



(10) **DE 10 2015 001 215 A1** 2016.08.04

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 001 215.0**

(22) Anmeldetag: **03.02.2015**

(43) Offenlegungstag: **04.08.2016**

(51) Int Cl.: **C08J 5/18 (2006.01)**

C08L 23/10 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

B29C 55/14 (2006.01)

H01M 2/14 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Treofan Germany GmbH & Co. KG, 66539
Neunkirchen, DE**

(72) Erfinder:

**Schmitz, Bertram, Dr., 66133 Saarbrücken, DE;
Mohr, Thilo, 66424 Homburg, DE; Schlachter,
Peter, 66132 Saarbrücken, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Biaxial orientierte Folie mit Partikel-haltiger poröser Schicht**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine biaxial orientierte, ein- oder mehrschichtige poröse Folie, welche mindestens eine poröse Schicht umfasst und diese Schicht mindestens ein Propylenpolymer, mindestens ein β -Nukleierungsmittel und Partikel enthält, wobei die Partikel einen Schmelzpunkt von über 200°C haben und auf einer REM Aufnahme eines Folienmusters von 10 mm² höchstens 1 Agglomerat mit einer Teilchengröße von > 1 μ m nachweisbar ist.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine biaxial orientierte Folie mit mindestens einer Partikel-haltigen porösen Schicht und ihre Verwendung als Separator, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie.

[0002] Moderne Geräte erfordern eine Energiequelle, wie Batterien oder Akkus, die eine räumlich unabhängige Nutzung ermöglichen. Batterien haben den Nachteil, dass man sie entsorgen muss. Daher werden vermehrt Akkumulatoren (sekundäre Batterien) eingesetzt, die man mit Hilfe von Ladegeräten am Stromnetz immer wieder aufladen kann. Herkömmliche Nickel-Cadmium-Akkus (NiCd-Akkus) können beispielsweise bei sachgerechtem Gebrauch eine Lebensdauer von ca. 1000 Ladezyklen erreichen. In Hochenergie- oder Hochleistungssystemen werden heute zunehmend Lithium-, Lithiumionen-, Lithium-Polymer-, und Erdalkali-Batterien als Akkumulatoren eingesetzt.

[0003] Batterien und Akkumulatoren bestehen immer aus zwei Elektroden, die in eine Elektrolytlösung eintauchen und einem Separator, der Anode und Kathode trennt. Die verschiedenen Akkutypen unterscheiden sich durch das verwendete Elektrodenmaterial, den Elektrolyten und den verwendeten Separator. Ein Batterieseparator hat die Aufgabe Kathode und Anode in Batterien, beziehungsweise negative und positive Elektrode in Akkumulatoren, räumlich zu trennen. Der Separator muss eine Barriere sein, welche die beiden Elektroden elektrisch voneinander isoliert, um interne Kurzschlüsse zu vermeiden. Gleichzeitig muss der Separator jedoch durchlässig für Ionen sein, damit die elektrochemischen Reaktionen in der Zelle ablaufen können.

[0004] Ein Batterieseparator muss dünn sein, damit der Innenwiderstand möglichst gering ist und eine hohe Packungsdichte und somit Energiedichte in der Batterie erzielt werden kann. Nur so sind gute Leistungsdaten und hohe Kapazitäten möglich.

[0005] Zusätzlich ist es erforderlich, dass die Separatoren den Elektrolyten aufsaugen und bei gefüllten Zellen den Gasaustausch gewährleisten. Während früher u. a. Gewebe verwendet wurden, sind heutzutage überwiegend feinporige Materialien, wie Vliesstoffe und Membranen, im Einsatz.

[0006] In Lithium-Batterien ist das Auftreten von Kurzschlüssen ein Problem. Bei thermischer Belastung kann es in den Lithium-Ionen-Batterien zu einem Schmelzen des Batterieseparators und damit zu einem Kurzschluss mit verheerenden Folgen kommen. Ähnliche Gefahren bestehen, wenn die Lithium-Batterien mechanisch beschädigt oder durch mangelhafte Elektronik der Ladegeräte überladen werden.

[0007] Um die Sicherheit der Lithium-Ionen-Batterien zu erhöhen, wurden in der Vergangenheit Abschalt-Separatoren entwickelt (Shut-Down Membranen). Diese speziellen Separatoren schließen ihre Poren in kürzester Zeit bei einer bestimmten Temperatur, die deutlich unterhalb des Schmelzpunktes oder des Zündpunktes von Lithium liegt. Damit werden die katastrophalen Folgen eines Kurzschlusses bei den Lithium-Batterien weitgehend verhindert.

[0008] Gleichzeitig ist jedoch für die Separatoren auch eine hohe mechanische Festigkeit gewünscht, welche durch Materialien mit hohen Schmelztemperaturen gewährleistet wird. So sind beispielsweise Polypropylen-Membranen auf Grund der guten Durchstoßfestigkeit vorteilhaft, aber der Schmelzpunkt des Polypropylens liegt mit ca. 164°C sehr nahe am Flammpunkt des Lithiums (170°C).

[0009] Hochenergiebatterien basierend auf der Lithiumtechnologie werden in Anwendungen eingesetzt, bei denen es darauf ankommt eine möglichst große Menge an elektrischer Energie auf geringstem Raum verfügbar zu haben. Dies ist beispielsweise bei Traktionsbatterien für den Einsatz in Elektrofahrzeugen aber auch in anderen mobilen Anwendungen in denen maximale Energiedichte bei geringem Gewicht gefordert ist, wie z. B. Luft- und Raumfahrt notwendig.

[0010] Augenblicklich werden in Hochenergiebatterien Energiedichten von 350 bis 400 Wh/L bzw. 150 bis 200 Wh/kg erzielt. Diese hohen Energiedichten erreicht man durch den Einsatz von speziellem Elektrodenmaterial (z. B. Li-CoO₂) und den sparsameren Einsatz von Gehäusematerialien. So sind in Li-Batterien des Pouch-Zellen-Typs die einzelnen Batterieeinheiten nur noch durch eine Folie voneinander getrennt. Auf Grund dieser Tatsache sind in diesen Zellen auch höhere Anforderungen an den Separator gestellt, da bei einem internen Kurzschluss und Überhitzung die explosionsartigen Verbrennungsreaktionen auf die benachbarten Zellen übergreifen.

[0011] Separatoren für diese Anwendungen müssen möglichst dünn sein, um einen geringen spezifischen Platzbedarf zu gewährleisten und um den Innenwiderstand klein zu halten auch eine große Porosität aufweisen. Im Falle einer Überhitzung oder mechanischen Beschädigung müssen positive und negative Elektrode auf jeden Fall getrennt bleiben, um weitere chemische Reaktionen, die zum Brand oder Explosion der Batterien führen, zu verhindern.

[0012] Es ist im Stand der Technik bekannt Polypropylenmembranen mit weiteren Schichten zu kombinieren, die aus Materialien mit niedrigerem Schmelzpunkt aufgebaut sind, beispielsweise aus Polyethylen. Im Falle einer Überhitzung durch Kurzschluss oder andere äußere Einflüsse schmilzt die Polyethylenschicht und verschließt die Poren der porösen Polypropylenschicht, wodurch der Ionenfluß und somit Stromfluß in der Batterie unterbrochen wird. Allerdings schmilzt bei weiterem Temperaturanstieg ($> 160^{\circ}\text{C}$) auch die Polypropylenschicht und ein interner Kurzschluss durch Berührung von Anode und Kathode und die daraus resultierenden Probleme wie Selbstentzündung und Explosion können nicht mehr verhindert werden. Zusätzlich ist die Haftung der Polyethylenschichten auf Polypropylenschichten problematisch, so dass diese Schichten nur durch Laminierung kombiniert werden können oder nur ausgewählte Polymere dieser beiden Klassen coextrudiert werden können. Diese Separatoren bieten in Hochenergieanwendungen nur unzureichende Sicherheit. Eine derartige Folie ist in der WO 2010048395 beschrieben.

[0013] US2011171523 beschreibt einen hitzeresistenten Separator, der über ein Lösemittelverfahren gewonnen wird. Dabei werden in einem ersten Schritt anorganische Partikel (Kreide, Silikate oder Aluminiumoxid) in den Rohstoff (UHMW-PE) zusammen mit einem Öl eincompoundiert. Diese Mischung wird dann durch eine Düse zu einer Vorfolie extrudiert. Aus der Vorfolie wird dann das Öl mittels eines Lösemittels heraus gelöst, um die Poren zu kreieren. Anschließend wird diese Folie zum Separator verstreckt. In diesem Separator gewährleisten dann auch bei einer starken Überhitzung die anorganischen Partikel die Trennung von Anode und Kathode in der Batterie.

[0014] Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die Partikel zur Schwächung der mechanischen Eigenschaften des Separators beitragen und durch Agglomerate der Partikel Fehler und ungleiche Porenstruktur entstehen können.

[0015] US2007020525 beschreibt einen keramischen Separator, der durch Verarbeitung von anorganischen Partikeln mit einem Polymer basierten Binder erhalten wird. Auch dieser Separator gewährleistet, dass bei einer starken Überhitzung Anode und Kathode in der Batterie getrennt bleiben. Aber das Herstellungsverfahren ist aufwendig und die mechanischen Eigenschaften des Separators unzureichend.

[0016] In der WO2013083280 wird eine biaxial orientierte, ein- oder mehrschichtige poröse Folie beschrieben, welche eine anorganische, vorzugsweise keramische, Beschichtung aufweist. Die ursprüngliche Porosität der Folie wird durch die keramische Beschichtung nur in einem geringen Maße erniedrigt. Die beschichtete poröse Folie hat einen Gurley Wert von < 1500 s. Nach dieser Lehre zeigen Polypropylen Separatoren mit einer bestimmten Oberflächenstruktur auch ohne Einsatz von Primern gegenüber wasserbasierenden anorganischen, vorzugsweise keramischen, Coatings eine ausreichende Haftung.

[0017] Es sind im Stand der Technik weitere Membranen bekannt, die mit temperaturstabilen Schichten kombiniert werden, die auch nach dem Schmelzen des Separators eine Isolierung der Elektroden voneinander gewährleisten. Häufig ist hierbei die Haftung dieser Schichten auf dem Substrat problematisch, so dass diese Schichten nur durch Laminierung oder Coating mit der eigentlichen Membran kombiniert werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass die Wirksamkeit keramischer Beschichtungen auch von der Qualität der Beschichtung abhängt. Für eine effiziente Isolierung der Elektroden muss nach dem Schmelzen der Membran eine durchgehende Isolierschicht aus dem temperaturbeständigen Material erhalten bleiben, die ihrerseits keine Fehlstellen, Lücken oder Dickenschwankungen aufweisen darf. Dies stellt besondere Anforderung an die zu beschichtende Membran hinsichtlich der Dickengleichmäßigkeit und Oberflächenbeschaffenheit.

[0018] Auch die Separatormaterialien mit temperaturstabiler Schutzschicht müssen möglichst dünn sein, um einen geringen Platzbedarf zu gewährleisten, um den Innenwiderstand klein zu halten und eine große Porosität aufweisen. Diese Eigenschaften werden durch die Beschichtung negativ beeinflusst, da die Beschichtung zu einer Dickenerhöhung der Membran und zu einer erniedrigten Porosität führt und die Oberflächenstruktur der Folie beeinträchtigt.

