



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 400 571 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2259/93

(51) Int.Cl.⁶ : **C08J 9/28**

(22) Anmeldetag: 8.11.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1995

(45) Ausgabetag: 25. 1.1996

(56) Entgegenhaltungen:

US 3351495A US 4849144A

(73) Patentinhaber:

TERRACHEM CHEMISCH TECHNISCHE PRODUKTE
GESELLSCHAFT M.B.H.
A-1140 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

RAPPOLD EVA DR.
WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MIKROPORÖSEN POLYOLEFINBAHNEN ODER -FOLIEN

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Polyolefinbahnen oder -folien, bei dem ein hochmolekulares Polyolefin, ein inerte Füllstoff, vorzugsweise in Form feinteiliger Kieselsäure, und ein Plastifikator in Form eines Mineralöls gemischt, plastifiziert, zu Bahnen geformt und anschließend der Plastifikator extrahiert wird, mit dem Kennzeichen, daß die Bahnen mit Heißwasser behandelt, vorzugsweise über die Oberfläche eines Heißwasserbads geführt sowie anschließend mit einem in bekannter Weise mindestens einen Glykoläther, insbesondere Butylglykol, enthaltenden oder daraus bestehenden Extraktionsmittel extrahiert werden.

AT 400 571 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Polyolefinbahnen oder -folien, bei dem ein hochmolekulares Polyolefin, ein inerte Füllstoff, vorzugsweise in Form feinteiliger Kieselsäure, und ein Plastifikator in Form eines Mineralöls gemischt, plastifiziert, zu Bahnen geformt und anschließend der Plastifikator extrahiert wird.

5 Ein derartiges Verfahren zur Herstellung von Batterieseparatoren ist aus der US-PS 3,351,495 bekannt. Dort wird der Einsatz von Polyolefinen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von mindestens 300.000,-, einem Standardbelastungsschmelzindex von im wesentlichen 0 (ASTM D 1238-57T(E), Standardbelastung 2,160 g) und einer reduzierten Viskosität von mindestens 4 (0,02 g Polyolefin in 100 g Dekalin bei 130 °C) vorgeschlagen.

10 Als bevorzugter Füllstoff wird feinteilige Kieselsäure genannt; als Plastifikatoren wasserunlösliche Stoffe, wie z.B. Kohlenwasserstofföle (Mineralöle) sowie wasserlösliche Stoffe wie z.B. Polyäthylenglykol.

Als Extraktionsmittel für die Kohlenwasserstofföle werden chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Tetrachloräthan, und Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Benzol, Petroläther, Toluol, Cyklohexan und Benzin genannt. Als Extraktionsmittel für Polyäthylenglykol werden Wasser, Äthanol, Methanol und Azeton genannt.

15 Nach dem Stand der Technik müssen in der Ausgangsmischung mindestens 30 Vol.-% Plastifikator vorliegen, wobei der Plastifikator durch sein Herausgelöstwerden als Porenbildner wirkt.

Die Bestandteile werden in einem Homogenmischer, z.B. einem Banburymischer, gemischt, oder durch Schmelzhomogenisieren in einem herkömmlichen Walzenkalanders plastifiziert und durch Extrusion, Walzen, 20 Spritzguß oder Druckguß zu Bahnen geformt. Anschließend werden die Bahnen in Extraktionsbäder gelegt, wo der Porenbildner herausgelöst wird.

Selbstverständlich kann das Polyolefin selbst auch einen nicht herauslösbaren Plastifikator enthalten und es tritt auch der Fall auf, daß der Batterieelektrolyt (z.B. die Batteriesäure) Plastifikator herauslöst bzw. ausschwemmt, wobei der Plastifikator Bestandteil des Elektrolyten werden, vom Elektrolyten abgebaut bzw. 25 im Elektrolyten aufschwimmen (aufrahmen) oder sich darin absetzen kann.

In der Praxis hat sich herausgestellt, daß wasserlösliche Plastifikatoren Folien bzw. Bahnen ergeben, deren Eigenschaften gegenüber mit Mineralölen erhaltenen Produkten weitaus schlechter sind. Daher wird derzeit die Verwendung von Mineralölen bevorzugt, wobei sogenannte Basic Neutral Stocks eingesetzt werden, die naphthenbasisch, paraffinbasisch oder gemischtbasisch sein können.

30 Bei der Extraktion der Mineralöle mit leichten Erdöldestillaten oder chlorierten Kohlenwasserstoffen ergeben sich laufend Recyclingprobleme und die Kosten für die Abluftreinigung und Lösungsmittelrückgewinnung sind enorm.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem auf die Verwendung von leichten Erdöldestillaten oder chlorierten Kohlenwasserstoffen als Extraktionsmittel verzichtet werden kann.

35 Weiterhin wurde herausgefunden, daß bei Verwendung von anorganischen hydrophilen Füllstoffen, wofür nach dem Stand der Technik neben der für sauren Betrieb bevorzugten feindispersen Kieselsäure unter anderem Pulver aus Glimmer, Montmorillonit, Kaolinit, Attapulgit, Talk, Diatomeenerde, Vermiculit, Zeolithen, Kalziumsilikaten und Aluminiumpolysilikaten bekannt sind, ein Großteil des Mineralölporenbildners durch Anwendung von Heißwasser verdrängt werden kann, sodaß nur der Rest herausgelöst werden muß, z.B. ein Restölgehalt von 20 %, bezogen auf Gesamtöl.

