

公告本

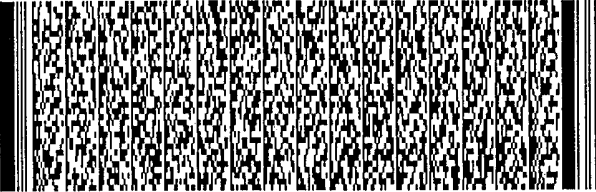
申請日期: 88 案號: 88121195

類別: H01M 3/4; C25B 13/08; B01D 7/54

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

466793

一、 發明名稱	中文	適用於電化電池之薄膜
	英文	MEMBRANE SUITABLE FOR ELECTROCHEMICAL CELLS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 飛永 武 2. 克萊曼斯 馬劭爾 3. 柏恩德 布朗斯特特 4. 荷莫特 蒙瓦德
	姓名 (英文)	1. TEKESHI TOBINAGA 2. KLEMENS MATHAUER 3. BERND BRONSTERT 4. HELMUT MOHWALD
	國籍	1. 日本 2. 德國 3. 德國 4. 德國
	住、居所	1. 日本四日市2-5-554櫻台 2. 德國來恩河勞域沙芬市哈恩街10號 3. 德國歐特斯泰德市詹德街35號 4. 德國安威勒市馬克瓦德街16號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商巴地斯顏料化工廠
	姓名 (名稱) (英文)	1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國來恩河勞域沙芬市
	代表人 姓名 (中文)	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克
	代表人 姓名 (英文)	1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK
		

466793

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

德國 DE

1998/12/03 19855889.9

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

本發明係關於包含一種組合物之薄膜，包括至少一種熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體和經摻合入其中之固體；包含該膜之複合物，包含該膜或複合物之電化電池及通常使用該膜在電化電池中作為分隔器。

電化電池，尤其是可充電之電化電池係眾所周知，舉例而言自1985年VCH Verlagsgesellschaft公司出版之Ullmann氏工業化學百科全書，第5版，卷A3，p. 343-397。

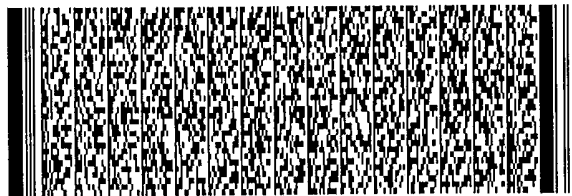
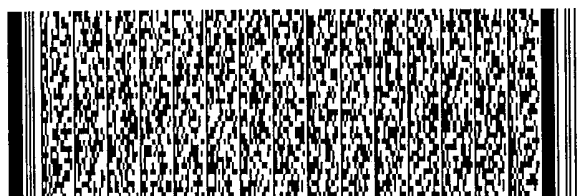
由於其高特殊能量儲存密度，在此等電池中，鋰電池和鋰離子電池佔有特殊位置，特別作為蓄電池。

尤其，如自"Ullmann"之上述抄本中所述，此類電池之陰極含有錳，鈷，鈳或鎳之氧化鋰化合物氧化物；在化學計算之最簡單情況中，可將此等化合物記述成 LiMn_2O_4 ， LiCoO_2 ， LiV_2O_5 或 LiNiO_2 。

此等化合物氧化物與物質例如石墨起可逆反應，它能將鋰離子摻合入其晶格中，將鋰離子自晶格中移出及將此(化合物)以內之金屬離子例如錳，鈷或鎳離子氧化。在電化電池中，可使用此反應來儲存電能，就是經由藉電解質將接受鋰離子之化合物，即：陽極物料與含鋰之化合物氧化物，即：陰極物料分離，來自化合物氧化物之鋰離子可通過它而遷移入陽極物料中(充電)。

通常將適合於可逆儲存鋰離子之化合物藉黏合劑緊固至集電電極。

在將電池充電期間，電子流經外部電壓源而鋰陽離子則



五、發明說明 (2)

通過電解質向著陽極物料。當使用電池時，鋰陽離子流經電解質但是電子通過一負載自陽極物料流至流動至陰極物料。

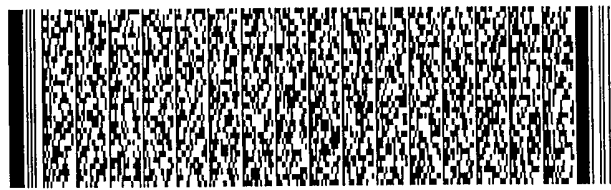
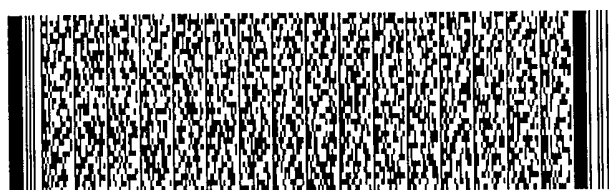
為了避免電化電池內之短路，將電絕緣但可滲透鋰陽離子之一層定位在兩電極間。此可能是所謂的固體電解質或習用之分隔器。

在製造許多電化電池時，例如在圓電池形式之鋰電池的情況下，將所需要之電池膜，即：陰極膜，陽極膜和分隔器膜使用一種繞組裝置聯合而產生電池組繞組。在習用之鋰離子電池中，將陰極膜和陽極膜連接至集極電極，舉例而言其形式是鉛箔或銅箔。此型的金屬箔保證充分機械穩定性。

反之，分隔器膜必須本來就抗機械應力，舉例而言，對於以聚烯烴為基準之習見分隔器膜在其使用之厚度時不構成缺少抗機械應力之問題。

目前，此等聚烯烴分隔器係由溼法或乾法所製成，如各自在日本專利案05-21050和日本專利案06/181058中所揭示。在溼法期間，將含有石蠟之擠壓膜用溶劑萃取且為了產生微孔隙而擴展。在乾式方法以內，必須保持擠壓膜歷相當長時間以便使球粒充分生長且由於分隔器膜中之裂化，為了產生適當孔隙度，必須緩慢拉伸。

此等微孔隙使鋰離子能轉移通過聚烯烴分隔器膜。微孔隙之數目經由Gurley方法而量計(ISO 5635/5:1996空氣滲透的紙和板測定(中等範圍)-第5部份：Gurley方法)。此



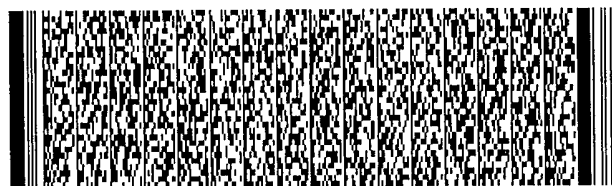
五、發明說明 (3)

種精細程序(其產生微孔隙)致使此等分隔器相當昂貴，唯出產原料價廉。當微孔隙在此溫度範圍中閉合時，聚烯烴分隔器在自130至170℃之溫度範圍以內具有電流斷路特性。但是此等分隔器在高於其熔點時並未顯示任何電絕緣，因為彼等在大約140至170℃之溫度範圍內熔化而因此之故，當電池超過此溫度範圍時，依然有嚴重損壞之極大危險。在具有較大表面之電池中，高於大約60℃之溫度時亦有發生短路之機會，因為在此溫度下，聚烯烴已開始收縮。

為了避免聚烯烴分隔器之熱收縮，需要熱層含此等分隔器在電極上。然而，此方法難以採取因為分隔器中之某些微孔隙在層合溫度下可能已經閉合。

此外，美國專利案5,540,741和5,478,668中建議以由偏二氟乙烯/六氟丙烯所造成之共聚物為基礎之分隔器。然而，必須將塑化劑自此等分隔器中萃出而致使其製備過程困難且昂貴。此外，此等共聚物膜通常在大約130至160℃下熔化而以偏二氟乙烯/六氟丙烯為基礎之共聚物將被視為相當昂貴之聚合物。

美國專利案5,609,974和5,603,982中亦各自建議以聚丙烯睛或UV可硬化之粗粒體為基礎之凝膠聚合物電解質作為分隔器。然而，關於在等於或高於2.5 mA/cm²高電流放電時其性能，凝膠電解質具有困難，因為鋰離子在凝膠電解質中僅緩慢移動。而且，此等凝膠聚合物電解質不適合大量製造，因為膨脹及交聯步驟兩者既複雜而又費時。



五、發明說明(4)

例如，德國DE-A 196 12 769中揭示以包含一種組合物之混合物為基礎之分隔器，其包括一種固體和一種聚合物質，通常包含多元醇(其主鏈含有碳和氧原子)和能與此種多元醇起反應之化合物的縮合產物。

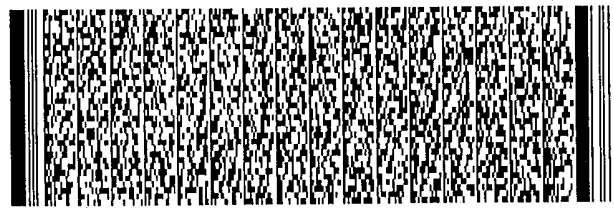
德國專利案DE-A 197 13 072.0中揭示製造模塑物件(以片型模塑物件較佳)之方法，此方法包含配合成一種摻合物並將它熔體擠出，此摻合物含有一種顏料(它亦可能是一種電化惰性固體)和至少聚合黏合劑(它亦可能是聚胺基甲酸酯)及視情況選用之塑化劑。

吾等發現：由特定聚胺基甲酸酯彈性體和一種固體所組成之膜例如經由鑄膜過程所產生者在應用電池時在等於或高於 2.5 mA/cm^2 之高電流充電與放電時產生令人滿意之鋰離子轉移速率即使此等膜顯示極高之Gurley數值。也是如此即：極高抗空氣通過性，此意指：與現行之聚烯烴分隔器比較，本發明之膜具有極少連續之微孔隙。此種類之膜不收縮亦不熔化即使在高於 200°C 之溫度時。這現象防止在 170 至 200°C 之溫度範圍內由於收縮而形成之短路，當使用聚烯烴分隔器時可能就是這種情況。因此，可使用此等膜供較大表面電池用。該膜的其他優點是利用熱將它層合至電極上之適用性及當經由使用各自繞組裝置予以製造成圓形電池和稜形電池時其與電極表面之良好接觸。

