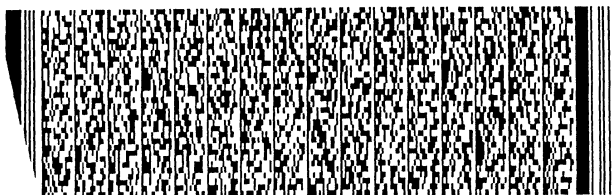


# 公告本

|               |              |
|---------------|--------------|
| 申請日期: 89.3.2  | 案號: 89105874 |
| 類別: HOIM 4/62 |              |

(以上各欄由本局填註)

| 發明專利說明書 |                    | 488108                                                           |
|---------|--------------------|------------------------------------------------------------------|
| 一、發明名稱  | 中文                 | 適合於電化電池中作區隔物之複合物                                                 |
|         | 英文                 | COMPOSITES SUITABLE AS SEPARATORS IN ELECTROCHEMICAL CELLS       |
| 二、發明人   | 姓名<br>(中文)         | 1. 史帝芬 包爾<br>2. 柏恩德 布朗斯特<br>3. 海莫特 蒙瓦德                           |
|         | 姓名<br>(英文)         | 1. STEPHAN BAUER<br>2. BERND BRONSTERT<br>3. HELMUT MOHWALD      |
|         | 國籍                 | 1. 德國 2. 德國 3. 德國                                                |
|         | 住、居所               | 1. 德國歐斯特卡佩恩市海利奇-威特街40號<br>2. 德國歐特斯泰德市札德街35號<br>3. 德國安威勒市馬克瓦德街16號 |
| 三、申請人   | 姓名<br>(名稱)<br>(中文) | 1. 德商巴地斯顏料化工廠                                                    |
|         | 姓名<br>(名稱)<br>(英文) | 1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT                                       |
|         | 國籍                 | 1. 德國                                                            |
|         | 住、居所<br>(事務所)      | 1. 德國來恩河勞域沙芬市                                                    |
|         | 代表人<br>姓名<br>(中文)  | 1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克                                           |
|         | 代表人<br>姓名<br>(英文)  | 1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK                              |



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

1999/04/09 19916109.7

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)

本發明係關於複合物，其特別適合作為區隔物供電化電池，較佳為可再充電電池，特別是鋰電池及鋰離子電池用，關於此等區隔物，電化電池本身，亦關於一種製造此等複合物之方法。

電化電池，特別是可再充電者為已知，例如，述於Ullmann的工業化學百科全書，5版，vol. A3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1985, 343-397頁。

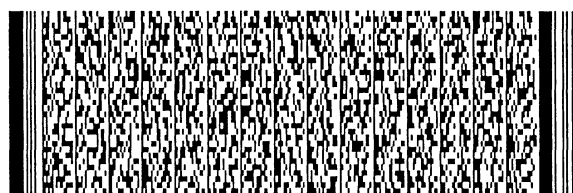
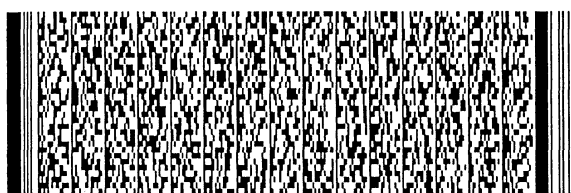
由於高比能量儲存密度，鋰電池及鋰離子電池在此等電池中佔有特殊地位，尤其是作為第二電池。

如上述"Ullmann"，之發明摘要所述，該電池含有錳、鈷、鈺或鎳之鋰氧化化合物氧化物。其可以化學計算最簡單情況說明為 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ， $\text{LiCoO}_2$ ， $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 或 $\text{LiNiO}_2$ 。

此等化合氧化物可逆向與物質如石墨反應，可將鋰離子加入其晶格中，鋰離子自晶格除去，而金屬離子如錳，鈷或鎳離子在其中被氧化。在電化電池中，此反應可被用以儲存電能量，利用電解質，形成化合氧化物之鋰離子可藉電解質移入陽極物質中(充電)，自含鋰化合氧化物，即陰極物質區隔接受鋰離子之化合物，即陽極物質。

適於可逆儲存鋰離子之化合物通常利用粘合劑固定於收集器電極。

在電池充電時，電子流過外電壓源及鋰陽離子經電解質朝向陽極物質。當使用電池時，鋰陽離子流過電解質，而電子自陽極物質經電荷流至陽極物質。



## 五、發明說明 (2)

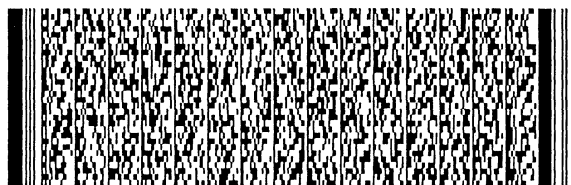
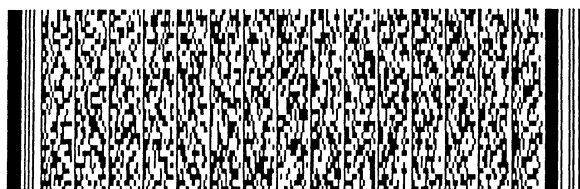
為了避免電化電池內之短路，一電絕緣但可滲透至鋰陽離子之層定位於二電極之間。此稱為固態電解質或傳統區隔物。

已知固態電解質及區隔物由載體物質所組成，可以離解的化合物加入載體物質中，該化合物含有鋰陽離子並用以增加鋰離子導電性，亦含有一般其他添加劑如溶劑。微孔性薄膜被提出作為區隔物有一段時間。例如，GB 2 027 637 說明一種微孔性薄膜，其包含一基質，具有40至90體積%聚烯烴及10至60體積%無機填料及其他組份，如本文所定義。所述基質基於薄膜之體積具有30至95體積%孔隙，且為鉛蓄電池用之區隔物。

EP-B 0 715 364 說明一種具有關閉特性之電池區隔物。所述電池區隔物具有第一微孔性膜，其具關閉功能並由選自聚乙烯，主要含聚乙烯之混合物及聚乙烯之共聚物所組成之群之物質所製成。區隔物亦具有第二微孔性膜，其具強化功能並由選自聚丙烯，主要含聚丙烯之混合物及聚丙烯之共聚物所組成之群之物質所製成。根據說明，此區隔物具有較習知技藝更佳機械強度及轉送能量。

EP-A 0 718 901 說明具關閉特性之三層式電池區隔物。此區隔物含有第一與第三微孔性聚丙烯膜，其又包含微孔性聚乙烯膜，其中第一與第三膜具有較第二膜更大抗穿孔性及更高熔點。

EP-A-0 708 791 說明一種膜形式之複合聚合物電解質，其具有塗佈至由孔性聚四氟乙烯膜製成之基質材料之傳導



## 五、發明說明 (3)

離子的聚合物凝膠。

DE-A 19 859 826.3 說明一種適合作為電化電池中區隔物之複合物，並包含一傳統成層之區隔物及至少一其他層，其中其包含一固體及聚合粘合劑，一聚合物或共聚物，其沿鏈具有終端及／或側端反應性基，當曝露至熱及／或紫外線照射時，其可交聯反應。

鑒於此習知技藝，本發明之目的為提供一種區隔物，其同樣具有關閉功能，在高溫( $>150^{\circ}\text{C}$ )下更具有形穩性及進一步改良機械強度，而且具有優異傳導離子特性或為DE-A 19850826.3之複合物之替代系統。

項發明此目的利用一複合物可達成，複合物包含至少一個第一層，其包含組合物，包含

(a) 1至99重量%具有主要粒子大小為5 nm至100  $\mu\text{m}$ 之固體(I)或由至少二個固體製成之混合物，

(b) 99至1重量%聚合粘合劑(II)，可藉聚合下列獲得

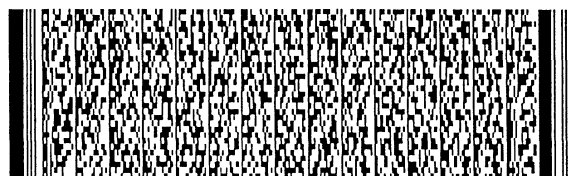
b1) 基於粘合劑(II)，5至100重量%縮合產物III，由以下製成

$\alpha$ ) 至少一個化合物IV，其可與羧酸或磺酸或衍生物或與其中二個或以上之混合物反應，及

$\beta$ ) 每莫耳化合物IV至少一莫耳羧酸或磺酸V，其具有至少一個可游離基聚合之官能基，或其衍生物或其中二個或以上之混合物

及

b2) 基於粘合劑(II)，0至95重量%另一具有平均分子



## 五、發明說明 (4)

量(數目平均值)為至少5000，在主或側鏈中具有聚醚部份之化合物VII，

其中至少一層塗佈至至少一含有至少一個傳統區隔物之第二層。

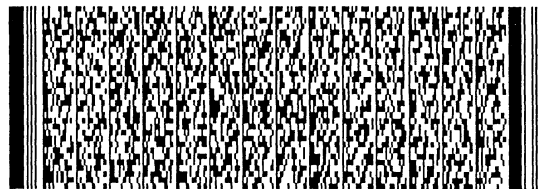
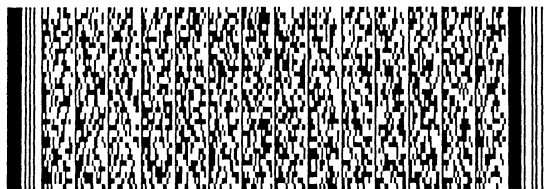
本發明亦關於上述類型之複合物，其中聚合粘合劑(IIA)可藉聚合下列獲得

b1) 基於粘合劑(IIA) 5至75重量%化合物VI，其不同於羧酸或磺酸V，且不同於其任何衍生物並可游離基聚合，或其二種或以上之混合物及

b2) 基於粘合劑(IIA) 25至95重量%另一化合物VII，其具有平均分子量(數目平均值)為至少5000，在主或側鏈具有聚醚部份。

以下詳述呈現於至少一個第一層中之組合物及其製備方法。

固體I較佳為選自無機固體所組成之群，較佳為鹼性無機固體，選自氧化物、混合氧化物、碳酸鹽、矽酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、醯胺、亞胺、氮化物及第四過渡族，或週期表之第一、第二、第三或第四主要族之元素之碳化物所組成之群；一聚合物，選自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯及聚亞乙烯氟；聚醯胺、聚亞胺所組成之群；包含此類聚合物之固體分散液；玻璃粉、毫微玻璃粒子如Monosper® (Merck)、微玻璃粒子如Spheriglas® (Potters-Ballotini)毫微晶鬚及其二種或以上之混合



