stunden homogenisiert werden muss. Vor Beginn des Beschichtungsvorganges
- 25 werden ca. 5 g an Entschäumerzusatz TEGO® Antifoam 2290 in den Schlicker gegeben. Auf den Zusatz der Carbonsäurezusammensetzung, Dolapix CE 64, wird in diesem Fall verzichtet.

Beschichten des Vlieses mit dem Schlicker:

30

In Abwesenheit der Carbonsäurezusammensetzung lässt sich die Viskosität des Schlickers nicht einstellen. Aufgrund der zu hohen Viskosität kann die

Dispersion in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren nicht beschichtet werden, somit ist die erfindungsgemäße Herstellung eines keramischen Separators auf diesem Wege nicht möglich.

5 **Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)**

Bereitstellen des Vlieses:

Es wird ein Vliessubstrat aus Polyethylenterephthalat-Fasern bereitgestellt.

- 10 Die Fasern besitzen eine Stärke 2 bis 15 μm , wobei das Gesamsubstrat eine Stärke von 15 bis 18 μm aufweist. Das Substrat verfügt bevorzugt über Fasern, die eine Erweichungstemperatur größer 100 °C und eine Schmelztemperatur größer 110 °C aufweisen. Die Porosität des Substrates beträgt 50 bis 70 %.

15

Ansetzen des Schlickers:

Es werden 13 kg eines Wasser-Ethanolgemischs im Verhältnis 70 : 30 vorgelegt, in welches 0,05 kg einer Carbonsäurezusammensetzung,

- 20 Dolapix CE 64, gegeben wird und darauffolgend 15 kg des Aluminiumoxids ct1200 dispergiert werden. Das resultierende Gemisch muss für mindestens 16 Stunden mit einem Rührmotor homogenisiert werden. Dazu wird nach ausreichender Rührzeit ein Sol aus einem vorgelegten Wasser-Ethanolgemisch im Verhältnis 50 : 50 (0,84 kg), Tetraethylorthosilikat
- 25 (0,08 kg), Methyltriethoxysilan (0,31 kg), 3-Glycidylxypropyltriethoxysilan (0,45 kg) und einem selbstvernetzenden Acrylpolymeren (0,67 kg), Plextol BV 595, gegeben. Das Sol wird extern vorbereitet und nach einer Verrührzeit von mindestens 60 Minuten in den Schlicker gegeben, welcher daraufhin mindestens weitere 16 Stunden homogenisiert werden muss. Auf
- 30 den Zusatz an Entschäumer vor Beginn des Beschichtungsvorganges wird in diesem Fall verzichtet.

Beschichten des Vlieses mit dem Schlicker:

Ein Polyethylenterephthalat-Vlies mit einer Dicke von 18 μm und einem Flächengewicht von 6 g/m^2 wird mit dem oben beschriebenen Schlicker in
5 einem kontinuierlichem Aufwalzverfahren (Bahnlaufgeschwindigkeit etwa 150 m/h , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$) beschichtet. Der resultierende Separator entspricht mit einer Stärke von 25 μm , einem Flächengewicht von 28 g/m^2 und einer Porosität von ca. 55 % dem erfindungsgemäßen Separator, jedoch ist die Beschichtungsgüte aufgrund von Fehlstellen beeinträchtigt, die durch
10 Blasenbildung während des Herstellvorgangs erzeugt werden.

Trocknen des Vlieses:

Die Aushärtung nach dem Beschichtungsschritt erfolgt inline in einem
15 Umluftofen bei $T \leq 200\text{ }^\circ\text{C}$.

Fazit

Der Vergleich der Beispiele 1, 2 und 3 zeigt, dass sich der
20 organisch/anorganisch gebundene Separator nur unter Verwendung der Carbonsäurezusammensetzung und des Entschäumers mit der für den beabsichtigten Einsatzzweck gebotenen Güte herstellen lässt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Separators umfassend die folgenden Schritte:

5

- a) Bereitstellen eines flächigen porösen Substrats;
- b) Bereitstellen eines Lösungsmittels;
- c) Bereitstellen keramischer Partikel;
- d) Bereitstellen eines Haftvermittlers;
- 10 e) Ansetzen eines Schlickers durch Mischen von Lösungsmittel, Haftvermittler und keramischer Partikel;
- f) Beschichten des Substrats mit dem Schlicker;
- g) thermisches Trocknen des beschichteten Substrats unter Erhalt des Separators;