此等及其他目的藉根據本發明之新穎薄膜而達到。

因此，本發明係關於包含一種組合物之薄膜包括

(a) 1至99重量%的至少一種聚胺基甲酸酯彈性體其包含



五、發明說明 (5)

至少一個硬鏈段和至少一個軟鏈段，及

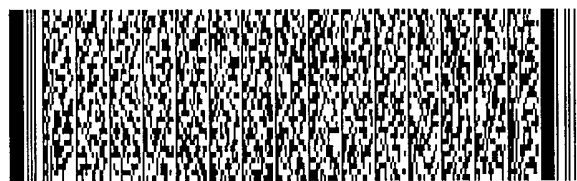
(b) 99 至 1 重量% 的固體。

其中將該固體摻合入至少一種熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體中。

現在採存在於本發明薄膜中之組份更詳細敘述如下。

此薄膜中所使用之固體粒子主要是無機固體粒子，較佳係由下列各化合物中選出之無機鹼性固體粒子：氧化物，複合氧化物，矽酸鹽，硫酸鹽，碳酸鹽，磷酸鹽，氮化物，醯胺，醯亞胺，周期表中第一，第二，第三與第四主族或第四副族之元素的碳化物；由下列各化合物中選出之聚合物：聚乙烯，聚丙烯，聚苯乙烯，聚四氟乙烯，聚偏氟乙烯，聚醯胺和聚醯亞胺；包含此型聚合物之固體分散體；或兩種或多種此等化合物之混合物。

特別實例是氧化物例如氧化鈣，矽石，礬土，氧化鎂，和二氧化鈦，混合之氧化物，例如矽，鈣，鋁，鎂和鈦等元素之混合氧化物；矽酸鹽，例如梯形，纖維，葉狀和組織矽酸鹽，較佳是矽灰石，尤其是疎水化之矽灰石，硫酸鹽，例如鹼金屬和鹼土金屬者；碳酸鹽例如鹼金屬和鹼土金屬者，舉例而言，鈣，鎂，鋇，鋰，鉀和鈉等碳酸鹽；磷酸鹽例如磷灰石；氮化物；醯胺；醯亞胺；碳化物；聚合物例如聚乙烯，聚丙烯，聚苯乙烯，聚四氟乙烯和聚偏氟乙烯；聚醯胺；聚醯亞胺；及其他熱塑塑料，熱固塑料和微粒凝膠，固體分散體尤其包含上述之聚合物者，及兩種或多種上述固體之混合物。

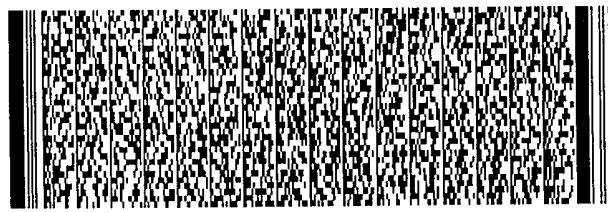
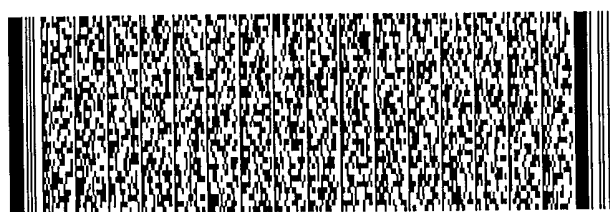


五、發明說明 (6)

欲特別述及者是：矽灰石(CaSiO_3)， CaCO_3 ，Mg與Ca碳酸鹽之混合氧化物，例如白雲石，係各自呈經研磨和沉澱之形式，矽酸鹽(SiO_2)，滑石($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$)， Al_2O_3 ，高嶺土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)，及合成陶瓷，不溶於電解質溶劑中之聚合物粉末以上文中特別所述者較佳及表面處理填料其已使用例如矽烷偶合劑予以處理(彼等是電化穩定)。

根據本發明，所使用之固體粒子亦可能是無機傳導鋰離子之固體粒子，以無機鹼性傳導鋰離子之酸較佳。

此等鋰化合物的實例是：硼酸鋰例如 $\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_3$ ， $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ， LiBO_2 其中x可能是0至20之一個數目；鋁酸鋰例如 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ， LiAlO_2 ；矽鋁酸鋰例如含鋰之沸石，長石，似長石，葉狀和矽酸鹽，尤其是 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (鋰輝石)， $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (鋰長石)， LiAlSiO_4 (鋰霞石)，雲母例如 $\text{K}[\text{Li}, \text{Al}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F}-\text{OH})_2/\text{K}[\text{Li}, \text{Al}, \text{Fe}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F}-\text{OH})_2$ ；鋰沸石，特別是其形式是纖維狀，片狀或立方狀，特別具有式 $\text{Li}_{2/z}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 者其中z相當於原子價，x是自1.8至約12而y是自0至大約8；硝化鋰例如 Li_2C_2 ， Li_4C ； Li_3N ；氧化鋰和混合之氧化鋰例如 LiAlO_2 ， Li_2MnO_3 ， Li_2O ， Li_2O_2 ， Li_2MnO_4 ， Li_2TiO_3 ； Li_2NH ； LiNH_2 ；磷酸鋰例如 Li_3PO_4 ， LiPO_3 ， LiAlFPO_4 ， $\text{LiAl}(\text{OH})\text{PO}_4$ ， LiFePO_4 ， LiMnPO_4 ； Li_2CO_3 ；矽酸鋰其形式為梯形，纖維，葉狀和組織矽酸鹽例如 Li_2SiO_3 ， Li_2SiO_4 ， $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 及來自 Li_2S ， SiS_2 ， Li_4SiO_2 之機械研磨之產物，其中經由此三種化合物所組成之最佳產物具有下列組成：



五、發明說明 (7)

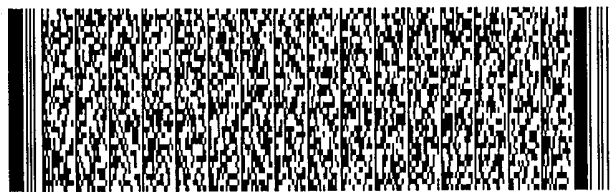
95 重量% $(0.6 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.4 \text{ SiS}_2)_5$ 重量% Li_4SiO_4 和 Li_6Si_2 ; 硫酸鋰例如 Li_2SO_4 , LiHSO_4 , LiKSO_4 ; 在討論陰極層期間所述及之鋰化合物, 當使用此等作為固體III時排除導電碳黑之存在; 及亦兩種或多種的上述傳導鋰離子之固體粒子混合物。

鹼性固體粒子特別適合此處。為了本發明之目的, 鹼性固體粒子是其與含有液態水之稀釋劑(其本身具有不超過7之pH值)之混合物具有較此稀釋劑為高之pH值。

固體粒子應是大體上不溶於經使用作為電解質之液體中為有利且在電池介質中亦應呈電化等惰性。

特別適合之固體粒子是具有自5毫微米至30微米之基本粒子大小的固體粒子, 較佳自0.01至30微米, 特別自0.01至10微米而更佳是0.1至6微米, 所示之粒子大小係經由電子顯微鏡所測定。固體粒子的熔點較佳是高於電化電池之通常操作溫度而高於 120°C 之熔點, 特別高於 150°C 證明特別有利。

此處之固體粒子其外形可能是對稱, 即: 具有大約1的高度: 寬度: 長度的尺寸比(縱橫比)並可形成為圓球或壓片。其形狀大概成圓形, 否則是何所意欲之多邊體形狀, 例如立方形, 四面體, 六面體, 八面體或雙角錐形或可能予以扭變或是不對稱, 即: 具有不等於1之高度: 寬度: 長度之尺寸比(縱橫比), 舉例而言, 呈針形, 不對稱四面體, 不對稱雙角錐形, 不對稱六面體或八面體, 層合物或平板, 或具有纖維狀形狀。如果固體粒子是不對稱粒子,



五、發明說明 (8)

則關於基本粒子大小，上文中所示之上限在每一情況下係述及最小軸。

薄膜內固體之含量通常其範圍係自1至99重量%，以5至97重量%較佳，以10重量%至90重量%更佳。

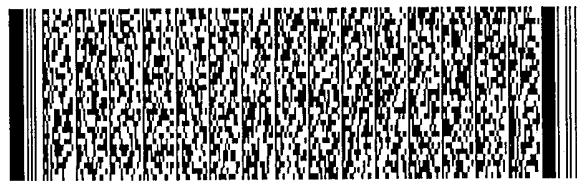
此外，根據本發之膜含有至少一種熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(其中包含至少一個硬鏈段和至少一個軟鏈段)作為基體。所存在之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體的數量其範圍通常自1至99重量%，以3至95重量%較佳，10重量%至90重量%更佳。

所使用之硬和軟鏈段可能屬於相同或不同型式，其數目各自是一個或數個。

原則上可能使用包含至少一個硬鏈段和至少一個軟鏈段之所有聚胺基甲酸酯彈性體在本發明內。關於該種聚合物之一般概要可自下列文獻中推論出：D. Dieterich之論文取自明興市Auflage, Carl Hanser, 卷3, Kunststoff手冊"聚胺基甲酸酯"(1993) S.11-56, 特別p. 40-47, 其特別述及鏈段之聚胺基甲酸酯。

作為聚胺基甲酸酯彈性體，其較佳者為：使用之彈性體中含有至少兩個熱塑性，非彈性聚合物嵌段(其具有高於100℃之熔化溫度及240至10,000平均分子量)(硬鏈段)及具有低於10℃之玻璃態化溫度(較佳低於-10℃)和大約240至100,000平均分子量(較佳為1000至10,000)之彈性體嵌段在熱塑性，非彈性聚合物嵌段之間。