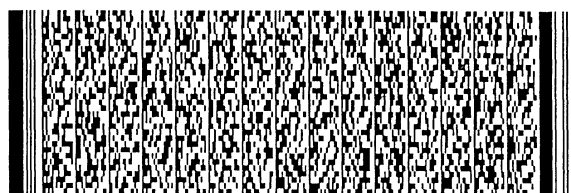
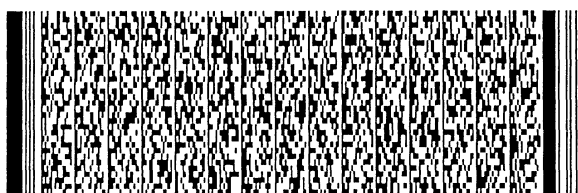
## 五、發明說明 (5)

物，其中所得組合物可被用作固態介電質及／或區隔物。

"固體III"一詞包括任何化合物，其在標準溫度及壓力條件下為固體，且其在電池特別是鋰離子電池充電時一般條件下操作電池時不會接收或釋放電子。

在此層中主要用作固體III之化合物為無機固體，較佳為鹼性無機固體，選自氧化物、混合氧化物、矽酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽、氮化物、醯胺、亞胺、及週期表第一、第二、第三或第四主要族或第四過渡族之元素之碳化物所組成之群；一聚合物，選自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯及聚亞乙烯氟；聚醯胺及聚亞胺所組成之群；包含此類聚合物之固態分散液，及其二種或以上之混合物。

特別舉例可述及：氧化物，如二氧化矽、氧化鋁、氧化鎂或二氧化鈦，例如元素矽、鈣、鋁、鎂、鈦之化合氧化物；矽酸鹽，如梯形矽酸鹽，肌-、葉-及頂矽酸鹽，如滑石、葉碲石、白雲母、金雲母、閃石、島狀矽酸鹽、輝石、偉矽酸鹽、沸石、長石、矽灰石，特別是疏水化的矽灰石、雲母、葉矽酸鹽；硫酸鹽，如鹼金屬硫酸鹽及鹼土金屬硫酸鹽；碳酸鹽，如鹼金屬碳酸鹽及鹼土金屬碳酸鹽，如碳酸鈣、鎂或鋇或碳酸鋰、鉀或鈉；磷酸鹽，如磷灰石；醯胺類；亞胺類；氮化物類；碳化物類；聚合物，如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯及聚亞乙烯氟、聚醯胺、聚亞胺或其他熱塑塑料、熱固物或微粒凝膠、交聯聚合物粒子，如Agfaperl<sup>®</sup>，固態分散液，特別：



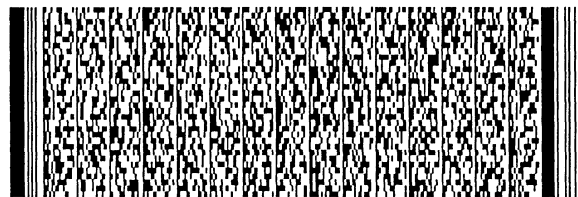
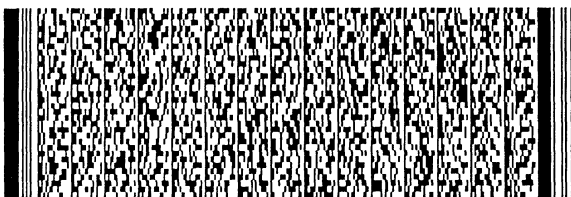
## 五、發明說明(6)

是含有上述聚合物者，以及二種或以上上述固體之混合物。根據本發明可使用之固體I亦包含無機傳導鋰離子之固體，較佳為鹼性無機傳導鋰離子之固體。

可述及者為：硼酸鋰，如 $\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_3$ ， $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{LiBO}_2$ ，其中x數可為0至20；鋁酸鋰，如 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ， $\text{LiAlO}_2$ ；矽酸鋁鋰，如含鋰沸石、長石、長石取代物、葉-及肌矽酸鹽，及特別是 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (鋰輝石)、 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ (匹特列，Petullite)、 $\text{LiAlSiO}_4$ (鋰霞石)、雲如，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，特別是纖維、片或立方形式者，及特別是具有通式 $\text{Li}_{2/z}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 者，其中z為化合價，x為1.8至約12，y為0至約8；碳化鋰，如 $\text{Li}_2\text{C}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{C}$ ； $\text{Li}_3\text{N}$ ；氧化鋰及化合氧化鋰，如 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{NH}$ ； $\text{LiNH}_2$ ；磷酸鋰，如 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiPO}_3$ 、 $\text{LiAlFPO}_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{OH})\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ ； $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ；以梯形矽酸鹽形式之矽酸鋰，肌-，葉-及頂矽酸鹽，如 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 及 $\text{Li}_6\text{Si}_2$ ；硫酸鋰，如 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiHSO}_4$ 、 $\text{LiKSO}_4$ ；以及Li化合物，述及化合物Ib，其中當其被用作固體I時，排除電導黑之存在；以及二種或以上上述傳導鋰離子之固體之混合物。

較佳固體I為疏水化的固體I，更佳為上述類型之疏水化的化合物。

鹼性固體特別適合。為了本發明之目的起見，鹼性固體





## 五、發明說明 (7)

為其與本身具有pH不超過7之液態含水稀釋劑之混合物具有較此稀釋劑更高pH者。

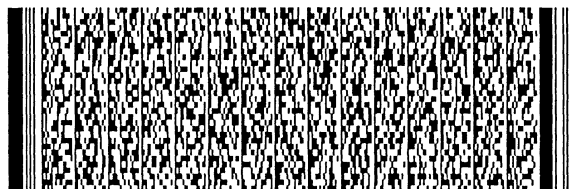
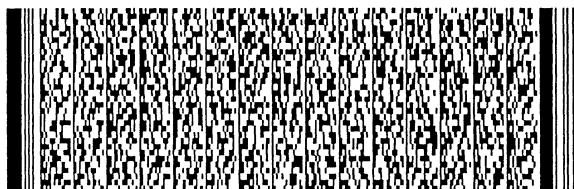
固體最好於用作電解質之液體內應實質上極不溶解，且於電池介質內亦應電池惰性。

適當固體I為具有主要粒子大小為5 nm至20  $\mu\text{m}$ ，較佳為0.01至10  $\mu\text{m}$ ，特佳為0.1至5  $\mu\text{m}$ ，所得粒子大小由電子顯微術測定。顏料之熔點較佳在電化電池之一般操作溫度以上，120  $^{\circ}\text{C}$  以上，特別是150  $^{\circ}\text{C}$  以上之熔點經證實特別有利。

顏料之外形可對稱，即，具有高：寬：長之尺寸比（長寬比）為約1，且應成形為球形或丸粒形，約為圓形，或應為任何所欲多角形，如立方體、四角形、六角形、八角形或雙錐體，或可被扭曲或非對稱，即，具有高：寬：長之尺寸比（長寬比）不等於1，例如，針狀、非對稱四角形、非對稱雙錐體、非對稱六角形或八角形、薄片形或板形或纖維形。若固體為非對稱粒子時，以上對主要粒子大小所得之上限意指在各情況中之最小軸線。

根據本發明所用之組合物包含1至99重量%，較佳為15至90重量%，更佳為25至85重量%，特佳為50至80重量%固體I，及1至99重量%，較佳為10至85重量%，更佳為15至75重量%，特佳為20至50重量%聚合粘合劑II或IIA。

可用作化合物IV之化合物，其可與羧酸或磺酸V反應或與衍生物或與其二種或以上之混合物反應，原則上為任何可配合此標準之化合物。



## 五、發明說明 (8)

化合物IV較佳為選自單及多元醇，其主鏈僅具碳原子；單及多元醇，其主鏈，除了至少二個碳原子以外，具有至少一個原子選自氧、磷及氮所組成之群；含矽之化合物；具有至少一個第一胺基之胺；具有至少一個第二胺基之胺；胺醇；單及多元硫醇；具有至少一個硫醇基及至少一個羥基之化合物；及其二種或以上之混合物所組成之群。