[0019] Grundsätzlich besteht auch immer die Forderung nach höheren Verfahrensgeschwindigkeiten bei der Herstellung der Separatorfolien. Auf Grund der fragilen Netzwerkstruktur sind höhere Verfahrensgeschwindigkeiten bei der Herstellung poröser Folien besonders kritisch, da damit gehäuft Abrisse und Qualitätsmängel einhergehen, so dass der Prozess insgesamt nicht wirtschaftlicher wird.

[0020] Polyolefin Separatoren können heute nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden: Füllstoffverfahren; Kaltver Streckung, Extraktionsverfahren und β -Kristallitverfahren. Diese Verfahren unterscheiden sich grundsätzlich durch die verschiedenen Mechanismen, durch welche die Poren erzeugt werden.

[0021] Beispielsweise können durch den Zusatz von sehr hohen Füllstoffmengen poröse Folien hergestellt werden. Die Poren entstehen beim Verstrecken durch die Unverträglichkeit der Füllstoffe mit der Polymermatrix. Die großen Füllstoffmengen von bis zu 40 Gew.-%, welche zur Erzielung von hohen Porositäten erforderlich sind, beeinträchtigen jedoch die mechanische Festigkeit trotz hoher Verstreckung erheblich, so dass diese Produkte als Separatoren in einer Hochenergiezelle nicht eingesetzt werden können.

[0022] In den sogenannten Extraktionsverfahren werden die Poren im Prinzip durch Herauslösen einer Komponente aus der Polymermatrix durch geeignete Lösemittel erzeugt. Hier haben sich vielfältige Varianten entwickelt, die sich durch Art der Zusatzstoffe und die geeigneten Lösemittel unterscheiden. Es können sowohl organische als auch anorganische Zusatzstoffe extrahiert werden. Diese Extraktion kann als letzter Verfahrensschritt bei der Herstellung der Folie erfolgen oder mit einer anschließenden Verstreckung kombiniert werden. Nachteilig ist in diesem Falle der ökologisch und ökonomisch bedenkliche Extraktionsschritt.

[0023] Ein älteres aber erfolgreiches Verfahren beruht auf einer Verstreckung der Polymermatrix bei sehr niedrigen Temperaturen (Kaltver Streckung). Hierzu wird die Folie zunächst extrudiert und anschließend zur Erhöhung des kristallinen Anteils für einige Stunden getempert. Im nächsten Verfahrensschritt erfolgt die Kaltver Streckung in Längsrichtung bei sehr niedrigen Temperaturen, um eine Vielzahl von Fehlstellen in Form kleinster Mikrorisse zu erzeugen. Diese vorgestreckte Folie mit Fehlstellen wird anschließend bei erhöhten Temperaturen mit höheren Faktoren nochmals in die gleiche Richtung verstreckt, wobei die Fehlstellen zu Poren vergrößert werden, die eine netzwerkartige Struktur ausbilden. Diese Folien vereinen hohe Porositäten und gute mechanische Festigkeit in Richtung ihrer Verstreckung, im Allgemeinen die Längsrichtung. Die mechanische Festigkeit in Querrichtung bleibt dabei jedoch mangelhaft, wodurch die Durchstoßfestigkeit schlecht ist und eine hohe Spleißneigung in Längsrichtung entsteht. Insgesamt ist das Verfahren kostenintensiv.

[0024] Ein weiteres bekanntes Verfahren zur Herstellung von porösen Folien basiert auf der Zumischung von β -Nukleierungsmitteln zu Polypropylen. Durch das β -Nukleierungsmittel bildet das Polypropylen beim Abkühlen der Schmelze sogenannte β -Kristallite in hohen Konzentrationen. Bei der anschließenden Längs-Verstreckung erfolgt eine Umwandlung der β -Phase in die α -Modifikation des Polypropylens. Da sich diese unterschiedlichen Kristallformen in der Dichte unterscheiden, entstehen auch hier zunächst viele mikroskopische Fehlstellen, die durch die Verstreckung zu Poren aufgerissen werden. Die nach diesem Verfahren hergestellten Folien haben gute Porositäten und gute mechanische Festigkeiten in Längs- und Querrichtung und eine sehr gute Wirtschaftlichkeit. Diese Folien werden nachstehend auch β -poröse Folien genannt. Zur Verbesserung der Porosität kann eine höhere Orientierung in Längsrichtung vor der Querstreckung eingebracht werden.

[0025] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, eine Folie zur Verfügung zu stellen, die als Separator auch bei sehr hohen Temperaturen oder mechanischer Beschädigung der Batterie eine Isolierung der Elektroden sicherstellt. Diese isolierende Funktion muss auch noch dann erhalten bleiben, wenn die Temperaturen im Inneren der Batterie über dem Schmelzpunkt des Polymeren des Separators liegen. Diese Folie soll dennoch effizient und kostengünstig herstellbar sein.

[0026] Diese β -porösen Folien sind grundsätzlich verbesserungsbedürftig. Es wäre wünschenswert ein Verfahren zur Herstellung poröser Folien zur Verfügung zu stellen, welches mit einer schnelleren Verfahrensgeschwindigkeit betrieben werden kann. Hierbei soll eine gute Laufsicherheit gegeben sein. Das bedeutet, daß es bei der Herstellung der Folie nur zu wenigen oder gar keinen Abrissen, auch bei erhöhten Verfahrensgeschwindigkeiten, kommen soll. Ein stetes Anliegen ist die Verbesserung der Porosität, wobei insbesondere durch wenige geschlossene Bereiche auf der Folienoberfläche niedrige Gurley Werte erzielt werden sollen. Des Weiteren ist es Aufgabe eine poröse Folie mit geringer Dicke zur Verfügung zu stellen, wobei auch bei niedriger Foliendicke die Herstellung mit hoher Verfahrensgeschwindigkeit möglich sein soll und niedrige Gurley-Werte von der Folie erfüllt werden sollen.

[0027] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin eine poröse Folie mit einem verbesserten Gurley-Wert, d. h. einer guten Durchlässigkeit zur Verfügung zu stellen.

[0028] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin eine hohe Verfahrensgeschwindigkeit bei der Herstellung von porösen Folie mit niedrigem Gurley Wert zu ermöglichen.

[0029] Diese und weitere Aufgaben werden gelöst, durch eine biaxial orientierte, ein- oder mehrschichtige poröse Folie, welche mindestens eine poröse Schicht umfasst, wobei diese Schicht mindestens ein Propylenpolymer, ein β -Nukleierungsmittel und Partikel enthält, wobei die Partikel einen Schmelzpunkt von über 200°C haben und auf einer REM Aufnahme eines Folienmusters von 10 mm² höchstens 1 Agglomerat oder Partikel mit einer Teilchengröße von > 1 μ m nachweisbar ist.

[0030] Überraschenderweise bieten die Membranen, welche auf der erfindungsgemäßen Folie basieren durch den Zusatz der hochschmelzenden Partikel einen ausreichenden Schutz gegen interne Kurzschlüsse bei der Verwendung als Separator in hochreaktiven Batterien und Akkus. Die Partikel in der Folie bilden selbst bei sehr hohen Temperaturen von über 160°C (Schmelzpunkt von Propylenpolymeren), eine wirksame Isolierung, welche die Elektroden voneinander getrennt hält.

[0031] Des Weiteren wurde überraschend gefunden, dass der Zusatz von hochschmelzenden Partikeln in der porösen Schicht den Gurley-Wert poröser Folien erniedrigt. Ebenso überraschend ist eine Erhöhung der Verfahrensgeschwindigkeit durch den Zusatz der Partikel möglich. Des Weiteren wurde überraschend gefunden, daß der Zusatz der besagten Partikel die Anzahl der Abrisse, auch bei erhöhten Verfahrensgeschwindigkeiten, wirksam reduziert.

[0032] Des Weiteren wurde überraschenderweise gefunden, daß auch niedrigere Gehalte an β -kristallinem Polypropylen in der Vorfolie ausreicht, um dennoch Folien mit sehr niedrigen Gurley-Werten herzustellen. Die Erfindung ermöglicht es daher den Gehalt an β -Nukleierungsmitteln in der porösen Folie zu reduzieren oder sogar ganz auf die β -Nukleierungsmittel zu verzichten.

[0033] Partikel sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Teilchen, die einen Schmelzpunkt von über 200°C haben.

[0034] Die erfindungsgemäßen β -porösen Folien können ein- oder mehrschichtig aufgebaut sein und umfassen mindestens eine poröse Schicht, die aus Propylenpolymeren, vorzugsweise Propylenhomopolymeren und/oder Propylenblockcopolymeren, aufgebaut ist und im Allgemeinen mindestens ein β -Nukleierungsmittel, sowie erfindungsgemäß hochschmelzende Partikel enthält. Gegebenenfalls können zusätzlich andere Polyolefine in geringen Mengen enthalten sein, soweit sie die Porosität und andere wesentliche Eigenschaften nicht nachteilig beeinflussen. Des Weiteren enthält die poröse Schicht gegebenenfalls zusätzlich übliche Additive, beispielsweise Stabilisatoren und/oder Neutralisationsmittel in jeweils wirksamen Mengen.

[0035] Geeignete Propylenhomopolymere für die poröse Schicht enthalten 98 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 99 bis 100 Gew.-% Propyleneinheiten und besitzen einen Schmelzpunkt (DSC) von 150°C oder höher, vorzugsweise 155 bis 170°C, und im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 0,5 bis 10 g/10 min, vorzugsweise 2 bis 8 g/10 min, bei 230°C und einer Kraft von 2,16 kg (DIN 53735). Isotaktische Propylenhomopolymere mit einem n-heptan löslichen Anteil von unter 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, stellen bevorzugte Propylenhomopolymere für die Schicht dar. Vorteilhaft können auch isotaktische Propylenhomopolymere mit einer hohen Kettenisotaktizität von mindestens 96%, vorzugsweise 97–99% (¹³C-NMR; Triaden Methode) eingesetzt werden. Diese Rohstoffe sind als HIPP-Polymere (Hoch isotaktische Polypropylene) oder HCPP (Hoch Kristalline Polypropylene) im Stand der Technik bekannt und zeichnen sich durch eine hohe Stereoregularität der Polymerketten, höhere Kristallinität und einen höheren Schmelzpunkt aus (im Vergleich zu Propylenpolymeren mit einer ¹³C-NMR-Isotaktizität von 90 bis < 96%, die gleichfalls eingesetzt werden können).

[0036] Propylen-Blockcopolymere haben einen Schmelzpunkt von über 140 bis 170°C, vorzugsweise von 145 bis 165°C, insbesondere 150 bis 160°C und einen Schmelzbereich der bei über 120°C, vorzugsweise in einem Bereich von 125–160°C beginnt. Der Comonomer-, vorzugsweise Ethylen-Gehalt liegt beispielsweise zwischen 1 und 20 Gew.-%, bevorzugt 1 und 10 Gew.-%. Der Schmelzflußindex der Propylen-Blockcopolymere liegt im Allgemeinen in einem Bereich von 1 bis 20 g/10 min, vorzugsweise 1 bis 10 g/10 min.

