

(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  
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/008559 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01M 4/02, 4/04, 4/48, 4/58, 4/62, 6/18, 10/40
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007517
- (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Juli 2003 (10.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 31 319.9 11. Juli 2002 (11.07.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DILO TRADING AG [CH/CH]; Gubelstrasse 19, CH-6300 Zug (CH).
- (71) Anmelder und  
(72) Erfinder: NAARMANN, Herbert [DE/DE]; Frankenthaler Str. 12 D, 67227 Frankenthal (DE).
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRUGER, Franz, Josef [DE/DE]; Rossertblick 27, 65817 Eppstein (DE).
- (74) Anwälte: BÖCKELEN, Rainer usw.; TBK-Patent, Bavariaring 4-6, 80336 München (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF DEVICES FOR STORING ELECTRIC POWER BASED ON RECHARGEABLE LITHIUM POLYMER CELLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SPEICHERN FÜR ELEKTRISCHE ENERGIE AUF BASIS VON WIEDERAUFLADBAREN LITHIUM-POLYMER-ZELLEN

(57) Abstract: Disclosed are devices for storing electric power, preferably Li-polymer batteries which are produced according to a special method, novel concepts, and with the aid of novel components. Said lithium polymer batteries comprise an anode, a cathode, and a polymer electrolyte as a separator. The active materials are degassed while the graphites used for the anode materials are preferably modified by reacting said anode materials with metal alkyls, e.g. Li n-butyl. The inventive method is based on coating or extrusion technology, in which all required components for the respective electrodes and the separator are provided as spreadable, coatable, or extrudable mixtures containing a solvent, a conducting salt, additives, and the active components (carbons or heavy metal oxides that can be intercalated with lithium) and are processed in a continuous, preferably single-step process, the monomers polymerizing and solidifying. Said mixtures represent dispersions or spreadable pastes which are applied to the primed arresters at room temperature, e.g. a primed Cu film is coated with the anode material (15-40 µm thick), whereupon the cathode material is applied (15-40 µm thick) with the separator, and the cathode arrester (Al film primed with Dyneon THV/carbon black) is finally put on. The resulting compound system is laminated and coiled, placed in a housing, polarized, etc. and processed to commercial, rechargeable Li batteries. Alternatively, the production process can be designed such that the coating is done on two sides or parallel anode or cathode arresters are coated, whereupon the separator is integrated into the compound system as an intermediate insulating layer in the form of a film that is impregnated with a conducting salt and a solvent or as a coating laminate. A further substantial advantage of the inventive method lies in the fact that small amounts of vermiculite are used, which swells during lamination at increased temperatures so as to create an additional porous structure providing improved migration conditions for the electrical transport processes.

(57) Zusammenfassung: Speicher für elektrische Energie sind vorzugsweise Li-Polymer-Batterien, die nach einem speziellen Verfahren und neuen Konzepten sowie mit neuen Komponenten hergestellt werden. Lithium-Polymer Batterien bestehen aus Anode, Kathode und einem Polymerelektrolyten als Separator, wobei die aktiven Massen entgast werden und die verwendeten Graphite für die Anodenmassen vorzugsweise durch Reaktion mit Metallalkylen modifiziert werden z. B. mit Li-n-Butyl. Das erfindungsgemässe Verfahren beruht auf der Beschichtungs- bzw. Extrusionstechnologie bei der alle erforderlichen Komponenten für die jeweiligen Elektroden bzw. auch für den Separator als streichfähige, beschichtungsfähige bzw. extrusionsfähige Gemische mit Lösungsmittel, Leitsalz, Additiven und den Aktivkomponenten (Li-interkalierbaren Kohlenstoffen bzw. Li-interkalierbaren Schwermetalloxiden) vorliegen und in einem kontinuierlichen, vorzugsweise einstufigem Prozess verarbeitet werden, wobei die Monomeren polymerisieren und sich verfestigen. Die Gemische sind Dispersionen bzw. streichfähige Pasten, die bei Raumtemperatur auf die geprimerten Ableiter aufgetragen werden, z. B. Cu-Folie geprimert - wird mit der Anodenmasse beschichtet (15-40 µm stark), dann mit dem Separator die Kathodenmasse aufgetragen (15-40 µm stark) und zum Abschluss der Kathodenableiter (Al-Folie geprimert mit Dyneon THV/Ruß) aufgelegt. Das entstandene Verbindungssystem wird laminiert und gewickelt, eingehaust, gepolt usw. Zu verkaufsfähigen, wiederaufladbaren Li-Batterien verarbeitet. Der Herstellprozess kann auch so gestaltet werden, dass eine doppel-seitige Beschichtung erfolgen kann bzw., dass parallel Anoden- bzw. Kathodenableiter beschichtet werden und dann der Separator als isolierende Zwischenschicht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/008559 A3