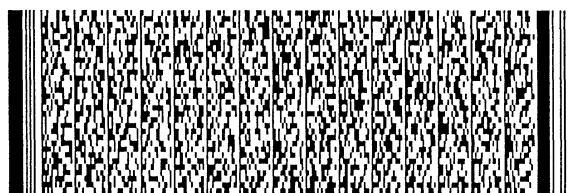
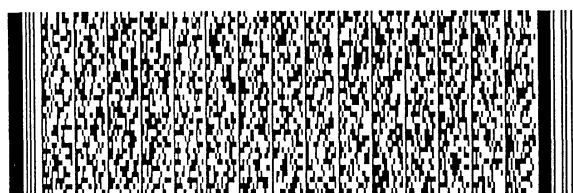
其中，優先選擇為化合物IV，其具有二個或以上官能基，可與羧酸或磺酸反應。

當使用具有胺基官能基之化合物IV時，較佳為使用具有第二胺基者，使在縮合／交聯後，無游離NH基呈現於粘合劑II內或僅小量此等基。

所述較佳化合物之細節為：

單或多元醇，其主鏈僅具碳原子且其具有1至20個醇OH基，較佳為2至20個，特佳為2至10個該基，特別是二、三及四元醇，較佳為具有2至20個碳原子，例如，乙二醇、1,2-及1,3-丙二醇、1,2-及1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,4-丁炔二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,2-十二烷基二醇、甘油、三羥甲基丙烷、表氯醇及糖醇、氫醌、酚醛清漆及雙酚A，但由上述定義可知，亦可使用一元醇，如甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、第二丁醇或第三丁醇；亦可使用聚羥基烯烴，較佳為具有二個終端羥基者，例如， $\alpha$ ， $\omega$ -二羥基丁二烯；

聚酯多醇為習知，例如，獲自Ullmann的Encyclopädie der technischen Chemie, 4版，Vol.19, 62-65頁，且例



## 五、發明說明 (9)

如，二元醇與多價，較佳為二價聚羧酸反應而得；

單或多元醇，其主鏈除了至少二個碳原子以外，亦包含至少一個氧原子，較佳為聚醚醇，如環氧乙烯、如氧化異丁烯、氧化丙烯、氧化乙烯、1,2-環氧丁烷、1,2-環氧戊烷、1,2-環氧己烷、四氫呋喃及氧化苯乙烯之聚合產物；亦可使用端基改質之聚醚醇，如用 $\text{NH}_2$ 端基改質之聚醚醇；此等醇較佳具有分子量(數目平均值)為100至5000，更佳為200至1000，特佳為300至800；此類化合物本身為已知，且為市售，例如，商品名稱Pluriol®或Pluronic®(BASF Aktiengesellschaft)；

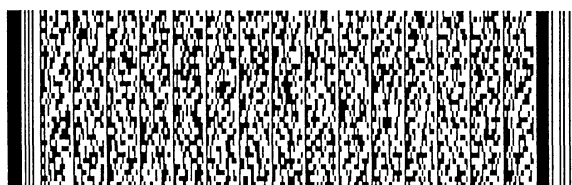
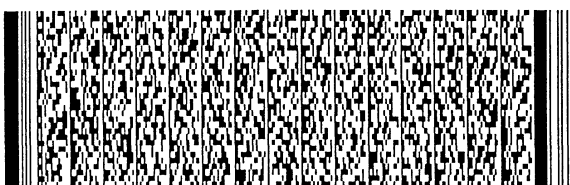
以上定義之醇，其中若干或所有碳原子由矽取代；特別可使用聚矽氧烷或氧化伸烷-矽氧烷共聚物或聚醚醇與聚矽氧烷之混合物，例如，述於EP-B 581 296及EP-A 525 728；上述其亦應用於此等醇之分子量；

如上定義之時，特別是聚醚醇，其中若干或所有氧原子由硫原子所取代；上述其亦應用於此等醇之分子量；

單或多元硫，其主鏈除了至少二個碳原子以外，亦包含至少一個磷原子或至少一個氮原子，如二乙醇胺及三乙醇胺；

內酯類，其係自式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ 之化合物衍生，其中 $z$ 為1至20之數，例如， $\epsilon$ -己內酯、 $\beta$ -丙內酯、 $\gamma$ -丁內酯或甲基- $\epsilon$ -己內酯；

含矽之化合物，例如，二或三氯矽烷、苯基三氯矽烷、二苯基二氯矽烷或二甲基乙烯氯矽烷；矽烷醇類，如三甲



## 五、發明說明 (10)

基矽烷醇；

具有至少一個第一及／或第二胺基之胺，如丁胺、2-乙基己胺、乙二胺、六亞甲二胺、二乙三胺、四乙五胺、五乙六胺、苯胺或仲苯二胺；

聚醚二胺類，如，4,7-二噁癸烷-1,10-二胺或4,11-二噁癸烷-1,14-二胺；

單或多元硫醇類，如脂族硫醇，如，甲烷硫醇、乙烷硫醇、環己烷硫醇或十二烷硫醇；芳香族硫醇，如硫代苯酚、4-氯硫代苯酚或2-硫醇苯胺；

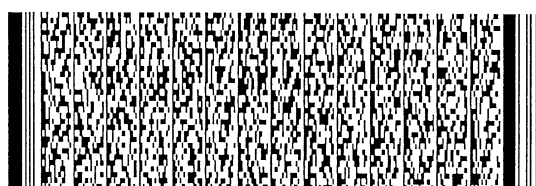
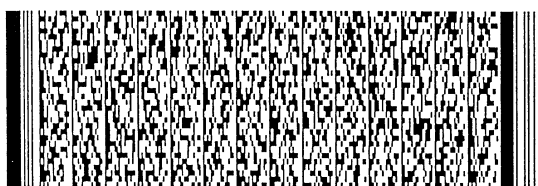
具有至少一個硫醇基及至少一個羥基之化合物，例如，4-羥基硫代苯酚，或以上定義之多元醇之單硫衍生物；

胺醇類，如乙醇胺、正甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-丁基乙醇胺、2-胺基-1-丙醇、2-胺基-1-苯酚乙醇、具有超過二個脂族系鍵合之羥基之單或聚胺聚醇類，例如，三個(羥甲基)甲胺、還原葡糖胺或N,N'-雙(2-羥乙基)乙二胺。

亦可使用二種或以上上述定義之化合物IV之混合物。

根據本發明，上述化合物IV係與羧酸或磺酸V縮合，其具有至少一個官能基可游離基聚合，或與其衍生物或其二種或以上之混合物縮合。可在化合物IV內縮合之至少一個，較佳為所有游離基係與化合物V縮合。

為了本發明之目的起見，羧酸或磺酸V原則上可為任何羧酸或磺酸，其具有至少一個可游離基聚合之官能基，或其衍生物。所用"衍生物"一詞包括化合物，其自酸功能改



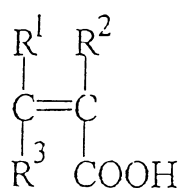
## 五、發明說明 (11)

質之羧酸或磺酸衍生，如酯類、酸性鹵化物或酐，及化合物，其自在其碳架構上改質之羧酸或磺酸衍生，如，鹵代羧酸或鹵代磺酸。

可述及之特殊化合物V為：

$\alpha$ ， $\beta$ -不飽和羧酸及 $\beta$ ， $\gamma$ -不飽和羧酸。

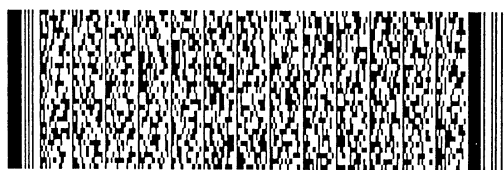
特別適合之 $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和羧酸為下式者



其中 $\text{R}^1$ ， $\text{R}^2$ 及 $\text{R}^3$ 氫或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基，其中優先選擇為丙烯酸及甲基丙烯酸；亦可成功使用肉桂酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、依康酸或對乙烯苯甲酸，或其衍生物，如酐類，如順丁烯二酸或依康酸酐；

鹵化物類，特別是氯化物，如丙烯醯基或甲基丙烯醯氯；

酯類，例如，在烷基中具有高達20個碳原子之(甲基)丙烯酸(環)烷酯，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、己基、2-乙基己基、硬脂酸基、月桂基、環己基、苄基、三氟甲基、六氟丙基或四氟丙基(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、多元醇之聚(甲基)丙烯酸酯，如二(甲基)丙烯酸甘油酯、三羥甲基



## 五、發明說明 (12)

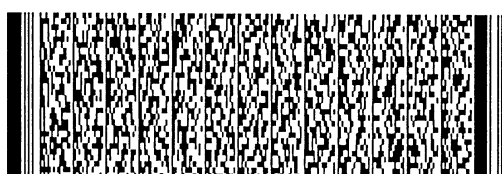
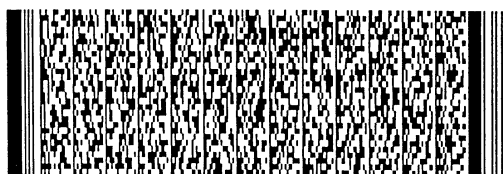
丙烷二(甲基)丙烯酸酯，如二(甲基)丙烯酸甘油酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯，表氯醇二或三(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇雙(單(2-丙烯氧基)乙基)碳酸酯，或醇類之聚(甲基)丙烯酸酯，其本身具有可游離基聚合之基，如(甲基)丙烯酸之酯及乙烯及／或烯丙醇；

其他脂族或芳香族羧酸之乙烯酯，例如，乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、棕櫚酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯、己二酸二乙烯酯、癸二酸二乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯或三氟乙酸乙烯酯；