[0037] Gegebenenfalls kann die poröse Schicht zusätzlich andere Polyolefine enthalten, soweit sie die Eigenschaften, insbesondere die Porosität und die mechanischen Festigkeiten, nicht negativ beeinflussen. Andere

Polyolefine sind beispielsweise statistische Copolymere von Ethylen und Propylen mit einem Ethylengehalt von 20 Gew.-% oder weniger, statistische Copolymere von Propylen mit C₄-C₈-Olefinen mit einem Olefingehalt von 20 Gew.-% oder weniger, Terpolymere von Propylen, Ethylen und Butylen mit einem Ethylengehalt von 10 Gew.-% oder weniger und mit einem Butylengehalt von 15 Gew.-% oder weniger.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die poröse Schicht nur aus Propylenhomopolymer und/oder Propylenblockcopolymer und β -Nukleierungsmittel und Partikeln, sowie gegebenenfalls Stabilisator und Neutralisationsmittel aufgebaut.

[0039] In einer weiteren Ausführungsform ist die poröse Schicht nur aus Propylenhomopolymer und/oder Propylenblockcopolymer und Partikeln, sowie gegebenenfalls Stabilisator und Neutralisationsmittel aufgebaut. Diese Ausführungsformen enthalten kein β -Nukleierungsmittel.

[0040] Als β -Nukleierungsmittel sind für die poröse Schicht grundsätzlich alle bekannten Zusatzstoffe geeignet, welche die Bildung von β -Kristallen des Polypropylens beim Abkühlen einer Polypropylenschmelze fördern. Derartige β -Nukleierungsmittel, als auch ihre Wirkungsweise in einer Polypropylenmatrix, sind an sich im Stand der Technik bekannt und werden nachstehend im Einzelnen beschrieben.

[0041] Von Polypropylen sind verschiedene kristalline Phasen bekannt. Beim Abkühlen einer Schmelze bildet sich üblicherweise überwiegend das α -kristalline Polypropylen, dessen Schmelzpunkt im Bereich von 155–170°C, vorzugsweise 158–162°C liegt. Durch eine bestimmte Temperaturführung kann beim Abkühlen der Schmelze ein geringer Anteil an β -kristalliner Phase erzeugt werden, welche gegenüber der monoklinen α -Modifikation mit 145–152°C, vorzugsweise 148–150°C einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt aufweist. Im Stand der Technik sind Additive bekannt, die zu einem erhöhten Anteil der β -Modifikation beim Abkühlen des Polypropylens führen, beispielsweise γ -Quinacridone, Dihydroquinacridine oder Calciumsalze der Phthalsäure.

[0042] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise hochaktive β -Nukleierungsmittel eingesetzt, welche beim Abkühlen einer Propylenhomopolymerschmelze einen β -Anteil von 40–95%, vorzugsweise von 50–85% (DSC) erzeugen. Der β -Anteil wird aus dem DSC der abgekühlten Propylenhomopolymerschmelze bestimmt. Bevorzugt ist beispielsweise ein zweikomponentiges β -Nukleierungssystem aus Calciumcarbonat und organischen Dicarbonsäuren, welches in der DE 3610644 beschrieben ist, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders vorteilhaft sind Calciumsalze der Dicarbonsäuren, wie Calciumpimelat oder Calciumsuberat wie in DE 4420989 beschrieben, auf die ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen wird. Auch die in EP-0557721 beschriebenen Dicarboxamide, insbesondere N,N-Dicyclohexyl-2,6-Naphtalendicarboxamide, sind geeignete β -Nukleierungsmittel.

[0043] Zusätzlich zu den β -Nukleierungsmitteln sind die Einhaltung eines bestimmten Temperaturbereiches und Verweilzeiten bei diesen Temperaturen beim Abkühlen des unverstreckten Schmelzefilms für die Erzielung eines hohen Anteils an β -kristallinem Polypropylen wichtig. Die Abkühlung des Schmelzefilms erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 140°C, insbesondere 80 bis 130°C, beispielsweise 85 bis 128°C. Eine langsame Abkühlung fördert das Wachstum der β -Kristallite ebenfalls, daher sollte die Abzugsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit mit welcher der Schmelzefilm über die erste Kühlwalze läuft, langsam sein, damit die notwendigen Verweilzeiten bei den gewählten Temperaturen ausreichend lange sind. Da die vorliegende Erfindung erhöhte Verfahrensgeschwindigkeiten ermöglicht können im erfindungsgemäßen Verfahren auch die Abzugsgeschwindigkeiten grundsätzlich in einem, für poröse Folien relativ breiten Bereich, variieren. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt im Allgemeinen 1 bis 100 m/min, vorzugsweise 1,2 bis 60 m/min, insbesondere 1, 3 bis 40 m/min und besonders bevorzugt 1,5 bis 25 m/min oder 1 bis 20 m/min. Die Verweilzeit könne entsprechend verlängert oder verkürzt werden und betragen beispielsweise 10 bis 300 s; vorzugsweise 20 bis 200 s.

[0044] Die poröse Schicht enthält im allgemeinen 40 bis < 98 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, Propylenhomopolymere und/oder Propylenblockcopolymer und im Allgemeinen 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 10.000 ppm mindestens eines β -Nukleierungsmittels und 2 bis < 70 Gew.-% Partikel, bezogen auf das Gewicht der porösen Schicht. Für Ausführungsformen ohne β -Nukleierungsmittel in der porösen Schicht wird der Anteil an Propylenhomopolymeren und/oder Propylenblockcopolymeren entsprechend erhöht. Für den Fall, dass weitere Polyolefine in der Schicht enthalten sind, wird der Anteil des Propylenhomopolymeren oder des Blockcopolymeren entsprechend reduziert. Im Allgemeinen wird die Menge der zusätzlichen Polymeren in der porösen Schicht 0 bis < 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% betragen, wenn diese zusätzlich enthalten sind. In gleicher Weise gilt, dass der besagte Propylenhomopolymer oder Propylenblockcopolymer Anteil reduziert wird, wenn höhere Mengen von bis zu 5 Gew.-% Nukleierungs-

mittel eingesetzt werden. Zusätzlich kann die Schicht übliche Stabilisatoren und Neutralisationsmittel, sowie gegebenenfalls weitere Additive, in den üblichen geringen Mengen von unter 2 Gew.-% enthalten.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die poröse Schicht als Polymere eine Mischung aus Propylenhomopolymer und Propylenblockcopolymer. Die poröse Schicht enthält in diesen Ausführungsformen im Allgemeinen 10 bis 93 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%, Propylenhomopolymere und 5 bis 88 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Propylenblockcopolymere und 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 10.000 ppm mindestens eines β -Nukleierungsmittels und 2 bis 60 Gew.-% Partikel, bezogen auf das Gewicht der porösen Schicht, sowie gegebenenfalls die bereits erwähnten Additive wie Stabilisatoren und Neutralisationsmittel. Auch hier gilt, dass weitere Polyolefine in einer Menge von 0 bis < 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% enthalten sein können, und der Anteil des Propylenhomopolymeren oder des Blockcopolymeren dann entsprechend reduziert wird.

[0046] Besonders bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen porösen Folie enthalten 50 bis 10.000 ppm, vorzugsweise 50 bis 5000 ppm, insbesondere 50 bis 2000 ppm Calcium-Pimelat oder Calcium-Suberat als β -Nukleierungsmittel in der porösen Schicht.

[0047] Die poröse Folie kann ein- oder mehrschichtig sein. Die Dicke der Folie liegt im Allgemeinen in einem Bereich von 10 bis 100 μm , vorzugsweise 15 bis 60 μm , beispielsweise 15 bis 40 μm . Die poröse Folie kann auf ihrer Oberfläche mit einer Corona, Flamm- oder Plasmabehandlung versehen werden, beispielsweise um die Befüllung mit Elektrolyten zu verbessern und/oder die Haftigenschaften zu verbessern. Durch den erfindungsgemäßen Zusatz der Partikel können auch poröse Folien mit einer Dicke von unter 25 μm mit einer erhöhten Verfahrensgeschwindigkeit und/oder wenigen Abrissen hergestellt werden.

[0048] In einer einfachen Ausführungsform ist die Folie einschichtig und besteht dann nur aus der vorstehend beschriebenen Partikel-haltige porösen Schicht. In diesem Fall beträgt der Anteil an Partikeln vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10–40 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Folie.

[0049] In einer weiteren Ausführungsform ist die Folie mehrschichtig und umfaßt mindestens zwei der vorstehend beschriebenen Partikel-haltigen porösen Schichten, wobei sich diese hinsichtlich Partikelgehalt und/oder Polymeren unterscheiden.

[0050] In einer weiteren Ausführungsform ist die Partikel-haltige poröse Schicht eine einseitige äußere Deckschicht I auf einer weiteren porösen Schicht II. In diesem Fall beträgt der Anteil an Partikeln in der Deckschicht I vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere 15 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Deckschicht I. Diese Folien umfassen dann mindestens die partikelhaltige poröse Deckschicht I und eine weitere poröse Schicht II.

[0051] In einer weiteren Ausführungsform sind partikelhaltige poröse Schichten beidseitig als äußere Deckschichten auf eine poröse Schicht II aufgebracht. In diesem Fall beträgt der Anteil an Partikeln in den beiden Deckschichten jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere 15 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Deckschicht.

[0052] Diesen Ausführungsformen ist gemeinsam, dass alle Schichten der Folie porös sind und somit auch die Folien selbst, die aus diesen Schichtaufbauten resultieren, poröse Folien sind. In den mehrschichtigen Ausführungsformen können die jeweilige Zusammensetzung der Partikel-haltigen Schicht/en I und/oder Schichten II gleich oder verschieden sein.

[0053] Die weitere/n poröse/n Schicht/en II sind grundsätzlich, wie die vorstehend beschriebene partikelhaltige poröse Schicht aufgebaut, wobei jedoch keine Partikel enthalten sind. Der Anteil an Propylenpolymeren ist in diesen porösen Schichten II entsprechend erhöht. Die weitere/n poröse/n Schicht/en ist/sind somit wie folgt zusammen gesetzt.

[0054] Die weitere poröse Schicht II enthält im allgemeinen 45 bis < 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-%, Propylenhomopolymere und/oder Propylenblockcopolymer und 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 50–10.000 ppm mindestens eines β -Nukleierungsmittels, bezogen auf das Gewicht der porösen Schicht. Für den Fall, dass weitere Polyolefine in der Schicht II enthalten sind, wird der Anteil des Propylenhomopolymeren oder des Blockcopolymeren entsprechend reduziert. Im Allgemeinen wird die Menge der zusätzlichen Polymeren in der Schicht II 0 bis < 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% betragen, wenn diese zusätzlich enthalten sind. In gleicher Weise gilt, dass der besagte Propylenhomopolymer- oder

Propylenblockcopolymer-Anteil reduziert wird, wenn höhere Mengen von bis zu 5 Gew.-% Nukleierungsmittel eingesetzt werden. Zusätzlich kann auch die Schicht II übliche Stabilisatoren und Neutralisationsmittel, sowie gegebenenfalls weitere Additive, in den üblichen geringen Mengen von unter 2 Gew.-% enthalten.

[0055] In weiteren Ausführungsformen der Erfindung kann die poröse Schicht auch mit zusätzlichen nicht-porösen Schichten kombiniert werden, wenn beispielsweise die spezielle Porenstruktur für andere Zwecke genutzt werden soll. Diese Folien weisen dann keine Gasdurchlässigkeit auf und umfassen mindestens eine poröse partikelhaltige Schicht I als Deckschicht/en, innere Zwischenschichten oder als Basisschicht einer mehrschichtigen Ausführungsform der Folie.