使用下列聚胺基甲酸酯彈性體較佳，其中硬鏈段(其中



五、發明說明 (9)

含有鏈增長劑和相對應數量之二異氰酸酯)之熔點超過140°C，以超過160°C較佳及其中含有聚合多元醇之軟鏈段包含醚鍵，酯鍵或碳酸鹽鍵或其兩種或多種之聯合體。

為了製備如經使用於根據本發明之膜中的聚胺基甲酸酯彈性體，使有機之二異氰酸酯，聚合多元醇和短鏈增長劑以該項技藝中所熟知之方式相互起反應。

作為聚胺基甲酸酯彈性體，下特別述及下列：

舉例而言，經由以該項技藝中所熟知之方式使下列組份(a)至(c)起反應可獲得之聚胺基甲酸酯。

(a)具有自6至30個碳原子之有機二異氰酸酯，較佳是脂族二異氰酸酯例如1,6-六甲二異氰酸酯，2-甲基-1,5-五甲二異氰酸酯，2-乙基-1,4-伸丁基二異氰酸酯或至少兩種所述之C₆-伸烷基二異氰酸酯，1,5-五甲二異氰酸酯和1,4-伸丁基二異氰酸酯之混合物；環脂族二異氰酸酯例如1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷(異爾佛酮二異氰酸酯)1,4及/或1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷(HXDI)，1,4-環己烷二異氰酸酯，1-甲基-2,4-和2,6-環己烷二異氰酸酯以及異構體的相對應混合物，4,4'-2,4'-和2,2'-二環己基甲烷二異氰酸酯以及異構體的相對應混合物；而較佳是芳族二異氰酸酯，例如2,4-二異氰酸甲苯酯，2,4-和2,6-二異氰酸甲苯酯之混合物，3,3'-二甲基-4,4'-聯苯基二異氰酸酯(TODI)，伸苯基二異氰酸酯(PDI)，間，對苯二甲二異氰酸酯(XDI)，4,4'-，2,4'-和2,2'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)，2,4'-和4,4'-二苯基

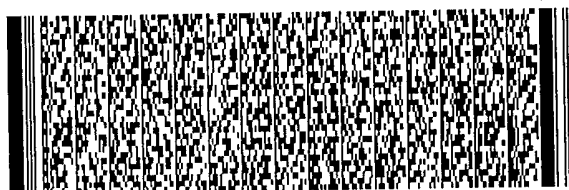
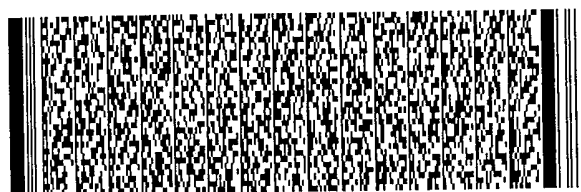


五、發明說明 (10)

甲烷二異氰酸酯之混合物，胺基甲酸乙酯改質之液體4,4'-及/或2,4-二苯基甲烷二異氰酸酯，4,4'-二異氰酸基1,2-二苯基乙烷(EDI)和1,5-伸萘基二異氰酸酯，間-四甲基二甲苯基二異氰酸酯，對-四甲基二甲苯基二異氰酸酯及1,5-四氫化萘二異氰酸酯及兩種或多種此等化合物之混合物，1,5-伸萘基二異氰酸酯，4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯，1,6-六甲二異氰酸酯，較佳使用具有高於96重量%的4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯含量之二苯基甲烷二異氰酸酯異構體之混合物，以4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯和1,6-六甲二異氰酸酯為特佳。

(b) 聚合多元醇例如聚酯醇，聚醚醇，較佳具有120至8000之當量分子量(以200至3000較佳，500至2000最佳)及含有羥基之聚合物例如聚縮醛例如聚氧化甲烯，尤其是不溶於水之縮甲醛，例如聚丁二醇縮甲醛，聚己二醇縮甲醛及脂族聚碳酸酯，尤其是經由酯基轉移作用所製備之自碳酸二苯酯和1,6-己二醇所造成者。聚羥基化合物可以單組份應用或以混合物形式而應用。

如果聚酯醇主要是具有鏈端OH基團之線型聚合物，則便利的是以具有兩或三(特別是兩個鏈端OH基團者較佳)。聚酯醇的酸值是小於10而以小於3較佳。聚酯醇可以簡單方式經由用二醇類，較佳具有自2至25個碳原子之乙二醇類(以2至9個碳原子較佳)酯化具有4至15個碳原子(以4至6個碳原子較佳)之脂族二羧酸或經由聚合具有3至20個碳原子(以3至9個碳原子較佳)之內酯而製備。可使用之二羧酸實

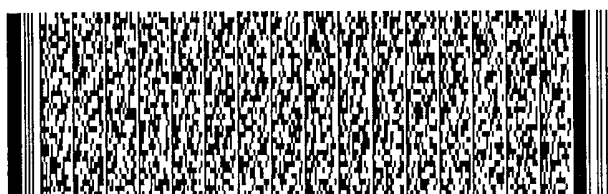


五、發明說明 (11)

例是富馬酸，戊二酸，庚二酸，辛二酸，癸二酸，十二烷酸而以己二酸和琥珀酸較佳。可採二羧酸個別使用或混合使用。為了製備聚酯二醇，於適當情況使用相對應之酸衍生物例如羧酸酐或羧酸氯化物代替二羧酸可能有利。適合於製備聚酯醇之內酯的實例是 α ， α -二甲基-丙內酯， γ -丁內酯而以 ϵ -己內酯。

聚醚醇基本上是具有鏈端羥基並含有醚鍵之線型化合物。適當之聚醚醇可經由聚合環醚例如四氫呋喃或經由使一種或多種環氧烷(在伸烷基原子團中具有2至4個碳原子)與含有兩個結合之活性氫原子的起始劑分子起反應而迅速製備。環氧烷的實例是環氧乙烷，1,2-氧化丙烯，表氯醇，1,2-環氧丁烷和2,3-環氧丁烷。可將環氧烷個別使用，一個接一個更迭使用或以混合物形式而使用。起始劑分子之實例是水，二醇類例如乙二醇，丙二醇，1,4-丁二醇和1,6-己二醇，胺類例如乙二胺，六甲二胺和4,4'-二胺基二苯基甲烷，及胺基醇例如乙醇胺。適當之聚酯醇和聚醚醇及彼等之製備，舉例而言記述於歐洲專利案EP-B 416 386中而適當之聚碳酸酯二醇，以1,6-己二醇為準則者較佳，及其製備，舉例而言記述於美國專利案US-A 4,131,731中。

聚合多元醇可攜帶官能團，舉例而言，中性基團例如矽氧烷基團，鹼性基團例如特別是第三胺基或酸性基團或此等基團之鹽類，或可容易將它轉化成為酸性基團之基團，經由多元醇所引入。較佳可使用攜帶此型基團之二醇組



五、發明說明 (12)

份，舉例而言，N-甲基二乙醇胺，N,N-雙(羥乙基)胺甲基膦酸二乙酯或N,N-雙(羥乙基)-2-胺基乙酸3-磺基丙酯或攜帶此型基團之二羧酸且可使用於製備聚酯醇例如5-磺基間苯二酸。

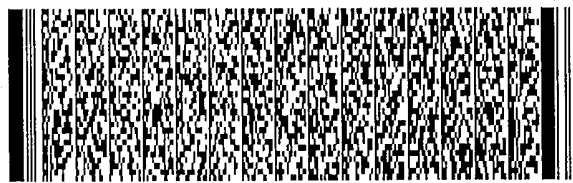
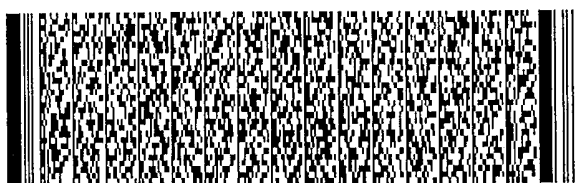
酸基團特別是磷酸，膦酸，硫酸，磺酸，羧基或銨基團。

可被迅速轉化成為酸基團之基團的實例是酯基團和鹽類，以鹼金屬者較佳，舉例而言鋰，鈉或鉀。

使用作為聚酯型之聚合多元醇較佳者是聚己二酸乙二醇酯，聚己二酸乙二醇丁酯，聚己二酸丁二醇酯，聚伸丁基己烷己二酸酯，聚己烷己二酸酯，聚醚型之二醇，例如聚乙二醇，聚丙二醇，聚乙二醇聚丙二醇，聚丁二醇以及聚碳酸酯型者，例如聚己烷碳酸酯二醇。

(c) 鏈增長劑。

有利使用以醇的總重量為基準數量高達40重量%之具有2至20個碳原子(以自2至10個碳原子較佳)之脂族二醇舉例而言，1,2-乙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，1,6-己二醇，1,5-戊二醇，壬烷二醇，1,2-丙二醇，1,10-癸二醇，2-甲基-1,3-丙二醇，2,2-二甲基-1,3-丙二醇，2-甲基-2-丁基-1,3-丙二醇，2,2-二甲基-1,4-丁二醇，1,4-二甲基環己烷，羥基特戊酸之新戊二醇酯，二甘醇，三甘醇和甲基二乙醇胺，或具有8至30個碳原子之芳族/脂族或芳族/環脂族二醇，於此情況下，作為芳族結構，各種雜環系統或宜是碳環系統係屬可能，例如萘衍生物或特別，



五、發明說明 (13)

苯衍生物例如雙酚A，雙對稱之乙氧基化雙酚A，氫醌，雙對稱之丙氧基化雙酚A或高級乙氧基化或丙氧基化雙酚A衍生物，或雙酚F衍生物，或亦是此型化合物之混合物，亦可使用此型化合物之混合物。