其他脂族或芳香族羧酸之烯丙酯，例如，乙酸烯丙酯、丙酸烯丙酯、丁酸烯丙酯、己酸烯丙酯、辛酸烯丙酯、癸酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、棕櫚酸烯丙酯、巴豆酸烯丙酯、水楊酸烯丙酯、乳酸烯丙酯、草酸二烯丙酯、丙二酸二烯丙酯、琥珀酸二烯丙酯、戊二酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯、庚二酸二烯丙酯、肉桂酸二烯丙酯、順丁烯二酸二烯丙酯、酞酸二烯丙酯、異酞酸二烯丙酯、1,3,5-苯三羧酸三烯丙酯、三氟乙酸烯丙酯、過氯丁酸烯丙酯或過氯辛酸烯丙酯；

$\beta$ ,  $\gamma$ -不飽和羧酸或其衍生物，例如，乙烯乙酸、2-甲基乙烯乙酸、3-丁酸異丁酯、3-丁酸烯丙酯、2-羥基-3-丁酸烯丙酯或雙烯酮；

磺酸，例如，乙烯磺酸、烯丙或甲基烯丙磺酸或其鹵化物或酯，苯磺酸乙烯酯或4-乙烯苯磺醯胺。



## 五、發明說明 (13)

亦可使用二種或以上上述羧酸及／或磺酸之混合物。

對可用以製備粘合劑(IIA)之可游離基聚合之化合物VI，應述之各例為：

烯烴類，如乙烯、丙烯、丁烯、異丁烯、己烯及高級同系物及乙烯環己烷；

(甲基)丙烯腈；

鹵化烯烴化合物，如亞乙烯氟、亞乙烯氯、乙烯氟、乙烯氯、六氟丙烯、三氟丙烯、1,2-二氯乙烯、1,2-二氟乙烯及四氟乙烯；

乙烯醇、乙酸乙烯酯、N-乙烯吡咯烷酮、N-乙烯咪唑及乙烯甲醯胺；

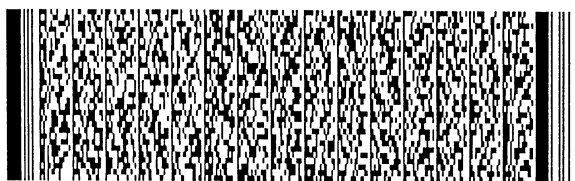
氮化磷氯化物，如二氯化磷氮化物、六氯(三磷胼)及其由烷氧基、苯氧基、胺基或氟烷氧基部份或完全取代之衍生物，即，可被聚合以得聚磷胼之化合物；

芳香族烯烴化合物，例如，苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯；

乙烯醚類，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、己基、辛基、癸基、十二烷基、2-乙基己基、環己基、苄基、三氟甲基、六氟丙基或四氟丙基乙烯醚。

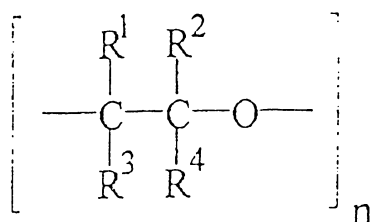
當然，其亦可使用上述化合物VI之混合物，在該情況製成共聚物。端視製備之性質而定，其含有任意分佈之單體或代表嵌段共聚物。

此等化合物VI，如同縮合產物III係以熟悉此技藝者慣用方式聚合，較佳藉游離基聚合，且其下述與化合物VII相關應用至所得分子量。



## 五、發明說明 (14)

可能化合物VII主要為化合物，具有平均分子量(數目平均值)為至少5000，較佳為5000至20,000,000，特佳為100,000至6,000,000並可溶劑化鋰陽離子並具粘合劑之功能。適當化合物VII之例為聚醚及共聚物，基於化合物VII之全部重量，其具有至少30重量%下面結構單元：



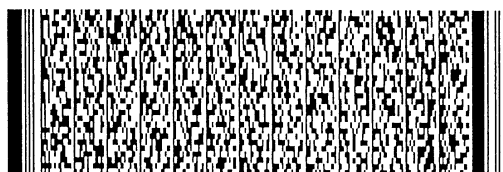
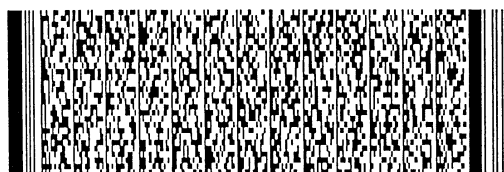
其中R<sup>1</sup>，R<sup>2</sup>，R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>為芳基或烷基，較佳為甲基或氫且為相同或不同並可包含雜原子如氧、氮、硫或矽。

此類化合物述於，例如M. B. Armand等人，固體中堅牢鐵之運送，Elsevier，紐約，1979，131-136頁或述於FR-A 7832976。

化合物VII可由此類化合物二種或以上之混合物所組成。

以上定義之聚合粘合劑II及IIA亦可呈泡沫形式，在該情況，固體I分散於其中。

化合物VII有利具有平均分子量(數目平均值)為5000至100,000,000，較佳為50,000至8,000,000。粘合劑II可藉反應基於粘合劑II 5至100重量%，較佳為30至70重量%至





## 五、發明說明 (15)

少一個縮合產物III與基於粘合劑II 0至95重量%，特別是30至70重量%化合物VII而得。粘合劑IIA之化合物VII有利具有平均分子量(數目平均值)為5000至100,000,000，較佳為50,000至8,000,000。粘合劑IIA可藉反應基於粘合劑IIA 5至75重量%，較佳為30至70重量%化合物VI與基於粘合劑IIA 25至95重量%，較佳為30至70重量%化合物VII而得。

為了製造根據本發明所用之一層，混合物可自固體I、縮合產物III，必要時，化合物VII製備，或混合物可自固體III、化合物VI及化合物VII與慣用添加劑，如塑化劑，較佳為含聚氧化乙烯或含聚氧化丙烯塑化劑。

其他可用之聚合物VIII可包含熱塑性及傳導離子之聚合物。特別可述及：

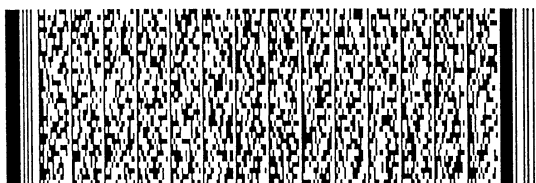
1) 聚碳酸酯，例如，聚碳酸乙烯酯、聚碳酸丙烯酯、聚碳酸丁二烯酯及聚碳酸亞乙烯酯。

2) 由下列製備之均聚物、嵌段聚合物及共聚物

a) 烯烴類，如乙烯、丙烯、丁烯、異丁烯、丙稀、己烯或高級同系物、丁二烯、環戊烯、環己烯、原冰片烯、乙烯環己烷、1,3-戊二烯、1,3-，1,4-及1,5-己二烯、異戊間二烯及乙烯原冰片烯；

b) 芳香族烴類，如苯乙烯及甲基苯乙烯；

c) 丙烯酸酯類或甲基丙烯酸酯類，如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、己基、辛基、癸基、十二烷基、2-乙基己基、環己基、苄基、三氟甲基、六氟丙基及



## 五、發明說明 (16)

四 氟 丙 基 丙 烯 酸 酯 及 ， 分 別 為 甲 基 丙 烯 酸 酯 ；

d) 丙 烯 腈 、 甲 基 丙 烯 腈 、 N- 甲 基 吡 咯 烷 酮 、 N- 乙 烯 咪 唑 及 乙 酸 乙 酯 ；

e) 乙 烯 醚 類 ， 如 甲 基 、 乙 基 、 丙 基 、 異 丙 基 、 丁 基 、 異 丁 基 、 己 基 、 辛 基 、 癸 基 、 十二 烷 基 、 2- 乙 基 己 基 、 環 己 基 、 苄 基 、 三 氟 甲 基 、 六 氟 丙 基 及 四 氟 丙 基 乙 烯 醚 ；

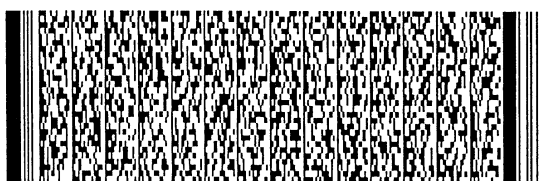
f) 含 鹵 之 烯 烴 化 合 物 之 聚 合 物 及 共 聚 物 ， 如 亞 乙 烯 氟 、 亞 乙 烯 氯 、 乙 烯 氟 、 乙 烯 氯 、 六 氟 丙 烯 、 三 氟 丙 烯 、 1, 2- 二 氯 乙 烯 、 1, 2- 二 氟 乙 烯 及 四 氟 乙 烯 ； 較 佳 為 乙 烯 氯 、 丙 烯 腈 或 亞 乙 烯 氟 之 聚 合 物 或 共 聚 物 ； 由 乙 烯 氯 與 亞 乙 烯 氯 、 乙 烯 氯 與 丙 烯 腈 、 亞 乙 烯 氟 與 六 氟 丙 烯 及 亞 乙 烯 氟 與 六 氟 丙 烯 製 成 之 共 聚 物 ； 由 亞 乙 烯 氟 與 六 氟 丙 烯 ， 以 及 由 乙 烯 氯 、 四 氟 乙 烯 及 三 氟 乙 烯 所 組 成 之 群 之 一 員 所 製 成 之 三 聚 物 ； 特 別 是 由 亞 乙 烯 氟 與 六 氟 丙 烯 製 成 之 共 聚 物 ； 進 一 步 優 先 選 擇 為 含 有 75 至 92 重 量 % 亞 乙 烯 氟 與 8 至 25 重 量 % 六 氟 丙 烯 之 共 聚 物 。

g) 碳 酸 2- 乙 烯 吡 啶 酯 、 4- 乙 烯 吡 啶 酯 及 伸 乙 烯 酯 。

在 製 備 上 述 聚 合 物 時 ， 必 要 及 / 或 適 宜 時 ， 可 使 用 調 整 劑 如 硫 醇 。

3) 聚 脲 烷 類 ， 可 獲 自 例 如 藉 反 應

a) 具 有 6 至 30 個 碳 原 子 之 有 機 二 異 氰 酸 酯 ， 例 如 ， 脂 族 非 環 狀 二 異 氰 酸 酯 ， 例 如 ， 1, 5- 二 異 氰 酸 六 亞 甲 酯 及 1, 6- 二 異 氰 酸 六 亞 甲 酯 ， 脂 族 環 狀 二 異 氰 酸 酯 ， 例 如 ， 1, 4- 二 異 氰 酸 環 己 烯 酯 、 二 異 氰 酸 二 環 己 甲 烷 及 二 異 氰 酸 異