[0056] Die Dichte der porösen Folie bzw. der porösen Schicht liegt im Allgemeinen in einem Bereich von 0,1 bis 0,6 g/cm³, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 g/cm³. Die Dichte der Folie für Ausführungsformen mit weiteren nicht porösen Schichten kann in einem sehr weiten Bereich variieren.

[0057] Die erfindungsgemäßen porösen Folien zeichnen sich durch die folgenden weiteren Eigenschaften aus: Die maximale Porengröße gemessen (mittels Bubble Point) der erfindungsgemäßen porösen Folie beträgt im Allgemeinen < 350 nm und liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 350 nm, insbesondere von 40 bis 300 nm, besonders bevorzugt 40 bis 200 nm. Der mittlere Porendurchmesser sollte im Allgemeinen im Bereich von 20 bis 150 nm, bevorzugt im Bereich von 30 bis 100 nm, insbesondere im Bereich von 30 bis 80 nm liegen. Die Porosität der porösen Folie liegt im Allgemeinen in einem Bereich von 30 bis 80%, vorzugsweise 50 bis 70%. Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich vorzugsweise durch einen Gurley Wert von unter 500 s/100 cm³, insbesondere von unter 200 s/100 cm³, insbesondere von 10 bis 150 s/100 cm³ aus.

[0058] Der Zusatz der Partikel in der porösen Schicht führt zu überraschenden Effekten, welche in unterschiedlicher Weise vorteilhaft genutzt werden können. Es wurde gefunden, dass die Partikel eine Trennung der Elektroden sicherstellen, auch wenn die Temperatur im inneren der Batterie die Schmelztemperatur der Polymeren überschreitet. Diese Schutzwirkung funktioniert sowohl bei Separatoren deren Poren bei Temperaturerhöhung schließen, als auch bei Separatoren ohne diese sogenannte Abschaltfunktion (Erhöhung des Gurley-Wertes der porösen Folie bei hohen Temperaturen). Damit bieten Separatoren aus der erfindungsgemäßen porösen Folie einen besseren Schutz vor Batteriebränden oder sogar Explosionen infolge von Kurzschlüssen, mechanischen Beschädigungen oder Überhitzung.

[0059] Überraschenderweise wirken sich die Partikelzusätze vorteilhaft auf die Gas-Durchlässigkeit der Folien aus. Durch den Zusatz der Partikel wird der Gurley Wert gegenüber einer Folie mit einer analogen Zusammensetzung ohne Partikel reduziert. Dies überrascht vor dem Hintergrund, dass die Partikel selbst in der Regel keine β -nukleierende Wirkung entfalten. Darüber hinaus ist im Stand der Technik bekannt, dass Partikel mit einer Teilchengröße von weniger als 1 μ m in einer Polypropylenmatrix auch keine Vakuolen- oder Porenbildende Wirkung haben. Es ist daher nicht verstanden wie oder warum diese Partikel zu einem niedrigeren Gurley Wert beitragen.

[0060] Dabei zeigt sich des Weiteren völlig unerwartet, dass der Zusatz der Partikel, nicht wie ursprünglich erwartet, häufigere Abrisse bei der Herstellung der Folie verursacht. Dies überrascht, da im Stand der Technik bekannt ist, dass beispielsweise Agglomerate von Nukleierungsmitteln dazu führen, dass die Abrisshäufigkeit signifikant ansteigt. Neuere Patentanmeldungen beschreiben, wie man eine gleichmäßige Verteilung von Nukleierungsmitteln mit einer Teilchengröße von 5 bis 50 nm ohne Agglomeration in Polypropylen erreicht, um damit die Verfahrenssicherheit bei der Herstellung von β -porösen Folien zu erhöhen (WO2011047797A1).

[0061] Die erfindungsgemäß zugesetzten Partikel mit einem Schmelzpunkt von über 200°C umfassen anorganische und organische Partikel. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Partikel keine Substanzen, welche zu einem höheren Anteil von (β -kristallinem Polypropylen führen. Sie sind somit keine β -Nukleierungsmittel. Partikel sind im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht-vakuoleninitierende Partikel. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäß eingesetzten Partikel in etwa sphärische Partikel oder sphärische Partikel.

[0062] Vakuoleninitierende Partikel sind im Stand der Technik bekannt und erzeugen in einer Polypropylenfolie beim Verstrecken Vakuolen. Vakuolen sind geschlossene Hohlräume und erniedrigen ebenfalls die Dichte der Folie gegenüber der rechnerischen Dichte der Ausgangsstoffe. Demgegenüber weisen poröse Folien oder Schichten ein Netzwerk aus untereinander verbundenen Poren auf. Poren sind somit keine geschlossenen Hohlräume. Sowohl poröse Folien als auch vakuolenhaltige Folien haben eine Dichte von unter 0,9 g/cm³. Die Dichte von vakuolenhaltigen biaxial verstreckten Polypropylenfolien beträgt im Allgemeinen 0,5 bis < 0,85/cm³. Im Allgemeinen ist bei Partikeln eine Teilchengröße von über 1 μ m erforderlich, um als vakuoleninitierendes

Teilchen in einer Polypropylenmatrix zu wirken. Es kann an Hand einer Referenzfolie aus Propylenhomopolymer geprüft werden, ob Partikel vakuoleninitierende Teilchen sind oder nicht-vakuoleninitierende Teilchen sind.

[0063] Hierfür wird eine biaxial verstreckte Folie aus Propylenhomopolymer und 8 Gew.-% der zu prüfenden Partikel nach einem gängigen boPP-Verfahren hergestellt. Dabei werden übliche Streckbedingungen angewendet (Längsstreckfaktor 5 bei Strecktemperatur 110°C und Querstreckfaktor 9 bei einer Querstrecktemperatur von 140°C). Anschließend wird die Dichte der Folie ermittelt. Liegt die Dichte der Folie $\leq 0,85 \text{ g/cm}^3$ sind die Partikel vakuoleninitierende Partikel. Liegt die Dichte der Folie über $0,85 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise über $0,88 \text{ g/cm}^3$, insbesondere über $\geq 0,9 \text{ g/cm}^3$ handelt es sich um nicht-vakuoleninitierende Partikel im Sinne der vorliegenden Erfindung.

[0064] Anorganische Partikel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle natürlichen oder synthetischen Mineralien, sofern sie die den vorstehend genannten Schmelzpunkt von über 200°C aufweisen. Anorganische Partikel umfassen im Sinne der vorliegenden Erfindung Materialien auf Basis von Silikat-Verbindungen, oxydische Rohstoffe, beispielsweise Metalloxide und nicht-oxydische und nichtmetallische Rohstoffe.

[0065] Anorganische Partikel sind beispielsweise Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum) und Siliciumdioxid, worunter Titandioxid, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid bevorzugt eingesetzt werden.

[0066] Geeignete Silikate umfassen Materialien die einen SiO₄-Tetraeder aufweisen, beispielsweise Schicht- oder Gerüst-Silikate. Geeignete oxydische Rohstoffe, insbesondere Metalloxide, sind beispielweise Aluminiumoxide, Zirkonoxide, Bariumtitanat, Bleizirkoniatitanate, Ferrite und Zinkoxid. Geeignete nicht-oxydische und nicht-metallische Rohstoffe sind beispielweise Siliziumcarbid, Siliziumnitrid, Aluminiumnitrid, Bornitrid, Titanborid und Molybdänsilicid.

[0067] Bevorzugt sind Oxide der Metalle Al, Zr, Si, Sn, Ti und/oder Y. Die Herstellung solcher Partikel ist beispielsweise in DE-A-10208277 detailliert beschrieben.

[0068] Bevorzugt sind insbesondere Partikel auf Basis von Oxiden des Siliciums mit der Summenformel SiO₂, sowie gemischte Oxide mit der Summenformel AlNaSiO₂ und Oxide des Titans mit der Summenformel TiO₂, wobei diese in kristalliner, amorpher oder gemischter Form vorliegenden können.

[0069] Die bevorzugten Titandioxid-Partikel bestehen im Allgemeinen zu mindestens 95 Gew.-% aus Rutil und werden bevorzugt mit einem Überzug aus anorganischen Oxiden eingesetzt, wie er üblicherweise als Überzug für TiO₂-Weißpigment in Papieren oder Anstrichmitteln zur Verbesserung der Lichtechtheit verwendet wird. TiO₂-Partikel mit einem Überzug werden z. B. in der EP-A-0 078 633 und EP-A-0 044 515 beschrieben.

[0070] Gegebenenfalls enthält der Überzug auch organische Verbindungen mit polaren und unpolaren Gruppen. Bevorzugte organische Verbindungen sind Alkanole und anionische und kationische Tenside mit 8 bis 30 C-Atomen in der Alkylgruppe, insbesondere Fettsäuren und primäre n-Alkanole mit 12 bis 24 C-Atomen, sowie Polydiorganosilo-xane und/oder Polyorganohydrogensiloxane wie Polydimethylsiloxan und Polymethylhydrogensiloxan.

[0071] Der Überzug auf den TiO₂-Teilchen besteht gewöhnlich aus 1 bis 12 g, insbesondere 2 bis 6 g, anorganischer Oxide, gegebenenfalls sind zusätzlich 0,5 bis 3 g, insbesondere 0,7 bis 1,5 g, organische Verbindungen, jeweils bezogen auf 100 g TiO₂-Teilchen, enthalten. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die TiO₂-Teilchen mit Al₂O₃ oder mit Al₂O₃ und Polydimethylsiloxan beschichtet sind.

[0072] Weitere geeignete anorganischen Oxide sind die Oxide von Aluminium, Silicium, Zink oder Magnesium oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen. Sie werden aus wasserlöslichen Verbindungen, z. B. Alkali-, insbesondere Natriumaluminat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Natriumsilikat oder Kieselsäure, in der wässrigen Suspension ausgefällt.

[0073] Organische Partikel basieren auf Polymeren, die mit den Propylenpolymeren der porösen Partikel-haltigen Schicht unverträglich sind. Organische Partikel basieren vorzugsweise auf Copolymeren von cyclischen Olefinen (COC) wie in EP-A-O 623 463 beschrieben, Polyestern, Polystyrolen, Polyamiden, halogenierte organische Polymeren, wobei Polyester wie beispielsweise Polybutylenterephthalate und Cycloolefincopolymere bevorzugt sind. Die organischen Partikel sollten mit den Polypropylenen unverträglich sein. Unverträgliche

bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass das Material bzw. das Polymere in der Folie als separates Teilchen vorliegt.

[0074] Die Partikel haben eine Schmelztemperatur von mindestens 200°C, insbesondere mindestens 250°C, ganz besonders bevorzugt mindestens 300°C. Darüber hinaus sollen die genannten Partikel bei den genannten Temperaturen im Allgemeinen auch keine Zersetzung erfahren. Die vorgenannten Angaben können mittels bekannter Methoden, z. B. DSC (Differential Scanning Calorimetrie) oder TG (Thermogravimetrie) bestimmt werden.

[0075] Die bevorzugten anorganischen Partikel haben im Allgemeinen Schmelzpunkte im Bereich von 500 bis 4000°C, bevorzugt 700 bis 3000°C, insbesondere 800 bis 2500°C. Der Schmelzpunkt von TiO₂ liegt beispielsweise bei ca. 1850°C.

[0076] Organische Partikel, die eingesetzt werden, haben auch einen Schmelzpunkt von über 200°C und sollen insbesondere bei den genannten Temperaturen keine Zersetzung erfahren.