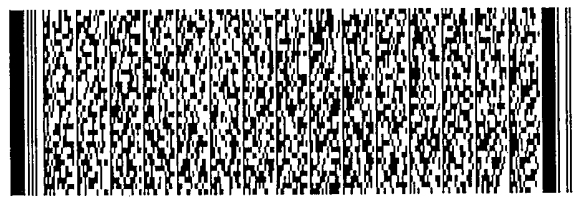
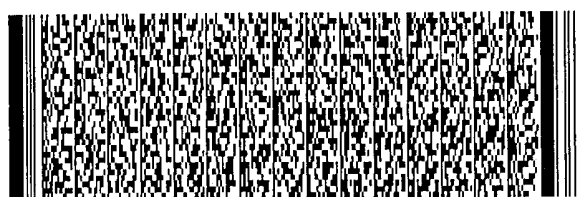
亦可能適當使用對苯二甲酸與具有2至4個碳原子之烷二醇的酯類例如對苯二甲酸-(雙)乙二醇或1,4-丁二醇，氫醌之羥基伸烷基醚例如1,4-二(β -羥乙基)氫醌，(環狀)脂族二胺例如4,4'-二胺基二環己基甲烷，3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷，1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺基甲基環己烷，乙二胺，1,2，1,3-丙二胺，N-甲基-1,3-丙二胺，N,N'-二甲基乙二胺及芳族二胺例如2,4和2,6-甲苯二胺，3,5-二乙基-2,4和2,6-甲苯二胺及第一類，-二，三及/或四烷基取代之4,4'-二胺基二苯基甲烷。

如自上文定義可能已經顯然可見之鏈增長劑通常具有60至499範圍內之分子量，以60至300較佳。

可有利使用以醇的總重為基準數量至多5重量%之具有自3至15個碳原子之脂族三醇(以3至10個碳原子較佳)例如三羥甲基丙烷或甘油，此型化合物與環氧乙烷及/或氧化丙烯之反應產物，或亦此型化合物的混合物。

經使用作為鏈增長劑者較佳是乙二醇，1,4-丁二醇，己二醇和乙二胺。

(d)適當催化劑(其能特別加速二異氰酸酯(a)的NCO基團與組份(b)和(c)之羥基基團間之反應是自先前技藝所熟知且通常所使用者，包括第三胺例如三乙胺，二甲基環己



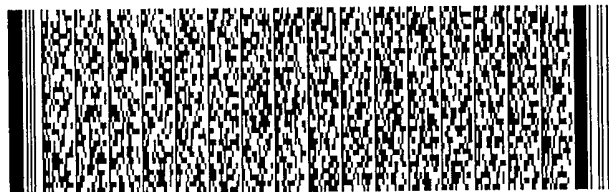
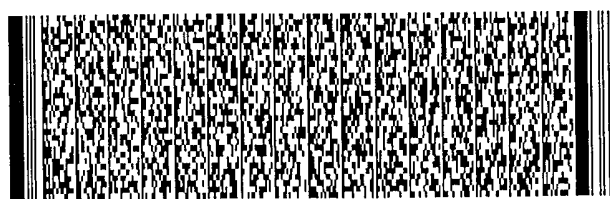
五、發明說明 (14)

胺，N-甲基嗎啉，N,N'-二甲基哌啶，2-(二甲氨基乙氧基)乙醇二氮雜雙環-(2,2,2)-辛烷和相似化合物例如特別有機金屬化合物，例如鈦酸酯，鐵化合物例如乙醯丙酮酸鐵(III)，錫化合物例如雙醋酸錫，雙辛酸錫，雙月桂酸錫或脂族羧酸之錫二烷基鹽，例如二醋酸二丁基錫，二月桂酸二丁基錫和相似化合物。催化劑通常以每100份多元醇(b)，0.002至0.1份之數量而使用。

(e)除去催化劑外，可將通常所使用之輔料及/或添加劑加至組份(a)至(c)中。欲述及者是例如界面活性劑，火焰抑制劑，或核劑，氧化抑制劑，穩定劑，抑制劑，對抗水解，光，熱和褪色之安定劑以及塑化劑。

自例如所敘述之出發組份開始製備聚胺基甲酸酯彈性體通常在該項技藝中係熟知。舉例而言，可能根據眾所周知之一項完成方法或根據預聚過程，例如在反應擠出機中及/或經由使用通常帶式裝置使包含(a)，(b)，(c)及視情況選用之(d)及/或(e)之反應混合物起反應。

在本發明以內，亦可能交聯上文中所界定之聚胺基甲酸酯彈性體，視情況連同根據本發明之膜的其他組份。為了進行交聯通常可添加官能單體及/或寡聚物其數量各自是相對於熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體，至多50重量%，以0.5至30重量%較佳而以1至20重量%之數量更佳。作為多官能單體和寡聚物，可適當使用聚合物化學中，典型使用於交聯之多官能單體和寡聚物，包括在上文中所述及作為多元醇者。

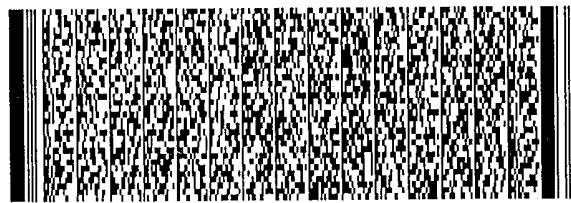
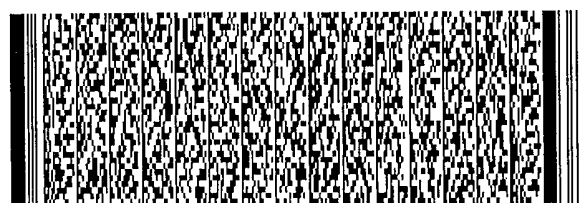


五、發明說明 (15)

可述及之個別較佳之交聯化合物是：乙二醇，二甘醇，三甘醇，四甘醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯及其混合物；丙二醇，雙丙甘醇，三丙甘醇，四丙甘醇之丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯及其混合物，甘油，雙甘油，三羥甲基丙烷，季戊四醇，蔗糖，花楸醇，丁二醇，戊二醇，己二醇，庚二醇，辛二醇，壬二醇，環戊二烯二醇，環辛二烯二醇之丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯及環氧乙烷或氧化丙烯與多元醇之加合物；雙酚A，雙酚F之環氧乙烷和氧化丙烯加合物及氫醌。

另外，經由含有環氧化物基團之單體，寡聚物和聚合物之交聯以就其本身而論所熟知之方式係屬可能。

如果需要將薄膜層交聯則此交聯可以就其本身而論所熟知之方式而完成，舉例而言，經由使用離子或離子化輻射或電子束照射，較佳使用20至2000 KV之加速電壓及自5至50 Mrad之輻射劑量，或使用UV或可見光，此處係加一種引發劑較為有利，例如苯偶醌二甲基縮酮或1,3,5-三甲基苯醌三苯膦氧化物其數量以欲被交聯在出發原料中之組份為基準，特別至多1重量%，該項交聯通常可在自0.5至15分鐘內，有利在一種惰性氣體（例如氫或氮）下，經由熱自由基聚合，較佳在大約60℃溫度下進行，可能且有利添加一種引發劑例如偶氮二異丁腈，通常其數量以欲被交聯在出發原料中之組份為基準，至多5重量%，較佳自0.05重量%至1重量%；經由電化學引發聚合或經由雜子聚合，例如酸催之陽離子聚合，可能之催化劑主要是酸，較佳是劉易



五、發明說明 (16)

士酸例如 BF_3 或特別是 LiBF_4 或 LiPF_6 。含有鋰離子之催化劑，舉例而言，此處之 LiBF_4 或 LiPF_6 可有利地留在分隔器中作為導電之鹽。

欲使用於本發明中之較佳聚胺基甲酸酯彈性體是由聚合之二醇，短鏈增長劑和二異氰酸酯所組成者，其中特佳之聚胺基甲酸酯彈性體具有下列組成：

聚合之二醇含量：以聚胺基甲酸酯為基準，97至30重量%，較佳係95至40重量%，更佳是90至45重量%；

聚合二醇的當量分子量係在120至6000之範圍內，較佳是200至3000而更佳是500至2000；

聚胺基甲酸酯合成期間 NCO/OH 比率係在0.95至1.05之範圍內，較佳是0.97至1.02，更佳是0.99至1.01。

亦較佳者是具有下列組成而由聚合之多元醇，短鏈增長劑，交聯劑和二異氰酸酯所組成者。

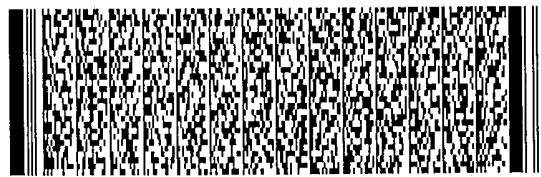
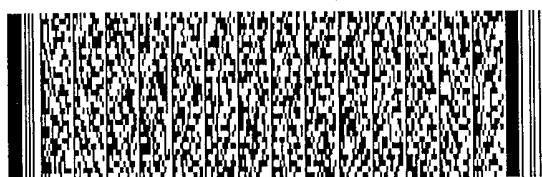
聚合之多元醇含量：以聚胺基甲酸酯為基準，97至30重量%，較佳95至40重量%，更佳自90至45重量%；

聚合之多元醇的當量分子量係在120至6000之範圍內，較佳是200至3000而更佳是500至2000；

聚胺基甲酸酯合成期間 NCO/OH 比率係在0.95至1.05之範圍內，較佳是0.97至1.02而更佳是0.99至1.01。

在本發明以內，所使用者是熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(TPU)較佳，其中基本上可使用相同組份(a)和(c)至(e)。

然而，為了獲得亦具有熱塑性特性之聚胺基甲酸酯彈性體，必須主要使用二官能之聚合多元醇，即：組份(b)之平



五、發明說明 (17)