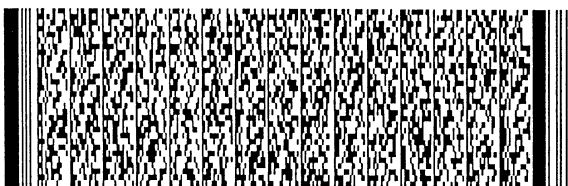


## 五、發明說明 (17)

佛爾酮，或芳香族二異氰酸酯，例如，2,4-二異氰酸甲苯酯，2,6-二異氰酸甲苯酯、間二異氰酸四甲基二甲苯酯、對二異氰酸四甲基二甲苯酯、1,5-二異氰酸四氫萘酯及4,4'-二異氰酸二伸苯甲烷酯，或此類化合物之混合物，與

b) 多元醇類，如聚酯醇，聚醚醇及二醇。

聚酯醇普遍有利為具有終端OH基之線式聚合物，較佳為具有二或三個，特佳為二個終端OH基者。聚酯醇之酸值為低於10，較佳為低於3。聚酯醇可以簡單方式藉酯化具有4至15個碳原子，較佳為4至6個碳原子之脂族或5芳香族二羧酸與二醇類，較佳為具有2至25個碳原子之二醇類，或藉聚合具有3至20個碳原子之內酯而製備。可用之二羧酸之例為戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷醇酸，較佳為己二酸及琥珀酸。適當芳香族二羧酸為對酞酸、異酞酸、酞酸或此等二羧酸與其他二羧酸如聯苯酸、癸二酸、琥珀酸及己二酸之混合物。二羧酸可單獨或作為混合物使用。為了製備聚酯醇，其可偶而取代二羧酸有利使用對應酸性衍生物，如羧酸酐或羧酸氯化物。適當二醇之例為二乙二醇、1,5-戊二醇、1,10-癸二醇及2,2,4-三甲基-1,5-戊二醇。優先選擇為使用1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-二羥甲基環己烷、1,4-二乙醇環己烷及2,2-雙(4-羥基伸苯)丙烷(雙酚A)之乙氧化或丙氧化產物。端視聚脲烷中所欲特性而定，多元醇可單

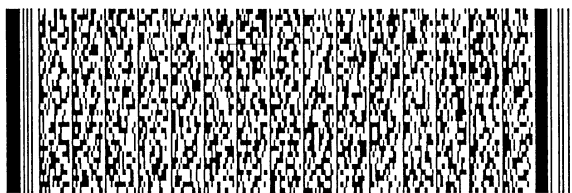
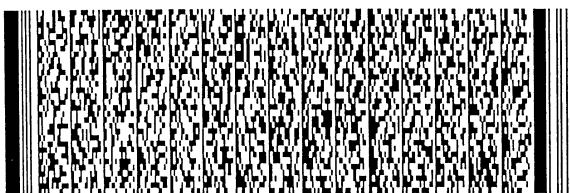


## 五、發明說明 (18)

獨或作為各種定量比之混合物使用。製備聚酯醇之適當內酯之例為  $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基- $\beta$ -丙內酯、 $\gamma$ -丁內酯及較佳為  $\varepsilon$ -己內酯。

聚醚醇主要為具有終端羥基並含醚鍵之線式物質。適當聚醚醇可容易藉聚合環狀醚，如四氫呋喃，或藉反應一個或以上在烯化其中具有2至4個碳原子之烯化氧與在烯化基中鍵合之含有二個活性氫原子之起始物分子而製備。烯化氧之例為氧化乙烯、1,2-氧化丙烯、表氯醇、1,2-氧化丁烯及2,3-氧化丁烯。烯化氧可單獨地連續替代或作為混合物使用。所有起始物分子之例為水、二醇類，乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇及1,6-己二醇、胺類如乙二胺、六亞甲二胺及4,4'-二胺基二苯甲烷，及胺基醇如乙醇胺。適當聚酯醇及聚醚醇及其製備方法，述於例如EP-B 416 386，及適當聚碳二醇，較佳為基於1,6-己二醇者，及其製備方法述於例如US-A 4 131 731。

基於醇之全部重量，最多30重量%具有2至20個碳原子，較佳為2至10個碳原子之脂族二醇可被有利使用，例如，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、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、1,4-二羥甲基環己烷、羥基特戊酸新戊二醇酯、二乙二醇、三乙二醇或甲基二乙醇胺，或具有8至30個碳原子之芳香族一脂族或芳香族一環脂族二醇，其中可能芳香族結構為雜環系統或較佳為異環狀環系統，



# 五、發明說明 (19)

如萘衍生物或特別是苯衍生物，如雙酚A，雙對稱乙氧化雙酚A、雙對稱丙氧化雙酚A、更高乙氧化或丙氧化雙酚A衍生物或雙酚F衍生物，或此類化合物之混合物。

基於醇之全部重量，最多5重量%具有3至15個碳原子，較佳為3至10個碳原子之脂族三醇可被有利使用，例如，三羥甲基丙烷或甘油，此類化合物與氧化乙烯及／或氧化丙烯之反應產物，或此類化合物之混合物。

多元醇可具有官能基，例如中性基，如矽氧烷基、鹼性基，如特別是第三胺基，或酸性基或其鹽，或容易地轉化成酸性基之基，其藉多元醇導入。可有利使用二醇成份，其具有此類之基，例如，N-甲基二乙醇胺、N,N-雙(羥乙基)胺甲基磷酸二乙酯或N,N-雙(羥乙基)-2-胺乙酸3-磺基丙酯，或二羧酸，其具有此類之基並可用於製備聚醚醇類，如5-磺基酞酸。

酸性基特別為磷酸、磷酸、硫酸、磺酸、羧或銨基。

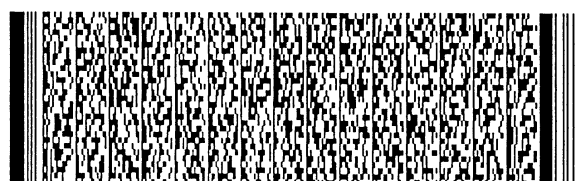
容易發展成酸性基之基之例為酯基或鹽，較佳為鹼金屬，如鋰、鈉或鉀。

4) 上述聚醚醇本身，須謹慎獲得分子量為10,000至2,000,000，較佳為50,000至1,000,000。

5) 聚胺、聚矽氧烷及聚磷腈，特別是述於以上聚合物IIb2者。

6) 聚醚醇，如述於上述聚合物IIb1，作為化合物(c)，或述於聚脲烷。

當然，亦可使用上述聚合物VIII之混合物。根據本發明



## 五、發明說明 (20)

所用之共聚物VIII可視製備之方式包含單體之無規分佈或可為嵌段共聚物。

聚合物VIII係以熟悉此技藝者習知方式聚合，較佳為游離基聚合。聚合物VIII可以高分子量或寡聚形成或作為其混合使用。

聚合物VIII於聚合粘合劑II對IIA之比例通常為0至99重量%，較佳為20至80重量%，更佳為40至70重量%。

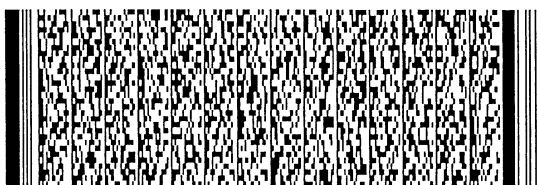
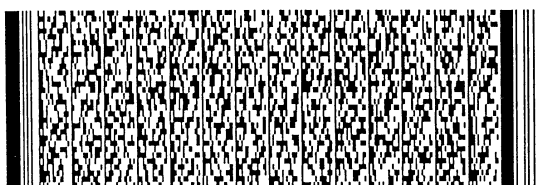
本發明較佳提供具有第一層之複合物，第一層含有下面組合物：

第一層如以上所定義，其中聚合物VIII係選自乙烯氣、丙烯腈、亞乙烯氣之聚合物或共聚物；乙烯氣與亞乙烯氣、乙烯氣與丙烯腈、亞乙烯氣與六氟丙烯，或亞乙烯氣與六氟丙烯之共聚物；亞乙烯氣與六氟丙烯以及乙烯氣、四氟乙烯及三氟乙烯所組成之群之一員的三聚物所組成之群，較佳為亞乙烯氣與六氟丙烯之共聚物。

