



(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 267 893 A7

Erteilt gemäß § 10 Absatz 2 Patentgesetz
anerkannt nach dem Abkommen über die
gegenseitige Anerkennung von Urheber-
schein und anderen Schutzdokumenten
für Erfindungen vom 18. 12. 1978

4(51) H 01 M 2/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	AP B 04 B / 293 437 4	(22)	05.08.80	(45)	17.05.89
(71)	siehe (73)				
(72)	Jankov, Ljuban K.; Filipova, Stefka K.; Slatanov, Ivo J.; Budevski, Evgeni B., BG				
(73)	ZENTRALEN INSTITUT PO CHIMITSCHESKA PROMISCHLENOST, Sofia, Bulgarien, Boul, Ho Schi Min 14, BG				
(74)	Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD				
(89)	41802, BG				
(54)	Zusammensetzung für mikroporöse Separatoren und Verfahren für ihre Herstellung				

(57) Die vorgeschlagene Zusammensetzung für mikroporöse Separatoren enthält von 5 bis 60 Gew.-% Polyolefin, von 10 bis 60 Gew.-% Weißruß, Weichmachungsmittel von 10 bis 75 Gew.-% und Äthoxysiloxan von 0,2 bis 20 Gew.-%. Das Äthoxysiloxan kann Tetraäthoxysiloxan oder Äthoxypolysiloxan sein. Das Polyolefin kann Niederdruckpolyäthylen, superhochmolekulares Polyäthylen, ein Gemisch aus Niederdruckpolyäthylen und Polypropylen oder ein Gemisch aus Niederdruckpolyäthylen und superhochmolekulares Polyäthylen sein. Gemäß dem Verfahren wird der Füllstoff mit Äthoxysiloxan bei Zimmertemperatur silanisiert, danach werden das Polyolefin und das Weichmachungsmittel beigelegt und das Gemisch im Kalten oder unter Erhitzen homogenisiert. Die hergestellten Separatoren weisen eine durchschnittliche Porengröße unter 0,05 μ (vorwiegend 0,03 bis 0,045 μ) auf.

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung für mikroporöse Separatoren auf Basis Polyolefin von 5 bis 60 Gew.-%, Weißruß von 10 bis 60 Gew.-%, Weichmachungsmittel von 10 bis 75 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß sie Äthoxysiloxan von 0,2 bis 20 Gew.-% enthält.
2. Zusammensetzung für mikroporöse Separatoren, gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Äthoxysiloxan Tetraäthoxysilan oder Äthoxypolysiloxan sein kann.
3. Zusammensetzung für mikroporöse Separatoren gemäß Patentansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin Niederdruckpolyäthylen, superhochmolekulares Polyäthylen, ein Gemisch aus Niederdruckpolyäthylen und Polypropylen, ein Gemisch aus Niederdruckpolyäthylen und superhochmolekulares Polyäthylen sein kann.
4. Zusammensetzung gemäß Patentansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Weichmachungsmittel Öl, Dioktylphthalat, Polyäthylenglykol, sowie auch deren Gemisch sein kann.
5. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäß Patentansprüchen von 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff mit Äthoxysiloxan bei Zimmertemperatur silanisiert wird, danach werden das Polyolefin und das Weichmachungsmittel beigelegt und das Gemisch im Kalten oder unter Erhitzen homogenisiert.

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung für mikroporöse Separatoren für die Akkumulatorenindustrie auf Basis Polyolefine und ein Verfahren für ihre Herstellung.

Es ist die Benutzung von Zusammensetzungen aus Polyolefinen, Füllstoffen und Weichmachungsmitteln (Treibmitteln) für die Herstellung mikroporöser Separatoren bekannt, bei denen das Separatorenband aus einer Zusammensetzung, bestehend aus von 40 bis 100 Vol.-% hochmolekulares Polyäthylen (hergestellt bei einem Niederdruck) mit einem Schmelzindex bei genormter Belastung 0 + 5 0, 0 bis 60 Vol.-% inerte Füllstoff und 0 bis 40 Vol.-% Weichmachungsmittel (Petrolöl, Polyäthylenglykolen, Dioktylphthalat und anderen) Pkt. 1 hergestellt wird. Das Band- (Blatt-) material wird hergestellt, indem die Komponenten nach den bekannten Verfahren im Kalten oder bei Erhitzen gemischt werden, wonach es durch Extrudieren, Kalandrieren, Spritzen oder andere Verfahren geformt wird. Vom hergestellten Band (Blatt) wird mit Wasser oder organischem Lösungsmittel das Weichmachungsmittel oder Treibmittel extrahiert.

Es wird gemäß Pkt. 1 ein Separator hergestellt, von welchem die durchschnittliche Porengröße von 0,084 bis 0,140 μ und über 50% unter 0,5 μ aufweist.

Nachteil der bekannten Zusammensetzung ist die verhältnismäßig große durchschnittliche Porengröße und deren breite Verteilung unter 0,5 μ .