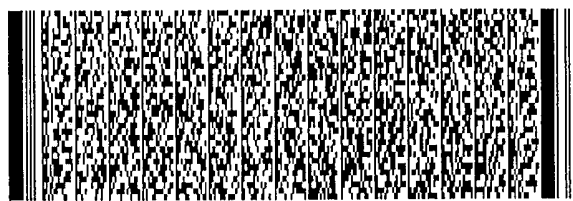
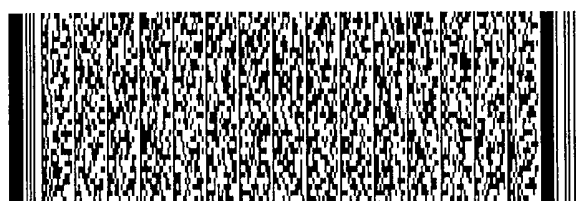
均官能度較佳位於1.8至2.6之範圍內，以1.9至2.2範圍為特佳。因此此等TPU's主要是線型，即：主要未經交聯，同時，如上文中關於聚胺基甲酸酯彈性體所概述，此並未排除在本發明的廣義觀點以內。

關於亦用於製備TPU's之聚合多元醇(b)，通常可使用與上文中關於聚合多元醇(b)所述之相同聚合多元醇和含有羥基之聚合物。

較佳，所使用者是以1,2-氧化丙烯和環氧乙烷為基礎之聚醚醇，其中超過50%，宜係60至100%的OH基團是原來之羥基基團及其中，至少一部份之環氧乙烷代表鏈端嵌段，及特別聚氧四亞甲基二醇(聚四氫呋喃)。主要之線型聚醚醇，如使用於TPU中者，通常顯示自120至8000之分子量，較佳自500至8000，更佳自500至6000，特別自500至3500而最佳自500至2000。可將它個別或以其2或多種之混合物形式而使用。

適當之聚酯醇可自通常所使用之具有2至12個碳原子(較佳自4至8個碳原子)之二羧酸與所熟知之多官能醇予以製備；二羧酸例如琥珀酸，戊二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，己二酸，鄰苯二酸，間苯二酸及/或對苯二酸而多官能醇例如乙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，1,10-癸二醇，2,2-二甲基-1,3-丙二醇，1,2-丙二醇，二甘醇及/或雙丙甘醇。

此外，可適當使用碳酸與適當二醇(尤其具有4至6個碳原子者)(例如1,4-丁二醇及/或1,6-己二醇的酯類， ω -羥



五、發明說明 (18)

基羧酸的縮合產物例如 ω -羥基己酸及較佳是內酯的聚合產物，例如視情況所取代之 ω -己內酯。

適當使用作為聚酯醇者可能是在伸烷基基團中具有2至6個碳原子之烷二醇-聚己二酸酯，例如乙(烷)二醇-聚己二酸酯，1,4-丁二醇-聚己二酸酯，乙(烷)二醇-1,4-丁二醇-聚己二酸酯，1,6-己二醇-新戊二醇聚己二酸酯，聚己內酯及特別1,6-己二醇，1,4-丁二醇-聚正二酸酯。

此等聚酯醇較佳顯示：自500至6000之分子量(重量平均分子量)，特佳自500至3500，甚至自500至2000更佳。

為了獲得TPU's通常所需要之硬度及其熔點，通常將組份(b)與(c)以1:0.8至1:10之(b):(c)莫耳比率而變更(較佳是1:1至1:6.4)，其中TPU的硬度和熔點係隨著較高數量之二醇而增加。

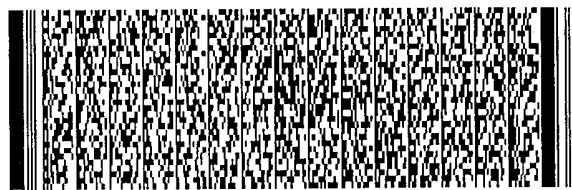
TPU's較佳係以下列(a)至(c)項為基礎而使用：

(a)4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)及/或六亞甲基二異氰酸酯，

(b)聚氧四亞甲基二醇，以1,2-氧丙烯和環氧乙烷為基礎之聚醚醇，及/或以在伸烷基基團中具有2至6個碳原子之烷二醇聚己二酸酯為基礎之聚酯醇，及

(c)1,2-乙二醇，1,4-丁二醇，乙二醇及/或1,6-己二醇，其中組份(a)的異氰酸酯基團對組份(b)和(c)總和之比率宜位於1:0.9至1:1.1之範圍內而(b)和(c)特別宜以1:1至1:6.4之(b):(c)莫耳比率而使用。

此外，根據本發明之膜亦可包含其他熱塑性聚合物例如



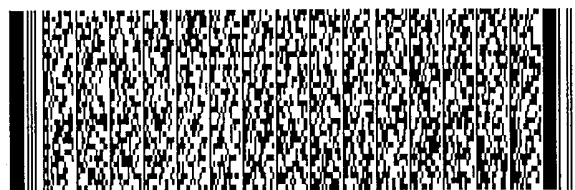
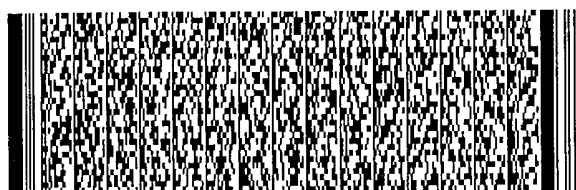
五、發明說明 (19)

聚環氧乙烷，以聚偏二氯乙烯為基礎之共聚物，聚丙烯腈和聚(甲基)丙烯酸酯例如甲基丙烯酸甲酯。當使用此等其他聚合物時，其比例是以重量計100份之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體為基準，在以重量計5至400份之範圍以內。

上文中所界定之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體可根據通常所熟知之方法而製造。

根據本發明之薄膜亦可含有一種塑化劑。

所使用之塑化劑可能是無質子溶劑以能使鋰離子溶劑化者較佳，舉例而言，碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸二丙酯，碳酸二異丙酯，碳酸二丁酯，碳酸乙二酯和碳酸丙二酯；低伸烷基氧化物例如二丁醚，二第三丁基醚，二戊醚，二己醚，二庚醚，二辛醚，二壬醚，二癸醚，二十二烷基醚，乙二醇二甲醚，乙二醇二乙醚，1-第三-丁氧基-2-甲氧基乙烷，1-第三-丁氧基-2-乙氧基乙烷，1,2-二甲氧基丙烷，2-甲氧基乙醚，2-乙氧基乙醚，二甘醇二丁醚，二亞甲基二醇第三丁基甲醚，三甘醇二甲醚，四甘醇二甲醚， γ -丁內酯和二甲基甲醯胺；式 C_nH_{2n+2} 之烴類(其中 $7 < n < 50$)；有機磷化合物，特別是磷酸鹽和磷酸鹽例如磷酸三甲酯，磷酸三乙酯，磷酸三丙酯，磷酸三丁酯，磷酸三異丁酯，磷酸三戊酯，磷酸三己酯，磷酸三辛酯，磷酸三(2-乙基己酯)，磷酸三癸酯，磷酸二乙基正丁酯，磷酸三(丁氧基乙酯)，磷酸三(2-甲氧基乙酯)，磷酸三(四氫呋喃酯)，磷酸三(1H, 1H, 5H-八氟戊酯)，磷酸三(1H, 1H-三氟乙酯)，磷酸三(2-二乙胺基)乙酯，乙基磷酸二乙



五、發明說明 (20)

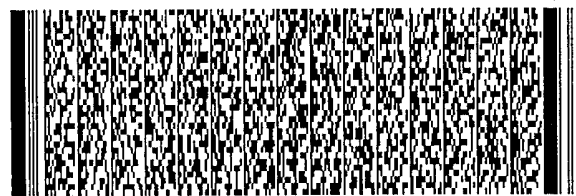
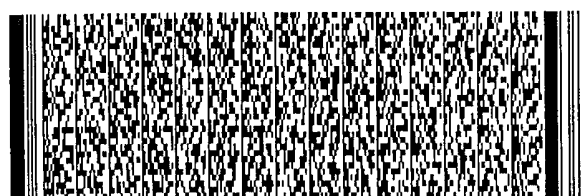
酯，丙基磷酸二丙酯，丁基磷酸二丁酯，己基磷酸二己酯，辛基磷酸二辛酯，二甲基磷羧基乙酸乙酯，二乙基磷羧基乙酸甲酯，磷羧基乙酸乙酯，2-氧基丙基磷酸二甲酯，2-氧基丙基磷酸二乙酯，2-氧基丙基磷酸二丙酯，二乙氧基磷基甲酸乙酯，磷羧基乙酸三甲酯，磷羧基乙酸三乙酯，磷羧基乙酸三丙酯及磷羧基乙酸三丁酯；有機硫化物例如硫酸鹽，磺酸鹽，亞碲，碲和亞硫酸鹽，舉例而言，亞硫酸二甲酯，亞硫酸二乙酯，乙二醇亞硫酸鹽，二甲基碲，二乙基碲，二乙基丙基碲，二丁基碲，環丁碲，甲基環丁碲，二甲亞碲，二乙亞碲，二丙亞碲，二丁亞碲，環丁亞碲，甲烷磺酸乙酯，1,4-丁二醇雙(甲磺酸酯)，硫酸二乙酯，硫酸二丙酯，硫酸二丁酯，硫酸二己酯，硫酸二辛酯和 SO_2ClF ；及腈類例如丙烯腈。

分散劑，尤其具有界面活性劑結構者；

及此等之混合物。

薄膜中塑化劑的含量，以存在於其中之組份為基準(即：熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體連同固體之總和)是自0至200重量%，以自0至100重量%較佳而以自0至70重量%更佳。

可將根據本發明之組合物溶入和分散入無機但較佳為有機液體稀釋劑中，所產生之混合物意欲具有100至50,000 mPas之黏度較佳，然後施加此溶液或以就其本身而論所熟知之方式分散例如經由鑄造，噴射，傾倒，浸漬，旋轉塗覆，輥塗或印染-經由凸版印刷，凹紋印花，平版印刷或網版印刷至載體物料上。隨後處理可經由習用方法予以完