根據本發明所用之組合物更可包含塑化劑IX。但塑化劑不需被使用。

塑化劑IX之比例，若使用時，基於組合物，為0.1至100重量%，較佳為0.5至50重量%，特別為1至20重量%。

塑化劑IX之例為述於DE-A 19 819 752者，較佳為碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸伸乙脂、1,2-碳酸伸丙酯、1,3-碳酸伸丙酯、有機磷化合物，特別是磷酸酯及磷酸酯，例如，磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、三個(2-乙基己基)磷酸酯、聚氧化伸烷



## 五、發明說明 (21)

醚及聚氧化伸烷酯，例如，二甘醇二甲醚化合物、三甘醇三甲醚化合物及四甘醇四甲醚化合物，聚合塑化劑，例如，熱塑性聚脲烷或聚醯胺以及其混合物。

根據本發明所用之組合物可被分散或溶解於無機或有機，較佳為有機液態稀釋劑中，其中根據本發明之混合物應具有粘度為較佳為100至50,000 mPas，然後以本身已知方式塗敷至基材，例如，噴塗、鑄製、浸漬、自轉塗佈、輥塗、凸版印刷、凹版印刷或平版印刷或絲網印刷。進一步加工通常例如可藉除去稀釋劑及固化混合物而進行。

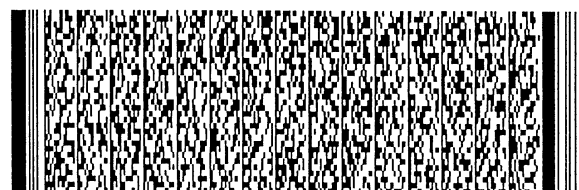
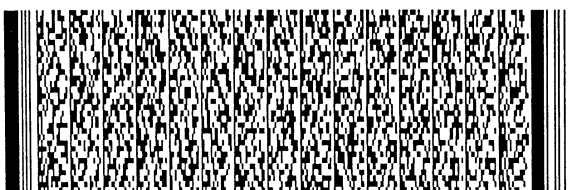
適當有機稀釋劑為脂族醚，特別是四氫呋喃及二噁烷、烴類、特別是烴混合物，如石油酒精溶液，甲苯或二甲苯，脂族酯類，特別是乙酸乙酯及乙酸丁酯，及酮類，特別是丙酮、丁酮及環己烷以及DMF與NMP。亦可使用此類稀釋劑之組合。

可能基材為通常用於電極，較佳為金屬如鋁或銅之物質。亦可使用暫時基材，如薄膜，特別是聚酯薄膜，如聚對酞酸乙二酯薄膜。此類薄膜可有利具有較佳由聚矽氧烷製成之脫模層。

區隔物亦可例如藉注模、熔鑄、壓縮、捏揉或擠製法以熱塑方式製成，如有必要，根據本發明所用之組合物可在後續步驟壓延。

在薄膜自根據本發明所用之組合物形成後，可除去揮發性成份如溶劑或塑化劑。

根據本發明所用之組合物可用本身已知方式交聯，例



## 五、發明說明 (22)

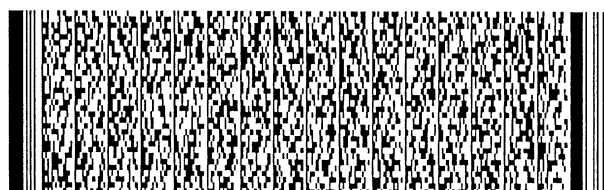
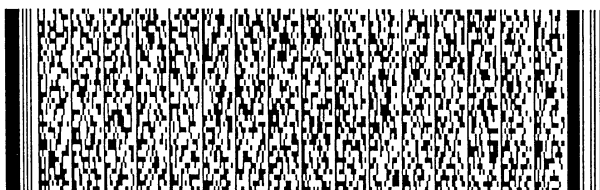
如，用離子或離子化照射，或較佳用加速電壓為20至2000 kV及照射劑量為5至50 Mrad之電子束，或用紫外線或可見光照射，以一般方式有利地加入引發劑如苺基二甲基縮酮或氧化1,3,5-三甲基苯醌三苯膦，其量為基於聚合粘合劑II/IIA特別不超過1重量%，及通常在0.5至15分鐘內交聯；經游離基聚合較佳在60℃以上熱交聯，可有利地加入引發劑，例如，偶氮雙異丁腈，其量為基於聚合粘合劑II/IIA通常不超過5重量%，較佳為0.05至1重量%；藉電化引起之聚合，或藉離子聚合，例如，酸催化之陽離子聚合，其中可能觸媒主要為酸，較佳為劉易士酸如 $\text{BF}_3$ ，或特別是 $\text{LiBF}_4$ 或 $\text{LiPF}_6$ 。含鋰離子之觸媒如 $\text{LiBF}_4$ 或 $\text{LiPF}_6$ 可有利地留於固態電解質或區隔物內作為傳導鹽。

上述交聯作用較佳在惰性氣體下發生。照射時間可根據本發明控制，使完全交聯作用發生或僅短暫紫外線預照射以僅提供局部交聯作用。

如開始所述，根據本發明模製物之至少一個第二層包含傳統區隔物。根據本發明，任何傳統區隔物皆可用於此處。

特別關於此點，說明如下：

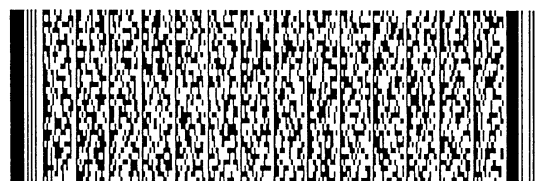
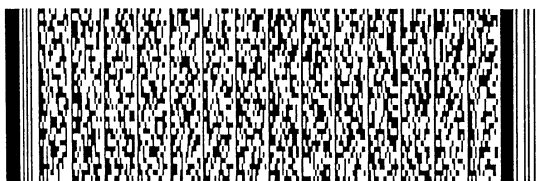
— 基於微孔性的聚烯烴薄膜之區隔物，隨著市售，例如，商品名稱Celgard®及Hipore®並述於EP-A 0 718 901及EP-B 0 715 364，其全部內容均併入本案供參考；聚乙烯薄膜及聚丙烯薄膜以及含有聚乙烯、聚丙烯與其他聚合物之混合物之薄膜同樣可使用；





## 五、發明說明 (23)

- 微孔性聚四氟乙烯(PTFE)薄膜，獲自(Goretex 公司)例如，述於EP-A 0 798 791，其亦併入本案供參考；
- 織物、纖維及不織布，皆可使用纖維聚合物物質如聚烯烴、聚醯胺或聚酯纖維製成；
- 商品名稱為Nafion<sup>®</sup>之薄膜；
- 基於亞乙烯二氟及六氟丙烯之共聚物之薄膜，例如，述於US 5 540 741及US 5 478 668；
- 均聚物、嵌段聚合物及共聚物，其在各情況下含有填料並可藉擠製獲得，由下列製備
  - (a) 烯烴類，如乙烯、丙烯、丁烯、異丁烯、丙烯、己烯或高級同系物、丁二烯、環戊烯、環己烯、原冰片烯或乙烯環己烷；
  - (b) 芳香族烴類，如苯乙烯及甲基苯乙烯；
  - (c) 丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯類，如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、己基、辛基、癸基、十二烷基、2-乙基己基、環己基、苄基、三氟甲基、六氟丙基或四氟丙基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯；
  - (d) 丙烯腈、甲基丙烯腈、N-甲基吡咯烷酮、N-乙烯咪唑或乙酸乙烯酯；
  - (e) 乙烯醚類，如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、己基、辛基、癸基、十二烷基、2-乙基己基、環己基、苄基、三氟甲基、六氟丙基或四氟丙基乙烯醚；
  - (f) 含鹵之烯烴化合物，如乙烯氯、乙烯氟、亞乙烯氯、亞乙烯氟、六氟丙烯、三氟丙烯、1,2-二氯乙烯、1,



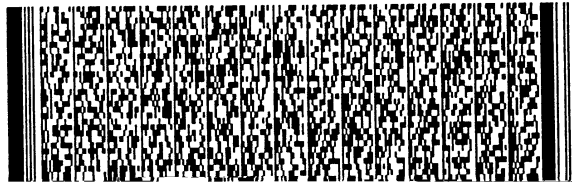
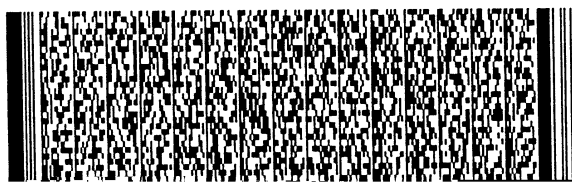
## 五、發明說明(24)

2-二氟乙烯或四氟乙烯，

其中根據本發明之固體(I)在此等聚合物中用作填料；  
此類擠製物薄膜之組合物及製造詳述於DE-A  
19 713 072.0。

為了製造新穎複合物，至少一個第一層與至少一個第二層一起，根據本發明，任何已知方法可用以使此類層一起。例如，第一層可在大氣壓力下，例如，藉第一層原料之鑄製或刮刀(doctoring)之方法，或在超大氣壓力下，例如藉擠製、層合，特別是熱層合、壓延或壓縮之方法施加至第二層。所得複合物可藉電化或熱照射固化或交聯。此外，至少一個第一層之原料首先可被局部或完全熱固化或交聯，然後，如上所述，在大氣壓力或超大氣壓力下與根據本發明所用之第二層形成一起。若預製薄膜，即，至少一個薄膜形式之第一層及薄膜形式之傳統區隔物形成一起時，此較佳藉層合通常在約50至約160℃，較佳為約70至約120℃下發生，其中在各情況下，所用精確溫度特別視所用之各個傳統區隔物而定。例如，若使用聚丙烯薄膜時，溫度會略高於使用聚乙烯薄膜時之溫度。若複合物由層合製成時，第一層之組合物亦會呈局部或完全交聯形式，而必要時，層合後所得之複合物會被再交聯或直接使用不必後交聯。