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, eine Zusammensetzung und ein Verfahren mikroporöser Separatoren mit einer durchschnittlichen Porengröße unter 0,05 μ und mit guten physikalisch-mechanischen Kennwerten zu erarbeiten, indem zu diesem Zweck Polyolefin mit einem Schmelzindex bei genormter Belastung von 0,0 bis 6,0 benutzt wird.

Die Aufgabe wurde gelöst durch Erarbeiten einer Zusammensetzung und ein Verfahren mikroporöser Separatoren auf Basis Polyolefine, Füllstoff und Weichmachungsmittel, die 0,2 bis 20 Gew.-% Äthoxysiloxan und 5 bis 60 Gew.-% Polyolefin, Weißruß von 10 bis 60 Gew.-% und von 10 bis 75 Gew.-% Weichmachungsmittel, im gegebenen Fall Polyäthylenglykol, Petrolöl oder Dioktylphthalat enthält.

Das Polyolefin kann ein Niederdruckpolyäthylen mit einem Schmelzindex bei einer genormten Belastung bis zu 6, superhochmolekulares Polyäthylen, Polypropylen oder ein Gemisch aus Polypropylen und Polyäthylen oder Niederdruckpolyäthylen und superhochmolekulares Polyäthylen in einem Verhältnis von 0 bis 100 Gewichtsteilen Niederdruckpolyäthylen pro 100 Gewichtsteilen superhochmolekulares Polyäthylen sein.

Die Zusammensetzung wird hergestellt, indem der inerte Füllstoff mit Äthoxysiloxan bei gewöhnlicher Temperatur in einem Mischer für pulverartige Materialien in einer Zeitdauer bis zu 60 Minuten bearbeitet wird. Der silanisierte Füllstoff wird in demselben Mischer oder in einem Mischer mit Erhitzen (130 bis 160°C) mit dem Polyolefin und dem Weichmachungsmittel bis eine homogene pulverartige oder Schmelzmasse hergestellt wird. Die Dauer des Vermischens in einem kalten Mischer ist 5 bis 60 Minuten, und in einem heißen Mischer von 15 bis 30 Minuten.

Die pulverartige Zusammensetzung oder das gemahlene Schmelzgemisch wird in einem Doppelschnecken-Extruder durch einen Flachkopf als ein Band mit einem gewünschten Profil oder mittels Pressen extrudiert. Das Bandmaterial wird mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Art des Weichmachungsmittels während 20 Minuten bis 20 Stunden bei einer Temperatur von 20°C bis 60°C extrahiert.

Der Hauptvorteil der vorgeschlagenen Zusammensetzung und Verfahren besteht in der Möglichkeit, Separatorenbänder mit einer durchschnittlichen Porengröße unter 0,05 μ (vorwiegend 0,03 bis 0,045 μ) mit einer sehr guten schmalen Verteilung der Poren (über 80% sind mit einer Größe bis zu 0,1 μ , 10 bis 15% weisen 0,1 bis 0,5 μ auf, 2 bis 3% sind 0,5 bis 1,0 μ und 0 bis 1% mit 1 bis 10 μ) herzustellen. Das Separatorenblatt ist mit verbesserten physikalisch-mechanischen Eigenschaften, welche ein Ausziehen und Richten des Materials unter Benutzung von Polyäthylen mit einem Schmelzindex bis zu 6 erlauben.

Anhand der nachstehend angeführten Beispiele wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

1. Niederdruck Polyäthylens „Bullen“ — III. Gruppe mit einem Schmelzindex bei einer genormten Belastung von 2,5.
2. Superhochmolekulares Polyäthylens „Bullen“ mit einem Schmelzindex von 10.
3. Füllstoff Weißruß, Marke „Vulkasill S“.
4. Weichmachungsmittel — Petrolöl OK-1.
5. Äthylsilikat.

Ausgangsgemisch: 10% von der ersten Komponente, 5% von der zweiten, 34% von der dritten, 49% von der vierten und 2% von der 5. Komponente.

Der Weißruß und das Äthylsilikat werden in einem für pulverartigen Zusammensetzungen bestimmten Mischer vermischt, wonach das Polyäthylens und das Weichmachungsmittel beigefügt werden. Das hergestellte Gemisch wird einem mit einem Flachkopf versehenen Doppelschnecken-Extruder zugeführt. Die Extrusion auf einem flachen Band erfolgt bei einem Temperaturunterschied zwischen der ersten und der zweiten Zone des Extruders von 40°C und einer Temperatur des Kopfes von 175°C. Das extrudierte Separatorband wird mit Tetrachlormethan während 60 Minuten und bei einer Temperatur von 20°C extrahiert. Das hergestellte Separatorband weist eine Zugfestigkeit von 25 bis 27 kg/cm², eine relative Reißdehnung von 300 bis 350% und eine durchschnittliche Porengröße von 0,05µ auf.

Beispiel 2

Ausgangsgemisch: 15% von der zweiten Komponente, 34% von der dritten, 49% von der vierten und 2% von der fünften Komponente.