五、發明說明 (21)

成，舉例而言，經由移去稀釋劑及固化黏合劑。

適當有機稀釋劑是脂族醚，特別是四氫呋喃和二噁烷烴類，特別是烴類混合物例如汽油，甲苯和二甲苯，脂族酯類，特別是乙酸乙酯和乙酸丁酯和酮類，特別是丙酮，乙基，甲基甲酮，環己酮，二乙基甲醯胺，氯仿，1,1,2,2-四氯乙烷及二乙基乙醯胺，亦可採用此等稀釋劑之混合物。

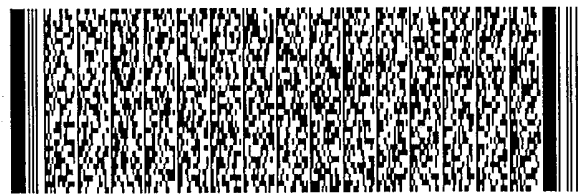
適當之載體物料是習慣上使用作為電極之那些物料，以金屬為較佳例如鋁和銅。亦可能使用臨時之載體，例如薄膜，特別是聚酯薄膜例如聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。可有利地提供此等膜以一片脫模層，以包含聚矽氧烷較佳。

自組合物出發而製備固體電解質和分隔器亦可經由熱塑方法來進行，舉例而言，經由射出成型，鑄造，壓縮模塑，捏和或擠壓連同將所述之根據本發明之混合物隨後壓延步驟或無此步驟。

在形成混合物之薄膜後，可將揮發性組份，例如溶劑或塑化劑移出。

如果欲將根據本發明之薄膜使用於電化電池中作為固體電解質或陰極，則應摻合入含有可離解之鋰陽離子化合物，一種所謂的導電鹽類及視情況添加另外添加劑例如，特別是有機溶劑，一種所謂的電解質（其較佳可選自上述之塑化劑）。

在自組合物製造薄膜期間，可將此等化合物部份或完全摻合，或在其製成後，摻合入該層中。



五、發明說明 (22)

可使用之導電鹽類是通常所熟知者，舉例而言記述於歐洲專利案EP-A 0 096 629中。

根據本發明所使用之導電鹽類較佳是 LiPF_6 ， LiBF_4 ， LiClO_4 ， LiAsF_6 ， LiCF_3SO_3 ， $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2$ ， $\text{LiC}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_2]_3$ ， $\text{Li}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_3$ ，在每一情況中 n 是自2至20， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ， LiAlCl_4 ， LiSiF_6 ， LiSbF_6 或兩種或多種此等化合物之混合物，以使用 LiBF_4 或 LiPF_6 較佳。

此等導電鹽類在每一情況中以形成各自層之材料為基準，自0.1至50重量%之數量而使用，較佳是0.1至20重量%，特別自1至10重量%。

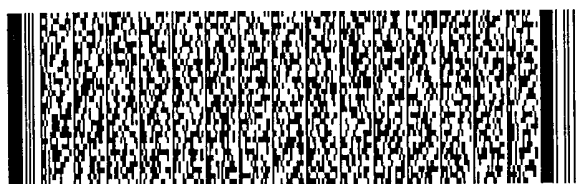
根據本發明之薄膜通常具有自3至500微米之厚度，以自5至500微米較佳，以自10至200微米更佳。

此外，本發明係關於一種複合材料其中包含至少一個第一層(其中包含傳導電子之電化活性化合物)及至少一個第二層(其中包含根據本發明之薄膜)，該薄膜不含傳導電子之電化活性化合物。

該複合材料(亦以薄膜形式較佳)通常具有自15至1500微米之總厚度，特別自50至500微米。

第一層較佳是呈薄膜形式之習用陰極而因此可包含通常使用作為陰極之傳導電子之電化活性化合物，以鋰化合物較佳。特別所述及者是：

LiCoO_2 ， LiNiO_2 ， Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1$)， $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$)， Li_xMoO_2 ($(0 < x \leq 2)$)， Li_xMoO_3 ($(0 < x \leq 1)$)， Li_xMoO_2



五、發明說明 (23)

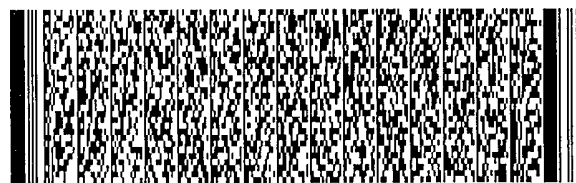
($0 < x \leq 2$) , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$) , $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2.5$) ,
 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 3.5$) , Li_xVO_2 ($0 < x \leq 1$) , Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$) ,
 Li_xWO_3 ($0 < x \leq 1$) , Li_xTiO_2 ($0 < x \leq 1$) , $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$) ,
 Li_xRuO_2 ($0 < x \leq 1$) , $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 2$) , $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$) ,
 $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 3$) , $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_4$ ($0 < x \leq 3.8$) ,
 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$ ($0 < x \leq 1.8$) , $\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{S}_2$ ($0 < x \leq 1$) , Li_xFeS ($0 < x \leq 1$) ,
 Li_xFeS_2 ($0 < x \leq 1$) , Li_xNbS_2 ($0 < x \leq 2.4$) , Li_xMoS_2 ($0 < x \leq 3$) ,
 Li_xTiS_2 ($0 < x \leq 2$) , Li_xZrS_2 ($0 < x \leq 2$) ,
 Li_xNbSe_2 ($0 < x \leq 3$) , Li_xVSe_2 ($0 < x \leq 1$) , Li_xNiPS_2 ($0 < x \leq 1.5$) ,
 Li_xFePS_2 ($0 < x \leq 1.5$) 。

在本發明之另外具體實施例中，根據本發明之薄膜具有作為複合材料中第二層之功能，此複合材料包含較佳為薄膜形式之習用陽極作為至少一個第一層而因此包括傳導電子之電化活性化合物，如陽極中通常所使用者。

特別欲述及者是鋰，含鋰之合金，微米化之碳黑，天然和合成石墨，合成式石墨化碳粉和碳纖維，氧化物，例如鈦，鋅，錫，鉬，氧化鎢，碳酸鹽例如碳酸鈦，鉬和鋅。

交替使用作為陰極或陽極之至少一個第一層另外含有以薄膜的總重量為基準，至多20重量%導電之碳黑。

此外，本發明係關於可特別使用於電化電池中之複合材料，以薄膜之形式較佳，以具有15至1500微米總厚度之薄膜形式更佳，特別是具有50至500微米之總厚度者；此複合材料包含至少一個第一層(其中包含傳導電子之電化活性化合物)及不含傳導電子之電化活性化合物之至少一個



五、發明說明 (24)

第二層，後者層包含根據本發明之混合物。

此外，本發明中記述製備此種複合材料之方法，包括下列步驟：

(I) 如上文中所界定，製備至少一個第一層；

(II) 如上文中所界定，製備至少一個第二層；

及

(III) 隨後經由通常所使用之塗覆過程，將至少一個第一層和至少一個第二層聯合。

將至少一個第二層製備在臨時載體上較佳。根據本發明，可使用通常所使用之臨時載體例如聚合物的分隔膜或較佳是塗料紙例如矽化處理之聚酯膜。亦可將此第二層製備在永久載體上，例如放電電極，或沒有任何載體。

上文中所界定之各層的各自聯合和製備可經由適合塗覆或製備膜之無壓過程予以實現例如傾倒或刀塗以及經由在壓力下之過程例如擠壓。

在將各層聯合前或較佳在將各層聯合後，視情況在使各層與適當之放電電例如金屬薄膜接觸後，可將此複合材料填充以電解質和導電之鹽類且可能甚至在將複合材料置入電池外殼中後而進行，因此，經由使用根據本發明之混合物所獲得之各層的特定微孔結構(特別歸因於上文中所界定之固體存在於分隔器中及視情況存在於電極中)容許浸漬電解質和導電之鹽類及排代存在於孔隙中之空氣。以所使用之電解質為基準，該項填充可在範圍自0℃至大約100℃之溫度下予以實施。



五、發明說明 (25)

另外，本發明係關於電化電池其中包含如上文中各自所界定之薄膜或複合材料。

另外，本發明係關於使用如本文中所界定之膜在電化電池中作為分隔器。

如上文中所概述，本發明提供特別適合使用於電化電池中作為分隔器之薄膜，其具有下列所需要之特性：

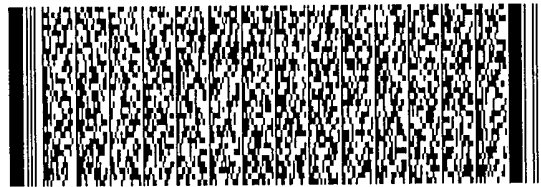
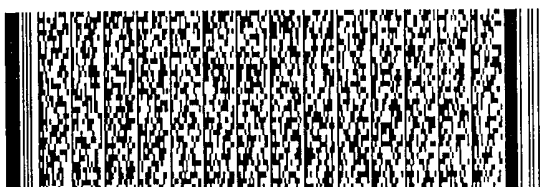
1. 鋰離子轉移通過根據本發明之薄膜相當良好；
2. 根據本發明之膜係熱穩定且在低於 200°C 下不顯示收縮；
3. 可將該膜彎曲約 180° 而不會對於膜造成任何損壞，關於稜式電池此點特別重要，即：長方型之電池其中，可將此等薄膜特別適合使用作為分隔器；
4. 如所提供之薄膜亦具有彈性性質而因此能保持與陽極及/或陰極之良好接觸；
5. 將該膜熱層含在陰極或陽極表面上，此方式保證：此等表面與根據本發明之薄膜間所需要之良好接觸；
6. 甚至在浸沒電解質後，根據本發明之膜的機械強度極佳；
7. 製造該薄膜被視為極為經濟有效；
8. 根據本發明之薄膜具有電解質溶液之良好可濕性。