若新穎複合物被用作電化電池中之區隔物時，複合物與傳統陽極及陰極組合。另外，可加入含有鋰陽離子，已知為傳導鹽與必要時其他添加劑特別如有機溶劑，有時稱為



## 五、發明說明 (25)

電解質之可以離解的化合物。在製造新穎複合物時或在其已被製成後導入時，可摻和一些或所有上述物質。

可用之傳導鹽為已知且例如述於EP-A 0 096 629中。根據本發明使用之較佳傳導鹽為 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ ， $\text{LiAsF}_6$ ， $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ， $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2$ ， $\text{LiC}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_2]_3$ ， $\text{Li}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_2$ ，其中 $n$ 在各情況下為2至20， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ， $\text{LiAlCl}_4$ ， $\text{LiSiF}_6$ ， $\text{LiSbF}_6$ ， $(\text{RSO}_2)_n\text{XLi}(n\text{X}=_1\text{O}, _1\text{S}, _2\text{N}, _2\text{P}, _3\text{C}, _3\text{Si}; \text{R}=\text{C}_m\text{F}_{2m+1})$ ，其中 $m=0$ 至10或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烴類)，亞胺鋰鹽、甲基化鋰鹽，或其二種或以上之混合物，以使用 $\text{LiPF}_6$ 作為傳導鹽特佳。

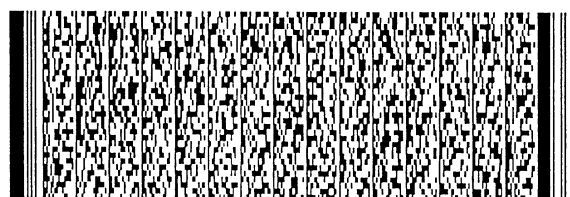
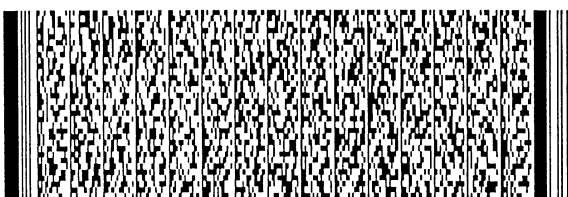
可用有機電解質溶劑為上述化合物標示為"塑化劑"，較佳使用者為傳統有機電解質，較佳為酯類，如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯或磷酸二乙酯，或此類化合物之混合物。

新穎複合物之厚度有利為5至500  $\mu\text{m}$ ，較佳為10至500  $\mu\text{m}$ ，更佳為10至200  $\mu\text{m}$ ，特佳為15至100  $\mu\text{m}$ 。

複合物可與陽極及陰極組合以得電化電池，其再成為固態複合物件。此複合物件有利地具有總厚度為30至2000  $\mu\text{m}$ ，特別是總厚度為50至1000  $\mu\text{m}$ 。

本發明亦提供一種製造此類複合物並包括下面步驟之方法：

- (A) 製造上述定義之至少一個第一層；
- (B) 製造上述定義之至少一個第二層；及
- (C) 藉傳統成層法組合至少一個第一層與至少一個第二



## 五、發明說明 (26)

層。

至少一個第一層較佳在暫時基材上製成。根據本發明，可使用傳統暫時基材，例如，由聚合物或由較佳為塗佈紙製成之釋放薄膜，例如，矽酮化聚酯薄膜。然而，此第一層亦可在永遠基材上製成，例如，收集器電極，或甚至完全不用基材。

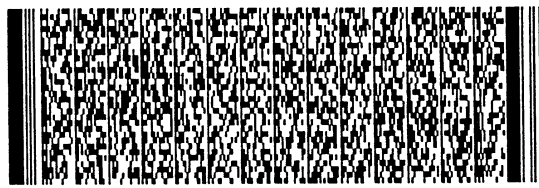
上述定義之層之形成一起及製造係藉提供層或製造薄膜之大氣壓力法，如鑄製或刮刀法，或藉超大氣壓力下之方法，如擠製、層合，特別是熱層合、壓延或壓縮法進行。所有複合物必要時可藉電化或熱照射而固化或交聯。

亦可使用上述方法以使新穎複合物與傳統電極形成一起，以製備複合物件，其具有組件（釋放薄膜／區隔物／電極）。

亦可藉複合物之雙側塗佈提供具有組件為陽極／區隔物／陰極之複合物件。

因此，作為區隔物之複合物與陽極薄膜及／或陰極薄膜可在 $>80^{\circ}\text{C}$ 下層合一起。新穎複合物可容易被層合成傳統陽極或陰極，可得複合物件-陽極／-或陰極／-區隔物-，然後其可再與傳統陰極或陽極組合以形成含有陰極-區隔物-陽極之複合物。

上述陽極／區隔物／陰極之複合物件不用基材及收集器電極亦可製成，因為上述含有至少一個第一層與至少一個第二層之新穎複合物用於電化電池中本身即具有充分機械安定性。



## 五、發明說明 (27)

電解質及傳導鹽可在層被形成一起前或較佳為在層已形成一起後，必要時，在與適當收集器電極，如金屬箔接觸後，甚至複合物或複合物件已導入電池外殼後，可放入此類複合物件或電化電池內。特別藉上述定義之固體I存在所測定之層於新穎複合物內之特定微孔性結構容許介電質及傳導鹽被吸收以取代微孔內之空氣。依靠所用之介電質而定，負載可在0至約100℃下進行。

新穎電化電池特別可被用作汽車電池、器具電池、平型電池、機載電池、靜電應用之電池或電力牽引電池。

新穎複合物具有下列優點超過迄今所提供用於電化電池之區隔物：

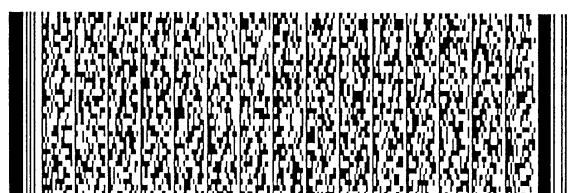
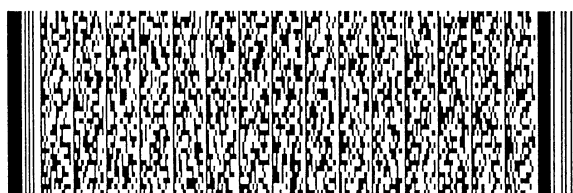
- 傳統區隔物與含有固體I之組合物之組合提供一種複合物，其具有特殊機械安定性，特別是優異形穩性及改良壓縮強度；
- 新穎複合物可毫無困難用於市售捲揚機上之電池製造；
- 新穎複合物為具有關閉機構之區隔物。

若干實例現將用以說明本發明。

## 實例

## 製造例1：區隔物薄膜之製造

75g用環氧矽烷疏水化並具有粒子大小為3  $\mu\text{m}$ 之矽灰石 (Tremine<sup>®</sup> 800 EST, Quarzwerke Frechen) 使用高速攪拌器分散於300g 甲苯中。然後，12.5g 具有平均分子量為  $M_w=2,000,000$  之聚氧化乙烯 (Polyox<sup>®</sup>, Union Carbide) 及



## 五、發明說明(28)

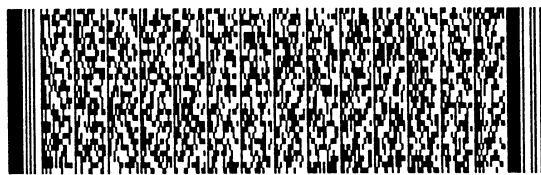
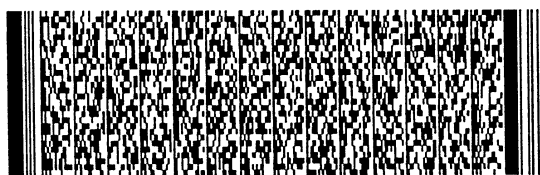
12.5g 氧化丙烯-氧化乙烯嵌段共聚物之二甲基丙烯酸酯 (Pluriol® PE 6000, BASF AG) 與 0.02g UV 光引發劑 (Lucirin® BDK, BASF AG) 加入混合物中，然後在 60℃ 下使用具有鑄製間隙為 300  $\mu\text{m}$  之刮刀塗敷至矽酮化的聚對酞酸乙二酯薄膜，及在 5 分鐘內除去甲苯，當剝除乾塗膜時，可得 30  $\mu\text{m}$  厚之薄膜。

## 製造例 2：PEO 連結層之製造

6g 具有平均分子量為  $M_w = 2,000,000$  之聚氧化乙烯 (Polyox®, Union Carbide) 溶解於 300g 甲苯中。溶液在 60℃ 下滲入矽酮化的聚對酞酸乙二酯薄膜中，該方式可得厚度為約 3  $\mu\text{m}$  之 PEO 連結層。