15

dadurch gekennzeichnet,

- h) dass als Lösungsmittel ein Gemisch aus Wasser und mindestens einer organischen Komponente eingesetzt wird;
- i) dass als Haftvermittler ein Gemisch aus Silanen und mindestens einem durch Wärmeeinwirkung vernetzbaren Acrylpolymer eingesetzt
- 20 wird;
- k) dass dem Schlicker eine Carbonsäurezubereitung mit einem Schmelzpunkt unter 80 °C zugegeben wird;
- l) und dass dem Schlicker eine silikonölfreie Entschäumerkomponente zugegeben wird.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass während des thermischen Trocknens eine Aushärtung der Silane und eine Vernetzungsreaktion des Acrylpolymer erfolgt, wobei das

30 thermische Trocknen bei einer Temperatur erfolgt, die unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G des Acrylpolymer liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein Acrylpolymer eingesetzt wird, welcher im eingesetzten
Lösungsmittel kaum oder bevorzugt nicht quillt und welcher nach der
5 Vernetzung nicht schmelzbar ist.
4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Silane ausgewählt sind aus 3-Aminopropyltriethoxysilan,
10 2-Aminoethyl-3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxy-
trimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan,
Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan und Vinyltris(2-methoxy-
ethoxy)silan, Methyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Haftvermittler ein Gemisch aus Silanen, mindestens einem
durch Wärmeeinwirkung vernetzbaren Acrylpolymer und mindestens
einem Silikat, insbesondere Tetraethylorthosilikat eingesetzt wird.
- 20 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Entschäumerkomponente auf einem organischen
Trägermedium, insbesondere auf Parafinöl basiert und zusätzlich einen
25 organischen Feststoff enthält.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei der organischen Komponente des Lösungsmittels um
30 Alkohol, insbesondere um Ethanol handelt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei dem porösen Substrat um ein Vlies, insbesondere aus
organischen Fasern handelt.
- 5
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei dem porösen Substrat um ein Vlies aus organischen
Fasern handelt, wobei die organischen Fasern ausgewählt sind aus
10 Polyacrylnitril, Polyester, Polyimid, Polyamid, Polytetrafluorethylen,
Polyethylenterephthalat oder Polyolefin.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass die keramischen Partikel eine nicht-sphärische Struktur aufweisen
und ausgewählt sind aus Oxiden der Metalle Al, Zr, Si, Ti und/oder Y.
11. Verfahren einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass das Acrylpolymer in Form einer Dispersion in den Herstellprozess
eingebracht wird.
12. Verfahren Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass das Ansetzen des Schlickers folgende Schritte umfasst:
- a) Einbringen der Carbonsäurezusammensetzung in einen ersten Teil
des Lösungsmittels;
- b) Dispergieren der keramischen Partikel in dem ersten Teil des
30 Lösungsmittels unter Erhalt einer Dispersion;
- c) Einbringen der Silane und des Acrylpolymeren in einen zweiten Teil
des Lösungsmittels unter Erhalt eines Sols;

- d) Vermischen von Dispersion und Sol unter Erhalt des Schlickers;
e) Zugabe der Entschäumerkomponente zum Schlicker.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass der Anteil der Entschäumerkomponente im Schlicker weniger als
200 ppm beträgt.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass der Anteil der keramischen Partikel im Schlicker 45 bis 60 Gew.-%
und im getrockneten Zustand mehr als 90 Gew.-% beträgt.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass als Haftvermittler ein Gemisch aus 25 bis 45 Gew.-% Silanen und
im Rest Acrylpolymer eingesetzt wird.
16. Separator erhältlich, insbesondere erhalten durch ein Verfahren gemäß
20 einem der Ansprüche 1 bis 15.
17. Separator nach Anspruch 16, gekennzeichnet durch einen Keramikanteil
von bis zu 80 Gew.-%.
- 25 18. Separator nach Anspruch 16 oder 17, gekennzeichnet durch eine Stärke
von kleiner als 25 μm und/oder eine Porosität größer 30 %.
19. Verwendung eines Separators nach Anspruch 15, 16 oder 17 zur
30 Isolierung von Elektroden eines elektrischen Energiespeichers oder einer
elektrochemischen Zelle.