下列，本發明將關於下列實例予以詳細解釋。

實例：

製造鑄膜之一般程序

將具有3微米平均粒子大小之20克，矽灰石(Tremin



五、發明說明 (26)

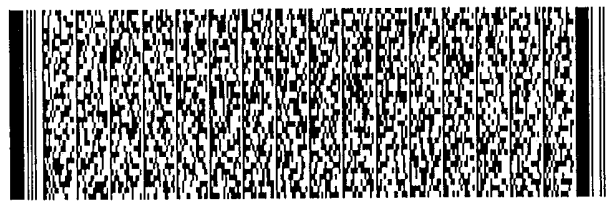
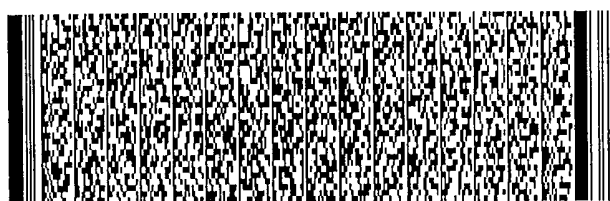
283-600 MST, Quarzwerke French)(將它已用矽烷偶合劑予以表面處理且其含水懸浮液具有8.5之pH值)經由高速攪拌器分散入100克之THF(四氫呋喃)中。將9.0克之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(Elastollan 680-50, Takeda Badische胺基甲酸酯有限公司造:聚酯型, JIS(日本工業標準)A 硬度80A)加至此混合物中及在55°C下於攪拌下溶解。

然後使用具有390微米之塗覆間隙之刮刀將該混合物施加至在50°C下, 經矽酮處理之PET膜上, 於15分鐘內移出稀釋劑, 將所獲得之膜在110°C下於真空烘箱中乾燥歷1小時。

電池試驗

(a) 電池之組合

使用平面電池(由Hohsen公司所造之HS電池)(正電極和負電極; 16毫米直徑, 及分隔器: 20毫米直徑)。將負電極(將石墨塗覆在銅膜上)放置在HS電池之底部中及將分隔器放置在此負電極上而蓋覆整個負表面面積, 及為了固定彼等, 將特氟隆(Teflon)間隔器(引導)放置在此等上。然後將正電極(將 LiCoO_2 塗覆在鋁層上)置入特氟隆間隔器的一個孔中及將一個推板置入特氟隆引導的孔中, 隨後餵供電解質溶液(1升, EC/MEC溶劑中之2莫耳 LiPF_6 (EC/MEC=4/6; EC是碳酸乙二酯; MEC是碳酸甲基乙酯)。在將隔離桿和一支彈簧定位在上凸緣上後, 將此電池放置在真空室中, 為了移除電池中之其餘氣體予以真空處理兩次。在定位封閉



五、發明說明 (27)

蓋後，所製造電池的充電/放電容量及循環能力經由使用 TOYO 系統之電池試驗機予以試驗。整個操作係在氫大氣中，在乾燥箱(MBRAUN's MB 200MOD)中而完成。

(b) 充電/放電試驗及循環試驗

使用 Toscat-3100 系統(TOYO 系統有限公司造)用於充電/放電試驗和循環試驗。

首先將電池預充電直至 3.8 V 歷 50 分鐘。使用恒定電流和恒定電壓方法(CC/CV 方法)用以充電 5 mA 電流(2.5 mA/cm²)。將它充電直至電池之電壓達到 4.1 伏特並連續充電保持此電壓。總充電時間是 3 小時。

使用恒電流放電方法來放電。終點是 2.75 V。放電試驗經由改變電流密度而完成(放電電流各自是 1 mA, 2.5 mA, 5 mA 和 10 mA 兩次)，然後 12 次循環試驗經由 5 mA 放電電流而完成。

機械試驗

(a) 製備標本

試樣(尺寸:15*200 毫米)自鑄膜上切下。薄膜之厚度經由自動計數指示針(Mitsutoyo 公司造, ID-C112C 型)予以量計。

(b) 拉伸試驗

使用 Stograph E-L (Toyoseiki) 作為拉伸試驗機，使用 30 毫米/分鐘之十字頭速率。測量在斷裂時之抗張強度及在斷裂時之伸長。

在經由電解質之溼狀態的情況下，將一小滴的電解質溶



五、發明說明 (28)

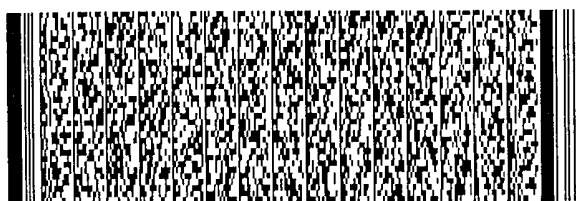
液(LiClO_4 +1 毫升/升溶劑(碳酸二乙酯和二乙基碳鹽混合物($\text{EC}/\text{DEC}=4/6$ 莫耳比率)放置在試樣之中央並保持歷30分鐘，測量抗拉強度。

溫度穩定性

將50*80 毫米鑄膜保持在具有一定溫度之烘箱中歷1小時，然後在冷卻後，測量尺寸及計算收縮程度(熱收縮率($\%$)= $\frac{\text{熱處理前之長度}-\text{熱處理後之長度}}{\text{熱處理前之長度}} \times 100$)。

根據下列實例之薄膜原則上各自根據"製造鑄膜之程序"而製造及如上文中所概述，試驗其性能。

正確組成和以下述實例1至11中所進行之測量的結果自表1中可見。



五、發明說明 (29)

表 1: 實例之概述

鑄造組成(克)	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10	實例 11
THF	100	100	100	100	100	100	100	30 86	100	100	
DMF(二甲基甲醯胺)									18.4		
碳酸仲丙酯								32.5	32.5	32.5	
矽灰石(Tremmin 283-600MST)	20	10	37.1	50	32.5 0.63		20	0.63	0.63	0.63	
Aerosil R974											
研磨之碳酸鈣(Whitton P-30/ Shiraishi Kogyo)											
Al ₂ O ₃ (Wako Pure Chemical)						20					
Elastollan 680-50	9	9	9	9	4.5	9	9	9.6			
Elastollan 690-50											
Elastollan 1180-10									8.82		
Elastollan S80A-50										9	
Kynar 2801					4.5						
鑄膜性質											
厚度(微米)	20	18	40	30	38	21	23	23	23	30	
破裂時之抗拉強度(N/mm2)	6.1	7	3.3	3.1	3.9	5.2	3	3.1	2.8	3.7	
破裂時之伸長(%)	214	>200	27	27	8.7	65	170	5.1	15	35	
電池試驗結果											
第 2 循環時之充電容量(mAh)	5.91	5.89	5.94	5.8	5.95	5.87	6	5.92	5.78	5.86	5.92
第 1 循環時之放電容量(mAh)	5.81	5.63	5.84	5.76	5.88	5.76	5.9	5.84	5.69	5.77	5.84
第 5 循環時之放電容量(mAh)	5.75	5.43	5.89	5.64	5.76	5.63	5.73	5.81	5.6	5.23	5.49
第 20 循環時之放電容量(mAh)	5.54	5.17	5.67	5.46	5.52	5.43	5.31	5.68	5.45	5.45	5.04
第 10 循環時之放電容量(mAh)	5.1		4.8	5.2	5.16						
在 100 次循環後放電容量(mAh)	5.4		5.2		5.18						



五、發明說明 (30)

實例1

此實例原則上係根據如上文中所概述之"製造鑄膜之程序"而製造，其中使用Tremen 283作為填料及使用 Elastollan 680-50作為熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。

測量所獲得之薄膜的溫度穩定性並與以聚烯烴(Celgard 2300 (Hoechst Cellanese公司)為基準之習見分隔器比較。結果示於下表2中。

表2

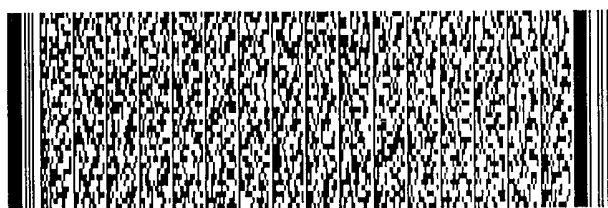
	90°C	110°C	120°C	150°C	170	190	200°C
Celgard(聚烯烴分隔器)#2300	5.0%	16.8%	27.5%	39%	熔化	熔化	熔化
實例1之膜	無	無	無	無	無	無	無

測量所獲得之膜(在經由電解質之溼態時)的機械強度並顯示於表3中。

表3

	破裂時之拉力	破裂時之伸長
實例1之膜	0.78 N	40 mm

測量所獲得之根據實例1和2的薄膜之空氣阻力並與聚烯烴分隔器(Celgard # 2300)比較。空氣阻力(Gurley)根據 ISO 5636/5: 1996 空氣滲透(中等範圍)的紙和板測定-第五部份: Gurley 方法而測量。結果示於表4中。



五、發明說明 (31)

表 4

	空氣阻力(seo/100 ml air)
來自實例 1 之膜	>>42000
Celgard #2300	490

實例 2-4

此等實例係依照實例 1 而進行，然而經由改變 Tremin 之含量，如自表 1 中顯然可見。

實例 5

在此實例中，使用 1:1 重量比之聚偏氟乙烯共聚物(來自 Atochem 公司之 Kynar 2801)與實例 1 中所使用之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體間之混合物及 Aerosil R 874 (Degussa 公司: 具有 0.012 微米平均直徑之經疎水性表面處理之 SiO_2) 作為出發原料而根據本文中所揭示之製備方法來製造薄膜。