[0077] Es ist vorteilhaft, dass die Partikel eine mittlere Teilchengröße von höchstens 1 µm aufweisen, da größere Teilchen zu vermehrten Abrissen bei der Herstellung der Folie führen. Bevorzugt sind mittlere Teilchengrößen von 10 bis 800 nm, insbesondere von 50 bis 500 nm. Die Partikel sollten in möglichst agglomeratfreier feiner Verteilung in der porösen Schicht vorliegen, da ansonsten auch wenige Agglomerate ab einer gewissen kritischen Größe, von beispielsweise > 1 µm, insbesondere von 1 bis 3 µm auch in geringer Zahl die Abrißhäufigkeit erhöhen. Die mittlere Teilchengröße trägt somit dazu bei, daß die Folie keine oder weniger als 1 Agglomerat mit einer Teilchengröße von > 1 µm enthält, wobei dies an einer Folieprobe von 10 mm² mittels REM-Aufnahmen festgestellt wird. In gleicher Weise gilt auch für einzelne nicht-agglomerierte Teilchen, daß diese eine Größe (absolut) von unter einem 1 µm aufweisen. Entsprechend zeigt die besagte Folienprobe von 10 mm² auch weniger als eines oder keine nicht-agglomerierten Teilchen mit einer Teilchengröße von mehr als 1 µm. Durch Auswahl von Partikeln, die wenig oder gar nicht zum Agglomerieren neigen, sowie eine kleine mittlere Teilchengröße aufweisen und eine derartige Teilchengröße-Verteilung haben, daß keine oder nur vereinzelt Teilchen mit einer Teilchengröße von > 1 µm vorliegen können poröse Folien hergestellte werden und die unterschiedlichsten Vorteile der Erfindung realisiert werden.

[0078] Zur Sicherstellung von wenigen Agglomeraten ist es grundsätzlich bevorzugt die Partikel über ein Batch oder eine Vormischung bei der Folienherstellung einzuarbeiten. Die Batche oder Vormischungen enthalten Propylenpolymere und Partikel, sowie gegebenenfalls zusätzlich übliche Additive. Bei der Herstellung der Batche wird zur besseren Dispergierung der Partikel im Polymeren vorzugsweise ein Zweischnckenextruder eingesetzt und/oder mit einer hohen Scheerrate vermischt. Auch der Zusatz von Oberflächen-aktiven Substanzen trägt zur gleichmäßigen Verteilung der Partikel im Polymeren bei. Günstig ist auch die Partikel an sich in einem vorgelagerten Schritt mit einer Beschichtung zu versehen. Diese Maßnahmen sind insbesondere bei der Verwendung von anorganischen Partikeln empfehlenswert. Über diese und andere im Stand der Technik bekannten Maßnahmen kann sichergestellt werden, dass agglomerat-freie Batche oder Vormischungen zum Einsatz kommen.

[0079] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen partikelhaltigen porösen Folie. Erfindungsgemäß kann die Verfahrensgeschwindigkeit in einem breiten Bereich variieren. Die Erfindung ermöglicht höhere Verfahrensgeschwindigkeiten, die nicht mit einer schlechteren Gasdurchlässigkeit oder einer höheren Zahl von Abrissen einhergeht. Die Geschwindigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt im Allgemeinen zwischen 3 bis 400 m/min, vorzugsweise zwischen 5 bis 250 m/min, insbesondere zwischen 6 und 150 m/min oder zwischen 6,5 und 100 m/min.

[0080] Nach diesem Verfahren wird die poröse Folie nach dem an sich bekannten Flachfolien-Extrusions- oder Coextrusionsverfahren hergestellt. Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, dass die Mischung aus Polymeren (Propylenhomopolymer und/oder Propylenblockcopolymer) und im Allgemeinen β Nukleierungsmittel und Partikeln und gegebenenfalls weiteren Polymeren der jeweiligen Schicht vermischt, in einem Extruder aufgeschmolzen und gemeinsam und gleichzeitig durch eine Flachdüse auf eine Abzugswalze extrudiert oder coextrudiert wird/werden, auf der sich der ein- oder mehrschichtige Schmelzefilm unter Ausbildung der β-Kristallite verfestigt und abkühlt. Die Abkühltemperaturen und Abkühlzeiten werden so gewählt, dass ein möglichst hoher Anteil an β-kristallinem Polypropylen in der porösen Schicht der Vorfolie entsteht. Im Allgemeinen beträgt diese Temperatur der Abzugswalze oder der Abzugswalzen 60 bis 140°C, vorzugsweise 80 bis 130°C. Die Verweilzeit bei dieser Temperatur kann variieren und sollte mindestens 20 bis 300 s, vorzugsweise 30 bis

100 s betragen. Die so erhaltene Vorfolie enthält in der porösen Schicht im Allgemeinen einen Anteil an β -Kristalliten (1. Aufheizen) von 40–70%, vorzugsweise 50–90%.

[0081] Diese Vorfolie mit einem hohen Anteil an β -kristallinem Polypropylen in der porösen Schicht wird anschließend derart biaxial gestreckt, dass es bei der Verstreckung zu einer Umwandlung der β -Kristallite in α -kristallines Polypropylen und zur Ausbildung einer netzwerkartigen porösen Struktur kommt. Die biaxiale Streckung (Orientierung) wird im Allgemeinen aufeinanderfolgend durchgeführt, wobei vorzugsweise zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird.

[0082] Für die Verstreckung in Längsrichtung wird die Vorfolie zunächst über eine oder mehrere Aufheizwalzen geführt, welche die Folie auf die geeignete Temperatur erwärmen. Im Allgemeinen beträgt diese Temperatur weniger als 140°C, vorzugsweise 70 bis 120°C. Das Längsstrecken erfolgt dann im Allgemeinen mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnellaufender Walzen. Das Längsstreckverhältnis liegt dabei in einem Bereich von 2:1 bis 6:1, vorzugsweise 3:1 bis 5:1.

[0083] Nach dieser Längsverstreckung wird die Folie zunächst wieder über entsprechend temperierte Walzen abgekühlt. Anschließend erfolgt in den sogenannten Aufheizfeldern wieder eine Erwärmung auf die Querstrecktemperatur, die im Allgemeinen bei einer Temperatur von 120–145°C liegt. Anschließend erfolgt das Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens, wobei das Querstreckverhältnis in einem Bereich von 2:1 bis 9:1, vorzugsweise 3:1 bis 8:1 liegt. Zur Erzielung der erfindungsgemäß hohen Porosität erfolgt die Querstreckung vorzugsweise mit einer moderaten bis langsamen Querstreckgeschwindigkeit von > 0 bis 40%/s, vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 bis 30%/s, insbesondere 1 bis 15%/s.

[0084] Gegebenenfalls kann nach der letzten Streckung, im Allgemeinen die Querstreckung, eine Oberfläche der Folie nach einer der bekannten Methoden corona-, plasma- oder flammbehandelt werden, sodass die Befüllung mit Elektrolyt begünstigt wird.

[0085] Abschließend erfolgt gegebenenfalls eine Thermofixierung (Wärmebehandlung), bei welcher die Folie etwa 5 bis 500 s, vorzugsweise 10 bis 300 s lang bei einer Temperatur von 110 bis 150°C, vorzugsweise bei 125 bis 145°C gehalten wird, beispielsweise über Walzen oder einen Luftheizkasten. Gegebenenfalls wird die Folie unmittelbar vor oder während der Thermofixierung konvergierend gefahren, wobei die Konvergenz vorzugsweise 5–25%, insbesondere 8 bis 20% beträgt. Unter Konvergenz versteht man ein leichtes Zusammenfahren des Querstreckrahmens, so dass die maximale Breite des Rahmens die am Ende des Querstreckprozesses gegeben ist größer als die Breite am Ende der Thermofixierung ist. Entsprechendes gilt selbstverständlich für die Breite der Folienbahn. Der Grad des Zusammenlaufens des Querstreckrahmens wird als Konvergenz angegeben, die aus der maximalen Breite des Querstreckrahmens B_{\max} und der Endfolienbreite B_{Folie} nach der folgenden Formel berechnet wird:

$$\text{Konvergenz [\%]} = 100 \times (B_{\max} - B_{\text{Folie}}) / B_{\max}$$

[0086] Abschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickleinrichtung aufgewickelt.

[0087] In den bekannten sequentiellen Verfahren, bei denen Längs- und Querstreckung nacheinander in einem Verfahren durchgeführt werden, hängt nicht nur die Querstreckgeschwindigkeit von der Verfahrensgeschwindigkeit ab. Auch die Abzugsgeschwindigkeit und die Abkühlgeschwindigkeit variieren mit der Verfahrensgeschwindigkeit. Diese Parameter können somit nicht unabhängig voneinander gewählt werden. Daraus folgt, dass sich – bei ansonsten gleichen Bedingungen – bei einer schnelleren Verfahrensgeschwindigkeit sowohl die Querstreckgeschwindigkeit als auch die Abzugsgeschwindigkeit erhöhen, aber gleichzeitig die Abkühlzeit der Vorfolie erniedrigt. Dies kann, muss aber nicht zwangsläufig, ein zusätzliches Problem darstellen.

[0088] Unter den vorstehend genannten Verfahrensgeschwindigkeiten wird jeweils diejenige Geschwindigkeit, z. B. in m/min, verstanden, mit der die Folie bei der jeweils abschließenden Aufwicklung läuft/aufgewickelt wird.

[0089] Die Verfahrensbedingungen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der porösen Folien unterscheiden sich von den Verfahrensbedingungen, die üblicherweise bei der Herstellung einer biaxial orientierten Folie eingehalten werden. Für die Erzielung einer hohen Porosität und Durchlässigkeit sind sowohl die Abkühlbedingungen bei der Verfestigung zur Vorfolie, als auch die Temperaturen und die Faktoren bei der Verstreckung kritisch. Zunächst muss durch entsprechend langsame und moderate Abkühlung, d. h. bei vergleichsweise hohen Temperaturen, ein hoher Anteil an β -Kristalliten in der Vorfolie erzielt werden. Bei der

anschließenden Längsverstreckung werden die β -Kristalle in die alpha Modifikation umgewandelt, wodurch Störstellen in Form von Mikrorissen entstehen. Damit diese Störstellen in ausreichender Anzahl und in der richtigen Form entstehen muss die Längsstreckung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgen. Bei der Querstreckung, werden diese Störstellen zu Poren aufgerissen, so dass die charakteristische Netzwerkstruktur dieser porösen Folien entsteht.

[0090] Diese, gegenüber herkömmlichen BOPP Prozessen niedrigen Temperaturen, insbesondere bei der Längsstreckung, bedingen hohe Streckkräfte, die zum einen eine hohe Orientierung in die Polymermatrix einbringen und zum anderen die Abrissgefahr erhöhen. Je höher die gewünschte Porosität, umso niedriger müssen die Temperaturen bei der Verstreckung gewählt werden und umso höher müssen die Streckfaktoren sein. Der Prozess wird daher grundsätzlich umso kritischer je höher die Porosität und Durchlässigkeit der Folie sein soll. Die Porosität kann daher über höhere Streckfaktoren oder Erniedrigung der Strecktemperatur nicht beliebig erhöht werden. Insbesondere die erniedrigte Längsstrecktemperatur führt zu einer stark beeinträchtigten Laufsicherheit der Folie, sowie zu einer unerwünschten Erhöhung der Spleißneigung. Die Porosität kann daher durch niedrigere Längsstrecktemperaturen von beispielsweise unter 70°C nicht mehr weiter verbessert werden.