## 實例

為了製造複合物，二薄膜在 80℃ 下使用 Ibica 型 IL12HR 層合機互相緊密粘合。然後除去 PEO 連結層之側上之矽酮化的聚對酞酸乙二酯薄膜。然後，市售 Celgard® 2300 型 (Hoechst Celanese) 之區隔物薄膜塗敷至 PEO 連結層之側。然後二薄膜在 80℃ 下以層合機緊密粘合一起。冷卻之後，第二矽酮化的聚對酞酸乙二酯薄膜可自區隔物之複合薄膜除去。



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：適合於電化電池中作區隔物之複合物)

複合物包含至少一個第一層，其包含組合物，包含

(a) 1至99重量%具有主要粒子大小為5 nm至100  $\mu$ m之固體(I)或由至少二個固體製成之混合物，

(b) 99至1重量%聚合粘合劑(II)，可藉聚合下列獲得

b1) 基於粘合劑(II)，5至100重量%縮合產物III，由以下製成

$\alpha$ ) 至少一個化合物IV，其可與羧酸或磺酸或衍生物或與其中二個或以上之混合物反應，及

$\beta$ ) 每莫耳化合物IV至少一莫耳羧酸或磺酸V，其具有至少一個可游離基聚合之官能基，或其衍生物或其中二個或以上之混合物及

b2) 基於粘合劑(II)，0至95重量%另一具有平均分子

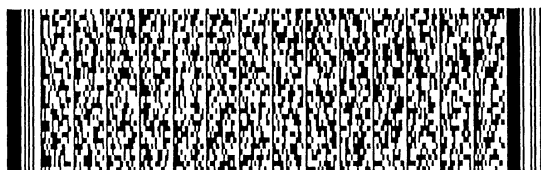
英文發明摘要 (發明之名稱：COMPOSITES SUITABLE AS SEPARATORS IN ELECTROCHEMICAL CELLS)

A composite comprises at least one first layer which includes a composite comprising

(a) from 1 to 99% by weight of a solid (I) with a primary particle size of from 5 nm to 100  $\mu$ m or a mixture made from at least two solids,

(b) from 99 to 1% by weight of a polymeric binder (II) obtainable by polymerizing

b1) from 5 to 100% by weight, based on the binder (II), of a condensation product III made from





四、中文發明摘要 (發明之名稱：適合於電化電池中作區隔物之複合物)

量(數目平均值)為至少5000，在主或側鏈中具有聚醚部份之化合物VII，

其中至少一層塗佈至至少一含有至少一個傳統區隔物之第二層。

英文發明摘要 (發明之名稱：COMPOSITES SUITABLE AS SEPARATORS IN ELECTROCHEMICAL CELLS)

$\alpha$ ) at least one compound IV which is capable of reacting with a carboxylic acid or with a sulfonic acid or with a derivative or with a mixture of two or more of these, and

$\beta$ ) at least one mol per mole of compound IV of a carboxylic or sulfonic acid V which has at least one functional group capable of free-radical polymerization, or of a derivative of these or of a mixture of two or more of these and



四、中文發明摘要 (發明之名稱：適合於電化電池中作區隔物之複合物)

英文發明摘要 (發明之名稱：COMPOSITES SUITABLE AS SEPARATORS IN ELECTROCHEMICAL CELLS)

b2) from 0 to 95% by weight, based on the binder (II), of another compound VII with an average molecular weight (number average) of at least 5000 having polyether segments in a main or side chain,

where the at least one layer has been applied to at least one second layer comprising at least one conventional separator.



## 六、申請專利範圍

1. 一種適合作為電化電池之區隔物之複合物，包含至少一層，其含有一組合物，包含

(a) 1至99重量%具有主要粒子大小為5 nm至100  $\mu$ m之固體(I)或由至少二個固體製成之混合物，

(b) 99至1重量%聚合粘合劑(II)，可藉聚合下列獲得

b1) 基於粘合劑(II)，5至100重量%縮合產物III，由以下製成

$\alpha$ ) 至少一個化合物IV，其可與羧酸或磺酸或衍生物或與其中二個或以上之混合物反應，及

$\beta$ ) 每莫耳化合物IV至少一莫耳羧酸或磺酸V，其具有至少一個可游離基聚合之官能基，或其衍生物或其中二個或以上之混合物及

b2) 基於粘合劑(II)，0至95重量%另一具有平均分子量(數目平均值)為至少5000，在主或側鏈中具有聚醚部份之化合物VII，

其中至少一層塗佈至至少一含有至少一個傳統區隔物之第二層。

2. 根據申請專利範圍第1項之複合物，其中至少一個第一層包含一聚合粘合劑(IIA)，可藉聚合下列獲得

b1) 基於粘合劑(IIA) 5至75重量%化合物VI，其不同於羧酸或磺酸V，且不同於其任何衍生物並可游離基聚合，或其二種或以上之混合物及

b2) 基於粘合劑(IIA) 25至95重量%另一化合物VII，



## 六、申請專利範圍

其具有平均分子量(數目平均值)為至少5000，在其主或側鏈中具有聚醚部份。

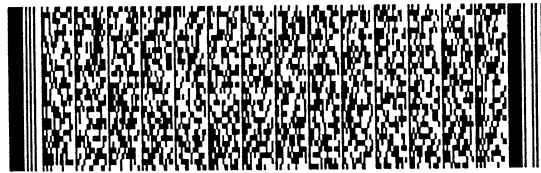
3. 根據申請專利範圍第1或第2項之複合物，其中至少一個傳統區隔物係選自微孔性聚烯烴薄膜及聚四氟乙烯薄膜所組成之群。

4. 根據申請專利範圍第1或第2項之複合物，其中固體I係選自無機固體所組成之群，無機固體選自氧化物、混合氧化物、矽酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽、氮化物、醯胺、亞胺、及週期表第一、第二、第三或第四主要族或第四過渡族之元素之碳化物所組成之群；一聚合物，選自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯及聚亞乙烯氟；聚醯胺及聚亞胺所組成之群；包含此類聚合物之固態分散液，及其二種或以上之混合物。

5. 根據申請專利範圍第1項之複合物，其中至少一個第一層包含至少一個其他聚合物VIII，其係選自乙烯氟、丙烯腈、亞乙烯氟之聚合物或共聚物；乙烯氟與亞乙烯氟、乙烯氟與丙烯腈、亞乙烯氟與六氟丙烯，或亞乙烯氟與六氟丙烯製成之共聚物；亞乙烯氟與六氟丙烯以及乙烯氟、四氟乙烯及三氟乙烯所組成之群之一員的三聚物所組成之群。

6. 根據申請專利範圍第5項之複合物，其中聚合物VIII為由亞乙烯氟與六氟丙烯製成之共聚物。

7. 一種區隔物，包含至少一個複合物，其包含至少一層，其含有一組合物，包含



## 六、申請專利範圍

(a) 1至99重量%具有主要粒子大小為5 nm至100  $\mu$ m之固體(I)或由至少二個固體製成之混合物，

(b) 99至1重量%聚合粘合劑(II)，可藉聚合下列獲得

b1) 基於粘合劑(II)，5至100重量%縮合產物III，由以下製成

$\alpha$ ) 至少一個化合物IV，其可與羧酸或磺酸或衍生物或與其中二個或以上之混合物反應，及

$\beta$ ) 每莫耳化合物IV至少一莫耳羧酸或磺酸V，其具有至少一個可游離基聚合之官能基，或其衍生物或其中二個或以上之混合物及

b2) 基於粘合劑(II)，0至95重量%另一具有平均分子量(數目平均值)為至少5000，在主或側鏈中具有聚醚部份之化合物VII，

其中至少一層塗佈至至少一含有至少一個傳統區隔物之第二層。

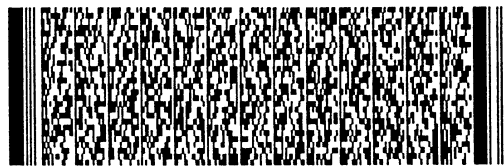
8. 一種電化電池，包含區隔物，其包含至少一個複合物，其包含至少一層，其含有一組合物，包含

(a) 1至99重量%具有主要粒子大小為5 nm至100  $\mu$ m之固體(I)或由至少二個固體製成之混合物，

(b) 99至1重量%聚合粘合劑(II)，可藉聚合下列獲得

b1) 基於粘合劑(II)，5至100重量%縮合產物III，由以下製成

$\alpha$ ) 至少一個化合物IV，其可與羧酸或磺酸或衍生物或與其中二個或以上之混合物反應，及



## 六、申請專利範圍

$\beta$ ) 每莫耳化合物IV至少一莫耳羧酸或磺酸V，其具有至少一個可游離基聚合之官能基，或其衍生物或其中二個或以上之混合物及

b2) 基於粘合劑(II)，0至95重量%另一具有平均分子量(數目平均值)為至少5000，在主或側鏈中具有聚醚部份之化合物VII，

其中至少一層塗佈至至少一含有至少一個傳統區隔物之第二層。

9. 一種製造根據申請專利範圍第1項之複合物之方法，其包括下列步驟：

(A) 製造至少一個根據申請專利範圍第1項定義之第一層；

(B) 製造至少一個根據申請專利範圍第1項定義之第二層；及

(C) 利用傳統成層過程將至少一個第一層與至少一個第二層組合。

10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中，為了組合至少一個第一層與含有至少一個區隔物之至少一個第二層，至少一個第一層係藉刮刀施加至至少一傳統區隔物，或至少一個第一層被層合，較佳為熱層合至至少一傳統區隔物。