20. Gemisch enthaltend Wasser, Alkohol, Silane, mindestens einen durch Wärmeeinwirkung vernetzbaren Acrylpolymer, eine Carbonsäurezubereitung und eine silikonölfreie Entschäumerkomponente.
- 5 21. Verwendung des Gemisches nach Anspruch 20 als organisch-anorganischer Haftvermittler.
22. Verwendung nach Anspruch 21 bei der Herstellung von Separatoren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/051626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M2/14 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
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, COMPENDEX, FSTA, INSPEC, PAJ, IBM-TDB, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/049471 A2 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRIST) 10 June 2004 (2004-06-10) page 25, line 24 - page 26, line 9; claims 1-31; table 2	1-22
X	WO 03/073534 A2 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRIST) 4 September 2003 (2003-09-04) page 7, line 15 - line 28; claims 13-32 page 14, line 3 - line 17	1-22
A	DE 199 17 186 C1 (GOLDSCHMIDT AG TH [DE]) 21 September 2000 (2000-09-21) cited in the application the whole document	1-22

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 22 April 2013	Date of mailing of the international search report 03/05/2013
---	---

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 Götz, Heide
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/051626

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2004049471	A2	10-06-2004	AU 2003283363 A1	18-06-2004
			CN 1717820 A	04-01-2006
			DE 10255121 A1	03-06-2004
			EP 1565950 A2	24-08-2005
			JP 4594098 B2	08-12-2010
			JP 2006507635 A	02-03-2006
			KR 20050086877 A	30-08-2005
			KR 20120064716 A	19-06-2012
			US 2006078791 A1	13-04-2006
			US 2009269489 A1	29-10-2009
			WO 2004049471 A2	10-06-2004
WO 03073534	A2	04-09-2003	AU 2003210159 A1	09-09-2003
			CA 2477062 A1	04-09-2003
			CN 1639887 A	13-07-2005
			DE 10208277 A1	04-09-2003
			EP 1509960 A2	02-03-2005
			JP 2006504228 A	02-02-2006
			TW I267215 B	21-11-2006
			US 2005084761 A1	21-04-2005
			US 2010323233 A1	23-12-2010
			WO 03073534 A2	04-09-2003
			DE 19917186	C1
CA 2305906 A1	16-10-2000			
DE 19917186 C1	21-09-2000			
EP 1044712 A2	18-10-2000			
ES 2226629 T3	01-04-2005			
US 6420324 B1	16-07-2002			
US 2002169217 A1	14-11-2002			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/051626

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01M2/14 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

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, COMPENDEX, FSTA, INSPEC, PAJ, IBM-TDB, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/049471 A2 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRIST) 10. Juni 2004 (2004-06-10) Seite 25, Zeile 24 - Seite 26, Zeile 9; Ansprüche 1-31; Tabelle 2 -----	1-22
X	WO 03/073534 A2 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRIST) 4. September 2003 (2003-09-04) Seite 7, Zeile 15 - Zeile 28; Ansprüche 13-32 Seite 14, Zeile 3 - Zeile 17 -----	1-22
A	DE 199 17 186 C1 (GOLDSCHMIDT AG TH [DE]) 21. September 2000 (2000-09-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-22

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, 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
22. April 2013	03/05/2013

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 Götz, Heide
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/051626

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004049471 A2	10-06-2004	AU 2003283363 A1	18-06-2004
		CN 1717820 A	04-01-2006
		DE 10255121 A1	03-06-2004
		EP 1565950 A2	24-08-2005
		JP 4594098 B2	08-12-2010
		JP 2006507635 A	02-03-2006
		KR 20050086877 A	30-08-2005
		KR 20120064716 A	19-06-2012
		US 2006078791 A1	13-04-2006
		US 2009269489 A1	29-10-2009
		WO 2004049471 A2	10-06-2004
WO 03073534 A2	04-09-2003	AU 2003210159 A1	09-09-2003
		CA 2477062 A1	04-09-2003
		CN 1639887 A	13-07-2005
		DE 10208277 A1	04-09-2003
		EP 1509960 A2	02-03-2005
		JP 2006504228 A	02-02-2006
		TW I267215 B	21-11-2006
		US 2005084761 A1	21-04-2005
		US 2010323233 A1	23-12-2010
		WO 03073534 A2	04-09-2003
DE 19917186 C1	21-09-2000	AT 276027 T	15-10-2004
		CA 2305906 A1	16-10-2000
		DE 19917186 C1	21-09-2000
		EP 1044712 A2	18-10-2000
		ES 2226629 T3	01-04-2005
		US 6420324 B1	16-07-2002
		US 2002169217 A1	14-11-2002