[0091] Ferner ist es möglich die Porosität und Durchlässigkeit der Folie zusätzlich über die Streckgeschwindigkeit bei der Querstreckung zu beeinflussen. Eine langsame Querverstreckung erhöht die Porosität und Durchlässigkeit weiter, ohne dass es zu vermehrten Abrissen oder sonstigen Störungen während des Produktionsprozesses kommt. Die langsame Verfahrensgeschwindigkeit erhöht jedoch die Produktionskosten erheblich.

[0092] Der erfindungsgemäße Zusatz der Partikel unterstützt die Ausbildung der porösen Struktur außerordentlich vorteilhaft, obgleich die Partikel alleine keine Porenbildung bewirken. Es scheint, daß die Partikel in Verbindung mit einem gewissen Gehalt an β -kristallinem Polypropylen die Ausbildung der Porenstruktur in einer überraschenden Weise unterstützt, so daß bei einem gegebenen β -Kristallit Anteil in der Vorfolie durch den Zusatz der Partikel wesentlich höhere Porositäten erzielt werden, die ohne den entsprechenden Zusatz bei einem gegebenen β -Anteil nicht darstellbar sind. Die Partikel wirken mit den β -Kristalliten in einer synergistischen Weise zusammen, so daß eine Erniedrigung des β -Anteils in der Folie nicht zu niedrigeren Gurley-Werten führt. Die verbesserte Gasdurchlässigkeit kann in positiver Weise auch durch Erhöhung der Verfahrensgeschwindigkeit genutzt werden, da die Partikel zu einer Verbesserung des Gurley-Wertes beitragen, d. h. die erfindungsgemäßen Partikel-haltigen Folien mit gleichen Gurley Werten schneller, d. h. kostengünstiger hergestellt werden.

[0093] Überraschenderweise stellte sich heraus, daß die Anzahl der Abrisse trotz Erhöhung der Verfahrensgeschwindigkeit nicht signifikant zunimmt, wenn die Folie die erfindungsgemäßen Partikel enthält.

[0094] Oder mittels der vorliegenden Erfindung kann eine Folie zur Verfügung gestellt werden, die sich auf Grund der besonders hohen Durchlässigkeit für die Anwendung in Hochenergiebatterien eignet.

[0095] Die Folie kann des Weiteren vorteilhaft in anderen Anwendungen eingesetzt werden, bei denen eine sehr hohe Durchlässigkeit gefordert wird oder sich vorteilhaft auswirkt. Beispielsweise als hochporöser Separator in Batterien, insbesondere in Lithium-Batterien mit hoher Anforderung an die Leistung.

[0096] Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

Teilchengröße/Partikelgröße:

[0097] Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße erfolgt durch ein Laserlichtstreuungsverfahren nach ISO 13320-1. Ein geeignetes Messgerät zur Analyse ist beispielsweise ein Microtrac S 3500. Die Größe der Agglomerate und die absolute Teilchengröße können mittels Rasterelektronen Mikroskop untersucht werden. Hierfür macht man entweder eine REM-Aufnahme der Partikel, die auf einem Probenträger ausgestrichen werden oder eine REM-Aufnahme an einem platin- oder goldbedampften Folienmuster einer Größe von 10 mm² oder eine REM Aufnahmen an den Granulaten des Masterbatches. Das Folienmuster oder die anderen entsprechenden Aufnahmen der Partikel oder des Batches werden optisch auf Anwesenheit von Partikeln mit einer Teilchengröße von mehr als 1 μ m untersucht.

Schmelzflußindex

[0098] Der Schmelzflußindex der Propylenpolymeren wurde nach DIN 53 735 bei 2,16 kg Belastung und 230°C gemessen.

Schmelzpunkt

[0099] Der Schmelzpunkt ist im Sinne der vorliegenden Erfindung das Maximum der DSC Kurve. Zur Bestimmung des Schmelzpunkts wird eine DSC-Kurve mit einer Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/1 min im Bereich von 20 bis 200°C aufgenommen. Für die Bestimmung des Schmelzpunkts wird wie üblich die zweite Aufheizkurve nachdem mit 10 K/1 min im Bereich von 200 bis 20°C abgekühlt wurde ausgewertet.

β-Gehalt

[0100] Der Anteil des β-kristallinen Polypropylens wird mittels DSC bestimmt. Diese Charakterisierung wird in J. o. Appl. Polymer Science, Vol. 74, p.: 2357–2368, 1999 von Varga beschrieben und folgendermaßen durchgeführt: Die mit dem β-Nukleator additivierte Probe wird in der DSC zunächst mit einer Aufheizrate von 20°C/min auf 220°C erhitzt und aufgeschmolzen (1. Aufheizen). Danach wird sie mit einer Kühlrate von 10°C/min auf 100°C abgekühlt, bevor sie mit einer Heizrate von 10°C/min (2. Aufheizen) wieder aufgeschmolzen wird.

[0101] Aus der DSC Kurve des 1. Aufheizen wird aus dem Verhältnis der Schmelzenthalpien der β-kristallinen Phase (H_β) zu der Summe der Schmelzenthalpien von β- und α-kristalliner Phase ($H_\beta + H_\alpha$) der Kristallinitätsgrad $K_{\beta,DSC}$ (Anteil an β-kristallinem Polypropylen) bestimmt, der in der vermessenen Probe vorliegt (unverstreckte Folie, Spritzgussteil). Der prozentuale Wert errechnetsich wie folgt:

$$K_{\beta,DSC} [\%] = 100 \times (H_\beta)/(H_\beta + H_\alpha)$$

[0102] Aus der DSC Kurve des 2. Aufheizen wird aus dem Verhältnis der Schmelzenthalpien der β-kristallinen Phase (H_β) zu der Summe der Schmelzenthalpien von β- und α-kristalliner Phase ($H_\beta + H_\alpha$) der Kristallinitätsgrad $K_{\beta,DSC}$ (2. Aufheizen) bestimmt, der den β-Anteil der jeweiligen Polypropylenprobe angibt, der maximal erreicht werden kann.

Dichte

[0103] Die Dichte wird nach DIN 53 479, Verfahren A, bestimmt.

Maximale- und mittlere Porengröße

[0104] Die maximale und die mittlere Porengröße wurden mittels der Bubble Point Methode nach der ASTM F316 gemessen.

Porosität

[0105] Als Porosität wird die Dichtereduzierung ($\rho_{Folie} - \rho_{pp}$) der Folie gegenüber der Dichte des reinen Polypropylens ρ_{pp} wie folgt berechnet:

$$\text{Porosität} [\%] = 100 \times (\rho_{pp} - \rho_{Folie})/\rho_{pp}$$

Permeabilität/Durchlässigkeit (Gurley-Wert)

[0106] Die Permeabilität der Folien wurde mit dem Gurley Tester 4110, nach ASTM D 726-58 gemessen. Dabei wird die Zeit (in sec) bestimmt die 100 cm³ Luft benötigen, um durch die Folienfläche von 1 Inch² (6,452 cm²) zu permeieren. Die Druckdifferenz über der Folie entspricht dabei dem Druck einer Wassersäule von 12,4 cm Höhe. Die benötigte Zeit entspricht dann dem Gurley-Wert, d. h. die Einheit ist sec/100 cm³.

[0107] Die Erfindung wird nunmehr durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

Beispiele:

Beispiel A: Batchherstellung:

[0108] In einem ersten Schritt wurde ein Batch aus Polymer und Partikeln hergestellt, welches in den nachfolgenden Versuch eingesetzt wurde. Diese Batch wurde wie folgt hergestellt:

In einem Zweischnellenextruder wurden 60 Gew.-% eines TiO₂ Pigments (Huntsmann TR28) zusammen mit 0,04 Gew.-% Calciumpimelat als Nukleierungsmittel (Calciumpimelat) bei einer Temperatur von 230°C und einer Schneckenumdrehungsgeschwindigkeit von 270 1/min mit 39,96 Gew.-% Granulat von isotaktischem Polypropylenhomopolymer (Schmelzpunkt 162°C; MFI 3 g/10 min) vermischt, aufgeschmolzen und granuliert. Die REM-Aufnahmen an dem Batch zeigen feinverteilte TiO₂ Partikel mit einer Teilchengröße von 20 bis 500 nm ohne Agglomerate von über 1 µm. Die β-Aktivität des Batches zeigt einen Wert von 91% beim zweiten Aufheizen.

Beispiele B: Folienherstellung

Folienbeispiel: 1

[0109] Nach dem Extrusionsverfahren wurde aus einer Breitschlitzdüse bei einer Extrusionstemperatur von 240 bis 250°C °C eine zwei-schichtige Vorfolie extrudiert. Dabei wurden die Durchsätze der Extruder so gewählt, dass das Dickenverhältnis der Schichten A:B 1:2 betrug. Die mehrschichtige Vorfolie wurde zunächst auf einer Kühlwalze abgezogen und abgekühlt. Anschließend wurde die Vorfolie in Längs- und Querrichtung orientiert und abschließend fixiert. Die Schichten der Folie hatten die folgende Zusammensetzung:

Zusammensetzung der Schicht A:

40 Gew.-% TiO₂-Batch gemäß Beispiel A aus
 60 Gew.-% TiO₂
 Ca. 39,96 Gew.-% Propylenhomopolymer
 0,04 Gew.-% Nukleierungsmittel
 Jeweils bezogen auf das Batch
 60 Gew.-% Polypropylenmischung aus:
 ca. 60 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100% PP) und einem Schmelzpunkt von 165°C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230°C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und
 ca. 39,96 Gew.-% Propylen-Ethylen-Blockcopolymerisat mit einem Ethylenanteil von ca. 5 Gew.-% bezogen auf das Blockcopolymer und einem Schmelzflußindex (230°C und 2,16 kg) von 6 g/10min 0,04 Gew.-% nano Ca-Pimelat als β-Nukleierungsmittel Jeweils bezogen auf die Mischung

Zusammensetzung von Schicht B:

ca. 80 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100% PP) und einem Schmelzpunkt von 165°C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230°C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und
 ca. 19,96 Gew.-% Propylen-Ethylen-Blockcopolymerisat mit einem Ethylenanteil von ca. 5 Gew.-% bezogen auf das Blockcopolymer und einem Schmelzflußindex (230°C und 2,16 kg) von 6 g/10min
 0,04 Gew.-% nano Ca-Pimelat als β-Nukleierungsmittel

[0110] Die Schichten der Folie enthielten zusätzlich Stabilisator und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen. Das nano Ca-Pimelat wurde hergestellt wie in den Beispielen 1a oder 1b der WO2011047797 beschrieben.

[0111] Die Polymermischung wurde nach der Extrusion über eine erste Abzugswalze und ein weiteres Walzentrio abgezogen, abgekühlt und verfestigt, anschließend längsgestreckt, quergestreckt und fixiert, wobei im Einzelnen die folgenden Bedingungen gewählt wurden:

Extrusion:	Extrusionstemperatur 245°C
Abkühlwalze:	Temperatur 125°C,
Abzugsgeschwindigkeit:	1,5 m/min (Verweilzeit auf der Abzugswalze: 55 sec)
Längsstreckung:	Vorheizwalzen: 92 Streckwalze T = 90°C
Längsstreckung um den	Faktor 3,6
Querstreckung:	Aufheizfelder T = 145°C

Streckfelder	T = 145°C
Querstreckung um den	Faktor 4,8
Konvergenz:	13%

[0112] Es wurde eine Rolle von 1500 m Lauflänge abrissfrei gefahren. Die so hergestellte poröse Folie war ca. 30 µm dick und wies eine Dichte von 0,33 g/cm³ auf und zeigte ein gleichmäßiges weiß-opakes Aussehen. Die Porosität betrug 66% und der Gurley-Wert 160 s. REM Aufnahmen der Oberfläche der Seite A zeigen keine TiO₂ Agglomerate und keine Partikel mit einer Teilchengröße > 1 µm auf einer untersuchten Fläche von 10 mm².