實例 6

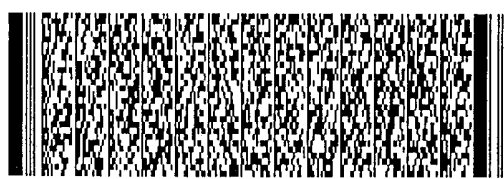
實例 6 係依照實例 1，經由使用 Al_2O_3 (Wako 純化學劑; 平均直徑: 1.0 微米) 作為填料代替 Tremin 283 而製造。

實例 7

實例 7 亦係依照實例 1，經由使用 Whiton P-30 (Shiraishi Kogyo; 研磨之碳酸鈣，平均直徑: 4.3 微米) 作為填料代替 Tremin 283 而製造。

實例 8

在實例 8 中，使用一種不同之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體 Elastollan 690-50，(與如實例 1 中所使用之



五、發明說明 (32)

Elastollan 680 相比較，它顯示90的較高前而A硬度)。另外，改變溶劑組成如自表1中可見。除去此等差別外，此實例亦係依照實例1而製造。

實例9

此實例亦係依照實例1，經由使用聚醚型的熱塑性聚胺基甲酸酯(其中包含聚丁二醇作為軟鏈段且商業上以Elastollan 1180A 10商業名稱可供應)而製造。

實例10

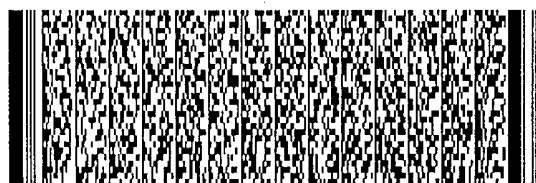
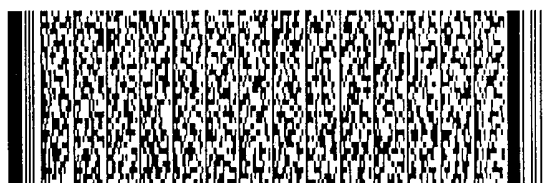
此實例亦係依照實例1經由使用聚酯型的熱塑性聚胺基甲酸酯(如商業上以Elastollan S 80 A-50商業名稱可供應)而製造。

實例11

經由使用IBICO層壓機(IL-12 HR/IBICO有限公司)，在160℃下，將實例1之薄膜熱層含在負電極上及如上文中先前所述進行電池試驗。負電極之製造如下：

將400毫克之MCMB(大阪氣體)，35克之Kynar[®] 2801(Elf Atochem)，35.6克之碳酸乙二酯和35.6克之碳酸二甲酯加至460克之THF中。將此混合物研磨歷數天，然後施加至先前用黏附塗料所塗覆之銅膜上。在乾燥後，使用此薄膜作為此實例之陽極膜。

關於上述各實例中所使用之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之組成，參閱下文之表5，此表詳列本文中所使用之聚胺基甲酸酯彈性體之組成。



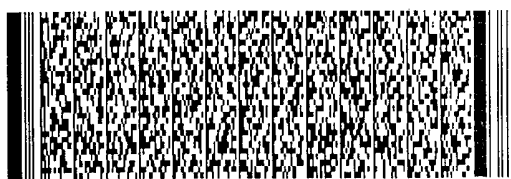
五、發明說明 (33)

表5

本專利申請案中所使用之TPU(聚胺基甲酸酯彈性體)

等級名稱	供應商	軟鏈段(聚二醇)	鏈增長劑	二異氰酸酯	硬度(Shore A)
Elastollan 680-50	胺基甲酸酯工業公司	聚己二酸丁二酯	1,4 丁二醇	二苯基甲烷二異氰酸酯	80-82
Elastollan 690-50	胺基甲酸酯工業公司	聚己二酸丁二酯	1,4 丁二醇	二苯基甲烷二異氰酸酯	90-92
Elastollan S80A50	Elastogran 公司	聚己二酸(伸乙基/伸丁基)酯	1,4 丁二醇	二苯基甲烷二異氰酸酯	80-82
Elastollan 1180A10	Elastogran 公司	聚丁二醇	1,4 丁二醇	二苯基甲烷二異氰酸酯	80-82

在實例1, 3與5之情況中, 實施長循環試驗。為了該目的, 在通常充電/放電試驗和循環試驗後, 進行100次循環(充電和放電電流: 5 mA)試驗。在此等試驗中, 根據此等實例之膜的充電和放電特性維持在令人滿意之範圍顯示: 根據本發明之薄膜的優良性能。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：適用於電化電池之薄膜)

本發明係關於包含一種組合物之薄膜，此組合物包括
(a) 1至99重量%的至少一種聚胺基甲酸酯彈性體，其包含
至少一個硬鏈段和至少一個軟鏈段，及
(b) 99至1重量%的固體，
其中將該固體摻合入至少一種聚胺基甲酸酯彈性體中。

英文發明摘要 (發明之名稱：MEMBRANE SUITABLE FOR ELECTROCHEMICAL CELLS)

A membrane comprising a composition including
(a) 1 to 99 wt-% of at least one polyurethane
elastomer comprising at least one hard segment and
at least one soft segment, and
(b) 99 to 1 wt-% of a solid,
wherein said solid is incorporated in said at
least one polyurethane elastomer.



六、申請專利範圍

1. 一種包含下列組合物之薄膜，該組合物包括

(a) 1至99重量%的至少一種聚胺基甲酸酯彈性體，其中包含至少一個硬鏈段和至少一個軟鏈段，及

(b) 99至1重量%的固體，

其中將該固體摻合入至少一種聚胺基甲酸酯彈性體中。

2. 如申請專利範圍第1項之薄膜，其中至少一個聚胺基甲酸酯彈性體是熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。

3. 如申請專利範圍第1項之薄膜，其中該固體具有0.005至30微米之基本粒子大小。

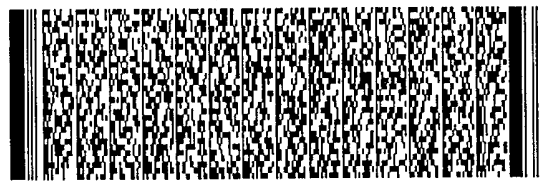
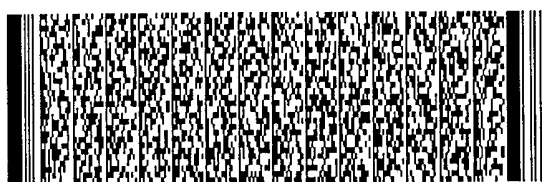
4. 如申請專利範圍第1項之薄膜，其中該聚胺基甲酸酯彈性體具有至少一種下列特性：

(a) 超過100℃熔點之硬鏈段，及

(b) 軟鏈段包含醚鍵，酯鍵或碳酸酯鍵或其兩種或多種之聯合體。

5. 如申請專利範圍第1項之薄膜，其中該固體是一種無機鹼性化合物，其係由下列各化合物中選出：氧化物，混合之氧化物，矽酸鹽，硫酸鹽，碳酸鹽，磷酸鹽，氮化物，醯胺，醯亞胺，和周期表中第I，II，III，或IV主族或IV副族的元素之碳化物；由下列各化合物中選出之一種聚合物，聚乙烯，聚丙烯，聚苯乙烯，聚(四氟乙烯)，聚(偏氟乙烯)，聚醯胺，聚醯亞胺；包含此聚合物之固體分散體，其兩種或多種之混合物。

6. 一種複合材料，包含至少一種第一層其中包含傳導電子之電化活性化合物，及至少一種第二層其中包含申請專



六、申請專利範圍

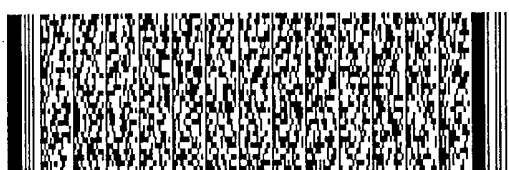
利範圍第1至5項中任一項之薄膜，且不含傳導電子之電化活性化合物。

7. 如申請專利範圍第6項之複合材料，其中該至少一種第一層包含通常用作陰極之傳導電子之電化活性化合物。

8. 如申請專利範圍第6項之複合材料，其中該至少一種第一層包含傳導電子之電化活性化合物，其通常用作陽極者。

9. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之薄膜，其係用於電化電池中作為分隔器。

10. 如申請專利範圍第6至8項中任一項之複合材料，其係用於電化電池中。



六、申請專利範圍

1. 一種包含下列組合物之薄膜，該組合物包括

(a) 1至99重量%的至少一種聚胺基甲酸酯彈性體，其中包含至少一個硬鏈段和至少一個軟鏈段，及

(b) 99至1重量%的固體，

其中將該固體摻合入至少一種聚胺基甲酸酯彈性體中。

2. 如申請專利範圍第1項之薄膜，其中至少一個聚胺基甲酸酯彈性體是熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。

3. 如申請專利範圍第1項之薄膜，其中該固體具有0.005至30微米之基本粒子大小。

4. 如申請專利範圍第1項之薄膜，其中該聚胺基甲酸酯彈性體具有至少一種下列特性：

(a) 超過100℃熔點之硬鏈段，及

(b) 軟鏈段包含醚鍵，酯鍵或碳酸酯鍵或其兩種或多種之聯合體。

5. 如申請專利範圍第1項之薄膜，其中該固體是一種無機鹼性化合物，其係由下列各化合物中選出：氧化物，混合之氧化物，矽酸鹽，硫酸鹽，碳酸鹽，磷酸鹽，氮化物，醯胺，醯亞胺，和周期表中第I，II，III，或IV主族或IV副族的元素之碳化物；由下列各化合物中選出之一種聚合物，聚乙烯，聚丙烯，聚苯乙烯，聚(四氟乙烯)，聚(偏氟乙烯)，聚醯胺，聚醯亞胺；包含此聚合物之固體分散體，其兩種或多種之混合物。

6. 一種複合材料，包含至少一種第一層其中包含傳導電子之電化活性化合物，及至少一種第二層其中包含申請專