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:**

3. März 2005

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/07517

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 H01M4/02 H01M4/04 H01M4/48 H01M4/58 H01M4/62  
 H01M6/18 H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 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 practical, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/44847 A (GRACE W R & CO) 27 November 1997 (1997-11-27)	1, 4-14, 16-22, 24, 26, 27
Y	page 2, lines 16-24 page 5, lines 25-30 page 9, lines 7-17 examples 1-3 claims 1-20 figure 1	3, 15, 23

Further documents are listed in the continuation of box C.       Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>* &amp; * document member of the same patent family</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 December 2004	05/01/2005

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Knoflachner, A
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/07517

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/13249 A (BIRKE PETER ; NEUMANN GEROLD (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 9 March 2000 (2000-03-09)  page 1, line 30 - page 2, line 8 page 7, lines 12-37 page 11, lines 22-34 page 13, line 22 - page 14, line 17 page 15, lines 14-36 examples 7,10  -----	1,2,12, 13, 17-22, 24-27
Y	US 6 280 879 B1 (LINDBJERG JENS ET AL) 28 August 2001 (2001-08-28) column 1, line 55 - column 2, line 13 column 5, lines 10-67  -----	3,23
Y	US 5 437 692 A (DASGUPTA SANKAR ET AL) 1 August 1995 (1995-08-01) column 3, lines 17-33 column 7, line 56 - column 8, line 23  -----	15
A	EP 0 145 498 A (RAYCHEM LTD) 19 June 1985 (1985-06-19) cited in the application the whole document  -----	1-27
A	DE 100 20 031 A (WINTERBERG FRANZ W) 22 November 2001 (2001-11-22) cited in the application the whole document  -----	1-27

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07517

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9744847	A	27-11-1997	US 5749927 A WO 9744847 A1	12-05-1998 27-11-1997
WO 0013249	A	09-03-2000	DE 19839217 A1 AT 270003 T AU 5855999 A BR 9913268 A CA 2341756 A1 CN 1317159 T DE 59909815 D1 DK 1108271 T3 WO 0013249 A1 EP 1108271 A1 ID 27795 A JP 2002528849 T TW 550597 B US 6706441 B1	09-03-2000 15-07-2004 21-03-2000 15-05-2001 09-03-2000 10-10-2001 29-07-2004 11-10-2004 09-03-2000 20-06-2001 26-04-2001 03-09-2002 01-09-2003 16-03-2004
US 6280879	B1	28-08-2001	AU 1438197 A DE 69715819 D1 WO 9727635 A1 EP 0876683 A1	20-08-1997 31-10-2002 31-07-1997 11-11-1998
US 5437692	A	01-08-1995	CA 2148008 A1 DE 19540845 A1 FR 2727572 A1 GB 2298309 A ,B US 5512389 A	03-05-1996 09-05-1996 31-05-1996 28-08-1996 30-04-1996
EP 0145498	A	19-06-1985	AT 78634 T CA 1254613 A1 DE 3485832 D1 DE 3485832 T2 EP 0145498 A2 JP 1861842 C JP 5042786 B JP 60151979 A US 5013619 A US 4818643 A	15-08-1992 23-05-1989 27-08-1992 25-02-1993 19-06-1985 08-08-1994 29-06-1993 10-08-1985 07-05-1991 04-04-1989
DE 10020031	A	22-11-2001	DE 10020031 A1 AU 5631601 A CA 2410097 A1 CN 1436379 T DK 1277250 T3 WO 0182403 A1 EP 1277250 A1 US 2004029008 A1	22-11-2001 07-11-2001 21-11-2002 13-08-2003 13-04-2004 01-11-2001 22-01-2003 12-02-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/07517