Folienbeispiel 2

[0113] Es wurde, wie in Folienbeispiel 1 beschrieben, eine zweischichtige Folie hergestellt. Im Unterschied zu Folienbeispiel 1 wurde die Abzugsgeschwindigkeit auf 2,5 m/min erhöht. Die Zusammensetzung der Schichten sowie die übrigen Verfahrensbedingungen wurden nicht geändert. Trotz der erhöhten Abzugsgeschwindigkeit wurden 800 m Lauflänge ohne Abriss gefertigt. Dabei verringerte sich die Dicke auf 20 µm. Trotz der geringeren Verweilzeit auf der Abzugswalze verringerte sich der Gurley Wert überraschenderweise auf ca. 140 Sekunden. Auch in dieser Folie wurden mittels REM auf der Seite A keine TiO₂ Agglomerate und keine Partikel mit einer Teilchengröße > 1 µm auf einer Fläche von 10 mm² identifiziert.

Folienbeispiel 3

[0114] Es wurde, wie in Folienbeispiel 1 beschrieben, eine Folie hergestellt. Im Unterschied zu Folienbeispiel 1 hatte die Schicht B jetzt die gleiche Zusammensetzung wie die Schicht A. Die Zusammensetzung der Schicht A sowie die Verfahrensbedingungen wurden nicht geändert. Es wurde somit de facto eine einschichtige Folie hergestellt. Die Dicke der Folie betrug 31 µm und der Gurley Wert verringerte sich überraschenderweise auf unter 100 Sekunden. Auch diese Zusammensetzung zeigte sehr gute Laufsicherheit und so wurde eine Rolle mit 2000 m Lauflänge produziert. Beide Seiten der Folie zeigten im REM keine TiO₂ Agglomerate und keine Partikel mit einer Teilchengröße > 1 µm auf einer Fläche von 10 mm².

Folienbeispiel 4

[0115] Es wurde, wie in Folienbeispiel 3, beschrieben eine de facto einschichtige Folie mit 24 Gew.-% TiO₂ hergestellt. Die Abzugsgeschwindigkeit wurde (wie in Folienbsp. 2) auf 2,5 m/min erhöht. Die (gleiche) Zusammensetzung der Schichten A und B sowie die übrigen Verfahrensbedingungen wurden nicht geändert. Mit der erhöhten Abzugsgeschwindigkeit von 2,5 m/min wurde eine Rolle von 1000 m Lauflänge ohne Abriss gefertigt. Dabei verringerte sich die Dicke auf 20 µm und der Gurley Wert blieb wie in Bsp. 3 überraschenderweise unter 100 Sekunden. In dieser Folie wurden auf beiden Seiten mittels REM keine Agglomerate und keine Partikel mit einer Teilchengröße > 1 µm auf einer Fläche von 10 mm² identifiziert.

Folienbeispiel 5

[0116] Es wurde, wie in Folienbeispiel 3 beschrieben, eine Folie mit 24 Gew.-% TiO₂ hergestellt. Im Unterschied zu Folienbeispiel 3 enthielt die Polypropylen-Mischung jetzt kein Nukleierungsmittel, und hatte somit die folgende Zusammensetzung:

ca. 60 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100% PP) und einem Schmelzpunkt von 165°C;
und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230°C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und
ca. 40 Gew.-% Propylen-Ethylen-Blockcopolymerisat mit einem Ethylenanteil von ca. 5 Gew.-% bezogen auf das Blockcopolymer und einem Schmelzflußindex (230°C und 2,16 kg) von 6 g/10 min

[0117] Ansonsten wurden die Zusammensetzung der Schicht und die Zusammensetzung des TiO₂-Batches sowie die Verfahrensbedingungen gegenüber Beispiel 3 nicht geändert. Es konnte auch hier eine Rolle von 1000 m Lauflänge ohne Abriss gefertigt werden. Die Dicke der Folie betrug auf 28 µm Dabei blieb der Gurley Wert wie in Folien-Bsp. 3 überraschenderweise unter 100 Sekunden. Auch in dieser Folie wurden in beiden Schichten mittels REM keine Agglomerate und keine Partikel mit einer Teilchengröße > 1 µm auf einer Fläche von 10 mm² identifiziert.

Folienbeispiel 6

[0118] Es wurde wie in Folienbeispiel 1 beschrieben eine zweischichtige Folie hergestellt. Im Unterschied zu Folienbeispiel 1 wurde in Schicht A die Konzentration des TiO₂-Batches auf 60% erhöht und der Anteil der Polypropylenmischung auf 40% erniedrigt, so dass in der Schicht A 36 Gew.-% TiO₂ vorlagen. Die Zusammensetzung der Schicht B sowie die Verfahrensbedingungen wurden nicht geändert. Auch diese Zusammensetzung zeigte sehr gute Laufsicherheit und es wurde eine Rolle mit 1000 m Lauflänge produziert. Die Dicke der Folie betrug auf 27 µm und der Gurley Wert verringerte sich überraschenderweise auf unter 100 Sekunden. Seite A der Folie zeigten im REM keine Agglomerate > 1 µm auf einer Fläche von 10 mm². Jedoch wurde ein Partikel mit einer Teilchengröße von ca. 1,2 µm identifiziert.

Folienbeispiel 7

[0119] Es wurde unter gleichen Bedingungen und mit gleicher Rezeptur wie Folienbeispiel 2 eine zweischichtige Folie gefertigt. Allerdings wurde die Abzugsgeschwindigkeit auf 5 m/min und somit die Endfoliengeschwindigkeit auf 19 m/min erhöht. Um die Herstellung einer Folie mit gleicher Dicke unter diesen Bedingungen sicherzustellen wurde zusätzlich der Extrusionsdurchsatz verdoppelt. Auch diese Zusammensetzung zeigte eine sehr gute Laufsicherheit bei der höheren Verfahrensgeschwindigkeit und es wurde eine Rolle mit 1000 m Lauflänge produziert. Die Dicke der Folie betrug auf 27 µm und der Gurley Wert erhöhte sich im Vergleich zu Beispiel 2 auf 170 Sekunden, wobei der an der Vorfolie gemessene β-Gehalt sich leicht auf 57% erniedrigte. Seite A der Folie zeigten im REM keine Agglomerate und keine Partikel mit einer Teilchengröße > 1 µm auf einer Fläche von 10 mm².

Folienbeispiel 8

[0120] Es wurde unter gleichen Bedingungen und mit gleicher Rezeptur wie Folienbeispiel 2 eine zweischichtige Folie gefertigt. Allerdings wurde die Abzugsgeschwindigkeit auf 7,5 m/min und somit die Endfoliengeschwindigkeit auf 28 m/min erhöht. Um die Herstellung einer Folie mit gleicher Dicke unter diesen Bedingungen sicherzustellen wurde zusätzlich der Extrusionsdurchsatz verdoppelt. Auch diese Zusammensetzung zeigte eine sehr gute Laufsicherheit bei der höheren Verfahrensgeschwindigkeit und es wurde eine Rolle mit 1000 m Lauflänge produziert. Die Dicke der Folie betrug auf 24 µm und der Gurley Wert erhöhte sich im Vergleich zu Beispiel 7 auf 198 Sekunden, wobei der an der Vorfolie gemessene β-Gehalt sich leicht auf 54% erniedrigte. Seite A der Folie zeigten im REM keine Agglomerate und keine Partikel mit einer Teilchengröße > 1 µm auf einer Fläche von 10 mm².

Folienbeispiel 9

[0121] Es wurde unter gleichen Bedingungen und mit gleicher Rezeptur wie Folienbeispiel 2 eine zweischichtige Folie gefertigt. Allerdings wurde die Abzugsgeschwindigkeit auf 10 m/min und somit die Endfoliengeschwindigkeit auf 37 m/min erhöht. Um die Herstellung einer Folie mit gleicher Dicke unter diesen Bedingungen sicherzustellen wurde zusätzlich der Extrusionsdurchsatz verdoppelt. Auch diese Zusammensetzung zeigte eine sehr gute Laufsicherheit bei der höheren Verfahrensgeschwindigkeit und es wurde eine Rolle mit 1000 m Lauflänge produziert. Die Dicke der Folie betrug auf 24 µm und der Gurley Wert erhöhte sich im Vergleich zu Beispiel 8 auf 222 Sekunden, wobei der an der Vorfolie gemessene β-Gehalt sich leicht auf 51% erniedrigte. Seite A der Folie zeigten im REM keine Agglomerate und keine Partikel mit einer Teilchengröße > 1 µm auf einer Fläche von 10 mm².

Folienbeispiel 10

[0122] Es wurde unter gleichen Bedingungen wie Folienbeispiel 2 eine zweischichtige Folie gefertigt. Allerdings wurden in Schicht A und Schicht B das Propylen-Ethylen-Blockcopolymerisat durch eine Erhöhung des Anteils das Propylenhomopolymerisat (PP) ersetzt. Auch diese Zusammensetzung zeigte trotz fehlen des Blockcopolymer sehr gute Laufsicherheit und es wurde eine Rolle mit 1000 m Lauflänge produziert. Die Dicke der Folie betrug auf 27 µm und der Gurley Wert betrug 170 Sekunden. Auch diese Zusammensetzung zeigte sehr gute Laufsicherheit und so wurde eine Rolle mit 1000 m Lauflänge produziert. Seite A der Folie zeigten im REM keine Agglomerate und keine Partikel mit einer Teilchengröße > 1 µm auf einer Fläche von 10 mm².

Vergleichsbeispiel 1

[0123] Es wurde unter gleichen Bedingungen wie in Folienbeispiel 1 beschrieben eine Folie hergestellt. Im Unterschied zu Folienbeispiel 1 wurde für Schicht A die gleiche Mischung wie für die Schicht B verwendet und somit auf den Zusatz von TiO₂ verzichtet. Die Zusammensetzung der Schicht B sowie die Verfahrensbedingungen wurden nicht geändert. De facto wurde somit eine einschichtige Folie hergestellt. Die Dicke der Folie betrug auf 29 µm und der Gurley Wert betrug 200 Sekunden.

Vergleichsbeispiel 2

[0124] Es wurde unter gleichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben eine Folie hergestellt. Im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 1 wurde die Abzugsgeschwindigkeit hier auf 2,5 m/min erhöht. Mit der erhöhten Abzugsgeschwindigkeit wurden 500 m Lauflänge ohne Abriss gefertigt. Dabei verringerte sich die Dicke auf 20 µm und der Gurley Wert erhöhte sich auf 280 Sekunden.