Bei der Herstellung des Separators wird wie im Beispiel 1 verfahren. Der hergestellte Separator weist eine Zugfestigkeit von 50 bis 55 kg/cm², eine relative Reißdehnung von 300 bis 350% und eine durchschnittliche Porengröße von 0,04µ auf.

Beispiel 3

Ausgangsgemisch gemäß Beispiel 1 bestehend aus 15% von der ersten Komponente, 34% von der dritten, 49% von der vierten und 2% von der fünften Komponente.

Die Verfahrensweise ist dieselbe, wie im Beispiel 1. Die Zugfestigkeit des Separators beträgt 27 bis 28 kg/cm², seine relative Reißdehnung ist von 180 bis 200% und die durchschnittliche Porengröße weist 0,045µ auf.

Beispiel 4

Ausgangsgemisch mit einem quantitativen Verhältnis der Komponenten gemäß Beispiel 1 mit diesem Unterschied, daß als Weichmachungsmittel Dioktylphthalat benutzt wird. Die Verfahrensweise ist wie im Beispiel 1. Die Zugfestigkeit des Separators ist von 24 bis 27 kg/cm², die Reißdehnung von 20 bis 40% und mittlere Durchmesser der Poren von 0,43µ.

Beispiel 5

Ausgangsgemisch wie im Beispiel 1, doch mit diesem Unterschied, daß als Polyolefin ein Gemisch aus Polyäthylens und Polypropylen benutzt wird, bzw. 10% Niederdruckpolyäthylens und 5% Polypropylen. Die Zusammensetzung wird wie im Beispiel 1 hergestellt. Die Zugfestigkeit ist von 26 bis 28 kg/cm², die relative Reißdehnung beträgt 150 bis 180% und der mittlere Durchmesser der Poren ist 0,05µ.

Beispiel 6

Ausgangsgemisch wie im Beispiel 1, bestehend aus 8% von der ersten Komponente, 2% von der zweiten, 35% von der dritten, 45% von der vierten und 10% von der fünften Komponente. Die Verfahrensweise ist dieselbe wie im Beispiel 1. Der Separator weist eine Zugfestigkeit von 20 bis 21 kg/cm², eine Reißdehnung von 60 bis 80% und einen durchschnittlichen Durchmesser der Poren von 0,035µ auf.

Beispiel 7

Ausgangsgemisch:

1. Niederdruck Polyäthylens „Bullen“ — dritte Gruppe mit einem Schmelzindex bei genormter Belastung von 2,5 bis 28%.
2. Füllstoff Weißruß, Marke „Vulkasill S“ — 28%.
3. Weichmachungsmittel Polyäthylenglykol „Polyox - 400“ — 39%.
4. Zusätzlich Vernetzungskomponente: „Äthylsilikat - 40“ — 5%.

Der Weißruß und das Äthylsilikat werden in einer Kugelmühle vermischt, wonach das Polyäthylens und das Weichmachungsmittel beigefügt werden. Das hergestellte Gemisch wird in einem Mischer „Benber“ während 15 Minuten bei einer Temperatur von 140°C geschmolzen. Nach Erkalten wird das Material gemahlen mit einer Partikelgröße von 2 bis 2,5 mm. Modellseparatoren mit einer Dicke von 0,8 mm wurden in einer Matrize bei einer Temperatur von 185 bis 190°C hergestellt, wonach das Separatorblatt in Wasser bei 60°C zweimalig für je 10 Stunden gespült wird. Der hergestellte mikroporöse Separator weist eine durchschnittliche Porengröße von 0,015µ auf, 84% der Poren sind mit Größen unter 0,1µ und besitzt keine Poren über 10µ. Zugfestigkeit 20,5 kg/cm² und Dehnung 0,8%.

Beispiel 8

Das Ausgangsgemisch ist wie im Beispiel 7, indem die zusätzliche Vernetzungskomponente Tetraäthoxysilan 5% ist. Es wird wie im Beispiel 7 verfahren. Der hergestellte Separator weist eine durchschnittliche Porengröße von 0,016µ auf, wobei die Poren unter 0,1µ 83% sind und es sind keine über 10µ vorhanden.

Beispiel 9

Ausgangsgemisch bestehend aus:

1. Niederdruckpolyäthylens — fünfte Gruppe mit einem Schmelzindex bei einer genormten Belastung von 4,8 bis 33%.

2. Füllstoff Weißruß, Marke „Vulkasil S“ — 33%.

3. Weichmachungsmittel — Polyäthylenglykol „Polyox - 400“ — 30%.

4. Zusätzliche Vernetzungskomponente „Äthylsilikat - 40“ — 4%.

Die Verfahrensweise ist wie im Beispiel 7. Der hergestellte mikroporöse Separator besitzt eine durchschnittliche Porengröße von $0,030\mu$, wobei 83% von den Poren unter $0,1\mu$ sind, und es sind keine Poren über 10μ vorhanden.

In Betracht gezogene Druckschriften:

1. DE-Patentschrift Nr. 1496123