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>					
IPK 7	H01M4/02	H01M4/04	H01M4/48	H01M4/58	H01M4/62
	H01M6/18	H01M10/40			

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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, WPI Data, PAJ, INSPEC

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97/44847 A (GRACE W R & CO) 27. November 1997 (1997-11-27)	1,4-14, 16-22, 24,26,27
Y	Seite 2, Zeilen 16-24 Seite 5, Zeilen 25-30 Seite 9, Zeilen 7-17 Beispiele 1-3 Ansprüche 1-20 Abbildung 1  ----- -/--	3,15,23

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\* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/01/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Knoflacher, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 00/13249 A (BIRKE PETER ; NEUMANN GEROLD (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 9. März 2000 (2000-03-09)</p> <p>Seite 1, Zeile 30 - Seite 2, Zeile 8  Seite 7, Zeilen 12-37  Seite 11, Zeilen 22-34  Seite 13, Zeile 22 - Seite 14, Zeile 17  Seite 15, Zeilen 14-36  Beispiele 7,10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1, 2, 12, 13, 17-22, 24-27
Y	<p>US 6 280 879 B1 (LINDBJERG JENS ET AL) 28. August 2001 (2001-08-28)</p> <p>Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 13  Spalte 5, Zeilen 10-67</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	3, 23
Y	<p>US 5 437 692 A (DASGUPTA SANKAR ET AL) 1. August 1995 (1995-08-01)</p> <p>Spalte 3, Zeilen 17-33  Spalte 7, Zeile 56 - Spalte 8, Zeile 23</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	15
A	<p>EP 0 145 498 A (RAYCHEM LTD) 19. Juni 1985 (1985-06-19)</p> <p>in der Anmeldung erwähnt  das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-27
A	<p>DE 100 20 031 A (WINTERBERG FRANZ W) 22. November 2001 (2001-11-22)</p> <p>in der Anmeldung erwähnt  das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-27

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen  
**PCT/EP 03/07517**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9744847	A	27-11-1997	US 5749927 A	12-05-1998
			WO 9744847 A1	27-11-1997
WO 0013249	A	09-03-2000	DE 19839217 A1	09-03-2000
			AT 270003 T	15-07-2004
			AU 5855999 A	21-03-2000
			BR 9913268 A	15-05-2001
			CA 2341756 A1	09-03-2000
			CN 1317159 T	10-10-2001
			DE 59909815 D1	29-07-2004
			DK 1108271 T3	11-10-2004
			WO 0013249 A1	09-03-2000
			EP 1108271 A1	20-06-2001
			ID 27795 A	26-04-2001
			JP 2002528849 T	03-09-2002
			TW 550597 B	01-09-2003
			US 6706441 B1	16-03-2004
US 6280879	B1	28-08-2001	AU 1438197 A	20-08-1997
			DE 69715819 D1	31-10-2002
			WO 9727635 A1	31-07-1997
			EP 0876683 A1	11-11-1998
US 5437692	A	01-08-1995	CA 2148008 A1	03-05-1996
			DE 19540845 A1	09-05-1996
			FR 2727572 A1	31-05-1996
			GB 2298309 A ,B	28-08-1996
			US 5512389 A	30-04-1996
EP 0145498	A	19-06-1985	AT 78634 T	15-08-1992
			CA 1254613 A1	23-05-1989
			DE 3485832 D1	27-08-1992
			DE 3485832 T2	25-02-1993
			EP 0145498 A2	19-06-1985
			JP 1861842 C	08-08-1994
			JP 5042786 B	29-06-1993
			JP 60151979 A	10-08-1985
			US 5013619 A	07-05-1991
			US 4818643 A	04-04-1989
DE 10020031	A	22-11-2001	DE 10020031 A1	22-11-2001
			AU 5631601 A	07-11-2001
			CA 2410097 A1	21-11-2002
			CN 1436379 T	13-08-2003
			DK 1277250 T3	13-04-2004
			WO 0182403 A1	01-11-2001
			EP 1277250 A1	22-01-2003
			US 2004029008 A1	12-02-2004