Vergleichsbeispiel 3

[0125] Es wurde unter gleichen Bedingungen wie Folienbeispiel 1 beschrieben eine zweischichtige Folie gefertigt. Im Unterschied zu Folienbeispiel 1 wurde die Zusammensetzung des Batches der Schicht A geändert. Es wurde das TiO₂ durch ein AL₂O₃ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 3 µm ersetzt. Die Zusammensetzung der Polypropylenmischung der Schicht A, die Zusammensetzung der Schicht B sowie die Verfahrensbedingungen wurden nicht geändert. Es konnte jedoch de facto auf Grund zahlreicher Abrisse keine Folie hergestellt werden.

Vergleichsbeispiel 4

[0126] Es wurde unter gleichen Bedingungen wie Folienbeispiel 1 beschrieben eine zweischichtige Folie gefertigt. Allerdings wurde das TiO₂ an Stelle eines Batches durch direkte Zudosierung in den Extruder eingearbeitet. Es kam zu häufigen Abrissen bei der Herstellung. Die wenigen hergestellten Folien zeigten im Prinzip die gleichen Eigenschaften wie die Folien nach Beispiel 1. Seite A der Folie zeigten im REM mehrere Agglomerate mit einer Größe von 1 bis 3 µm auf einer Fläche von 10 mm².

	VB1	VB2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6
Partikelmaterial	/	/	TiO2	TiO2	TiO2	TiO2	TiO2	TiO2
Mittlere Teilchengröße			200	200	200	200	200	200
Partikelform			Sphärisch	Sphärisch	Sphärisch	Sphärisch	Sphärisch	Sphärisch
Konz. Nukleator	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0	0,04
Folien Struktur	Einschicht	Einschicht	Zweischicht -A/B	Zweischicht -A/B	Einschicht	Einschicht	Einschicht	Zweischicht- A/B
Konz. TiO2 in Schicht A	0	0	24	24	24	24	24	36
Verhältnis A/B			1:2	1:2				1:2
Laufmeter ohne Abrisse	500	500	1600	800	2000	1000	1000	800
Abzugsgeschwindigkeit	1,5	2,5	1,5	2,5	1,5	2,5	1,5	1,5
Agglomerate mit einer Größe > 1µm auf 10mm ²			0	0	0	0	0	1
Verfahrensgeschwindigkeit	5,92	9,25	5,92	9,25	5,92	9,25	5,92	5,92
Dicke	29	20	30	20	31	20	28	27
Dichte	0,32	0,33	0,34	0,35	0,35	0,37	0,37	0,33
Porosität	60,5	59,5	58,5	57,5	57,5	55,5	55,5	59,5
Porengröße Maximum	65	63	79	76	146	152	146	84
Mittlere Porengröße	57	54	58	57	119	109	112	67
Gurley	199	280	160	138	91	98,9	99,9	144
β-Gehalt Vorfolie	66	64	63	64	66	62	61	66

		Bsp. 7	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10
Partikelmaterial		TiO2	TiO2	TiO2	TiO2
Mittlere Teilchengröße	nm	200	200	200	200
Partikelform		Sphärisch	Sphärisch	Sphärisch	Sphärisch
Konz. Nukleator	%	0,04	0,04	0,04	0,04
Folien Struktur		Zweischicht- A/B	Zweischicht - A/B	Zweischicht - A/B	Zweischicht - A/B
Konzentration TiO2 in Schicht A	Gew.%	24	24	24	24
Verhältnis A/B		1:2	1:2	1:2	1:2
Laufmeter ohne Abrisse	m	1000	1000	1000	1000
Abzugsgeschwindigkeit	m/min	5	7,5	10	2,5
Agglomerate mit einer Größe > 1µm auf 10mm ²		0	0	0	0
Verfahrensgeschwindigkeit	m/min	18,50	27,75	37,00	9,25
Dicke	µm	27	24	21	30
Dichte	Kg/m ³	0,37	0,39	0,41	0,34
Porosität	%	55,5	53,5	51,5	58,5
Porengröße Maximum	nm	64	66	69	76
Mittlere Porengröße	nm	56	57	57	57
β-Gehalt Vorfolie	%	55	53	50	72
Gurley	s/100cm ³	170	196	222	170

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2010048395 [0012]
- US 2011171523 [0013]
- US 2007020525 [0015]
- WO 2013083280 [0016]
- DE 3610644 [0042]
- DE 4420989 [0042]
- EP 0557721 [0042]
- WO 2011047797 A1 [0060]
- DE 10208277 A [0067]
- EP 0078633 A [0069]
- EP 0044515 A [0069]
- EP 623463 A [0073]
- WO 2011047797 [0110]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 53735 [0035]
- ISO 13320-1 [0097]
- DIN 53 735 [0098]
- J. o. Appl. Polymer Science, Vol. 74, p.:
2357–2368, 1999 von Varga [0100]
- DIN 53 479 [0103]
- ASTM F316 [0104]
- ASTM D 726-58 [0106]
- DIN 53 735 [0109]
- DIN 53 735 [0109]
- DIN 53 735 [0116]

Patentansprüche

1. Biaxial orientierte, ein- oder mehrschichtige poröse Folie, welche mindestens eine poröse Schicht umfasst und diese Schicht mindestens ein Propylenpolymer, mindestens ein β -Nukleierungsmittel und Partikel enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel einen Schmelzpunkt von über 200°C haben und auf einer REM Aufnahme eines Folienmusters der biaxial orientierten, ein- oder mehrschichtigen porösen Folie von 10 mm² höchsten ein Agglomerat oder höchstens ein Partikel mit einer Teilchengröße von > 1 μ m nachweisbar ist.
2. Folie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Porosität durch Umwandlung von β -kristallinem Polypropylen beim Verstrecken der Folie erzeugt wird, wobei mindestens ein β -Nukleierungsmittel in der Folie vorliegt.
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Folie 2 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der porösen Schicht, Partikel enthält.
4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das β -Nukleierungsmittel ein Calciumsalz der Pimelinsäure und/oder der Suberinsäure und/oder ein Eisenoxid und/oder Nickelpimelat ist.
5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass an einer REM Aufnahme eines Folien-Musters von 10 mm² keine Agglomerate und keine Partikel mit einer Teilchengröße von > 1 μ m nachgewiesen werden können.
6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel eine mittlere Teilchengröße von < 1 μ m haben.
7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel nicht-vakuoleninitierende Partikel sind.
8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die poröse Schicht der Folie mindestens 65 Gew.-% Propylenpolymere enthält.
9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die poröse Folie mindestens 65 Gew.-% Propylenpolymere enthält.
10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die poröse Schicht der Folie 50 bis 85 Gew.-% Propylenhomopolymer, 15 bis 50 Gew.-% Propylen-Blockcopolymer und 50 bis 10.000 ppm β -Nukleierungsmittel enthält.
11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dichte der Folie in einem Bereich 0,1 bis 0,5 g/cm³ liegt und einen Gurley Wert von unter 150 s aufweist.
12. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel anorganische sphärische Partikel sind.
13. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel keine vakuoleninitierenden Partikel sind, wobei vakuoleninitierende Partikel solche Partikel sind, die beim biaxialen Verstrecken einer Polypropylenfolie ohne β -Nukleierungsmittel die Dichte der Polypropylenfolie auf < 0,85 g/cm³ erniedrigen.
14. Folie nach Anspruch 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel anorganische Partikel, vorzugsweise elektrisch nichtleitende Oxide der Metalle Al, Zr, Si, Sn, Ti und/oder Y sind.
15. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel TiO₂ sind.
16. Folie nach Anspruch 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel organische Partikel sind.
17. Verfahren zur Herstellung einer porösen Folie umfassen die Maßnahmen:
(i) Extrusion einer mindestens einschichtigen Polypropylenfolie bei welchem Propylenpolymer und β -Nukleierungsmittel und Partikel mit einem Schmelzpunkt von über 200°C in einem Extruder aufgeschmolzen und durch eine Flachdüse auf eine Abzugswalze extrudiert werden,

- (ii) anschließend der extrudierte Schmelzefilm unter Ausbildung von β -Kristalliten abgekühlt und verfestigt wird,
- (iii) anschließend diese Folie in Längsrichtung und danach in Querrichtung verstreckt wird und
- (iv) die Verfahrensgeschwindigkeit 5 bis 200 m/min beträgt

18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel mit mindestens einem Polypropylen zu einem Batch vermischt werden und im Extruder das partikelhaltige Batch mit Polypropylen vermischt und aufgeschmolzen wird.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18 **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Herstellung des partikelhaltigen Batches ein Dispergiermittel zugesetzt wird.

20. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 16 als Separator in Hochenergie- oder Hochleistungssystemen, insbesondere in Lithium-, Lithiumionen-, Lithium-Polymer-, und Erdalkali-Batterien.

21. Hochenergie- oder Hochleistungssystemen, insbesondere in Lithium-, Lithiumionen-, Lithium-Polymer-, und Erdalkali-Batterien, enthaltend eine Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

22. Biaxial orientierte, ein- oder mehrschichtige Folie, welche mindestens eine poröse Schicht umfasst und diese Schicht mindestens ein Propylenpolymer, ein β -Nukleierungsmittel und Partikel enthält, wobei die Partikel einen Schmelzpunkt von über 200°C und eine mittlere Teilchengröße von $< 1 \mu\text{m}$ aufweisen.

23. Biaxial orientierte, ein- oder mehrschichtige Folie, welche mindestens eine poröse Schicht umfasst und diese Schicht mindestens ein Propylenpolymer und Partikel enthält, wobei die Partikel einen Schmelzpunkt von über 200°C und eine Teilchengröße von $< 1 \mu\text{m}$ aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die poröse Schicht kein β -Nukleierungsmittel enthält

24. Biaxial orientierte, ein- oder mehrschichtige Folie, welche mindestens eine poröse Schicht umfasst und diese Schicht mindestens ein Propylenpolymer und Partikel enthält, wobei die Partikel einen Schmelzpunkt von über 200°C und eine Teilchengröße von $< 1 \mu\text{m}$ aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die poröse Schicht kein β -Nukleierungsmittel und kein Blockcopolymer enthält und die poröse Schicht einen Gurleywert von unter 500 s aufweist.

25. Biaxial orientierte, ein- oder mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 22, 23 oder 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf einer REM Aufnahme eines Folienmusters der biaxial orientierten, ein- oder mehrschichtigen poröse Folie von 10 mm² höchstens ein Agglomerat oder höchstens ein Partikel mit einer Teilchengröße von $> 1 \mu\text{m}$ nachweisbar ist.

26. Verfahren zur Herstellung einer porösen Folie umfassend die Maßnahmen:

- (i) Extrusion einer mindestens einschichtigen Polypropylenfolie bei welchem Propylenpolymer und kein β -Nukleierungsmittel und Partikel mit einem Schmelzpunkt von über 200°C in einem Extruder aufgeschmolzen und durch eine Flachdüse auf eine Abzugswalze extrudiert werden,
 - (ii) anschließend der extrudierte Schmelzefilm unter Ausbildung von β -Kristalliten abgekühlt und verfestigt wird,
 - (iii) anschließend diese Folie in Längsrichtung und danach in Querrichtung verstreckt wird,
- dadurch gekennzeichnet**, daß die Folie mit einer Verfahrensgeschwindigkeit von 5 m/min bis 200 m/min hergestellt wird und auf einer REM Aufnahme eines Folienmusters der biaxial orientierten, ein- oder mehrschichtigen poröse Folie von 10 mm² höchstens ein Agglomerat oder höchstens ein Partikel mit einer Teilchengröße von $> 1 \mu\text{m}$ nachweisbar ist.

Es folgen keine Zeichnungen