Dementsprechend ist bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß vorgesehen, daß die Bahnen mit Heißwasser behandelt, vorzugsweise über die Oberfläche eines Heißwasserbads geführt sowie anschließend mit einem in bekannter Weise mindestens einen Glykoläther, insbesondere Butylglykol, enthaltenden oder daraus bestehenden Extraktionsmittel extrahiert werden.

45 Dabei hat sich als günstig erwiesen, die Bahnen nach der Heißwasserbehandlung und vor der Extraktion zwischenzutrocknen.

In der US-PS 4 849 144 ist angegeben, daß die Porosität von Batterieseparatoren, z.B. aus Polypropylen oder Polyäthylen, durch Extrahieren von Plastifikator und/oder Füllstoff erhöht werden kann. Dabei wird als Plastifikator u.a. Propylencarbonat angeführt und angegeben, daß Propylencarbonat mit Ethylenglykol-Dimethyläther extrahierbar ist. Damit ist die Anwendung eines Glykoläthers in diesem Zusammenhang als Extraktionsmittel bekannt.

Auf der anderen Seite sind in der US-PS 3 351 495 auch wasserlösliche Plastifikatoren genannt, die extrahiert werden.

55 Im vorliegenden Fall geht es aber um ein Hybridverfahren, bei dem ein wasserunlöslicher Plastifikator, nämlich Mineralöl, im ersten Verfahrensschritt großteils durch Heißwasser ausgetrieben, also verdrängt und erst anschließend mit Glykoläther bzw. Glykoläther/Wasser dessen Restgehalt extrahiert wird.

Im Rahmen der Erfindung ist somit vorgesehen, als Extraktionsmittel für den Porenbildner, oder als Bestandteil des Extraktionsmittels, Glykoläther einzusetzen, von denen Butylglykol (Butyl-Cellosolve) beson-

ders bevorzugt ist.

Glykoläther sind großtechnische Produkte und weisen einerseits ein ausgezeichnetes Lösevermögen für Mineralöle auf; andererseits sind sie mit Wasser mischbar und ausgezeichnete Lösungsvermittler.

Aus der Gruppe der Glykoläther, siehe z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, dritte Auflage, Band 3, 1953, S 140,141, auf die vollinhaltlich bezug genommen wird, sind die höhersiedenden Verbindungen bevorzugt.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von zwei Ausführungsvarianten näher beschrieben, wobei von Bahnen mit einer Dicke von 0,55 mm und einer Zusammensetzung

- 10 Gew.-% ultrahochmolekulares Polyäthylen UHM (MG: 3 bis 5 Millionen, enthaltend 4-7,5% Stabilisator, Dichte: 0,93 bis 0,935 g/cm³, Schmelzbereich: 130 - 133 °C nach DSC)
- 30 Gew.-% hochdisperse Fällungskieselsäure (Hydratgehalt mindestens 87 %, BET Oberfläche 200 m²/g, Ölabsorption DBP über 190 ml/1000 g)
- 60 Gew.-% gemischtbasisches Öl als Plastifikator

15

Viscosität	(40 °C) 22 - 25 Cst
"	(100 °C) 4,2 - 4,6 Cst
VI	98
Pourpoint	-9 °C
Flammpunkt Cleveland	210 °C

20

ausgegangen wurde.

Beispiel 1:

25

Die Bahnen werden durch ein Bad mit siedendem Wasser geführt, von dessen Oberfläche das verdrängte Öl abgeschöpft wird (Verweilzeit 1-3 min.) Anschließend werden die Bahnen mit Heißluft von mindestens 105 °C zwischengetrocknet (Verweilzeit 30 s bis 1 min.) und anschließend durch ein Butylglykolbad (105-110 °C, Verweilzeit 1-3 min.) geführt oder mit heißem Butylglykol besprüht.

30

Anschließend werden die Bahnen durch ein siedendes Butylglykol/Wassergemisch geführt, in welchem sich eine Oberphase, die den Hauptanteil Öl enthält, mit einer Dichte von etwa 0,952 abscheidet, die Unterphase hat eine Dichte von etwa 0,989.

Anschließend werden die Bahnen getrocknet.

Aus der Oberphase wird zuerst das Wasser und dann das Butylglykol (Kp 167-173 ° gegenüber dem Siedebereich des Mineralöls von etwa 330-450 °C) abdestilliert.

35

Beispiel 2:

Es wurde gemäß Beispiel 1 vorgegangen, die zwischengetrockneten Bahnen jedoch direkt einem Butylglykol/Wasserbad (D-0,952) mit 98 °C zugeführt. Das dort verwendete Butylglykol/Wassergemisch wird erhalten, indem ein Teil des Inhalts des nachfolgenden Bades abgezweigt und auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Bei Raumtemperatur scheidet sich Öl als solches ab und wird abgetrennt. Beim nachfolgenden Erhitzen tritt wiederum eine Oberphase D 0,952 (ohne Öl) und eine Unterphase D-0,989 auf. Die Oberphase bildet das Butylglykol/Wassergemisch für das Bad mit 98 °C, die Unterphase wird dem nachfolgenden siedenden Butylglykol/Wassergemischbad zugeführt.

45

Die Trocknungsluft wird im Kreislauf geführt, wobei im Nebenstrom eine Tieftemperaturkondensation für Butylglykol vorgesehen ist, sodaß keine weitere Abluftreinigung erforderlich ist.

Patentansprüche

50

1. Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Polyolefinbahnen oder -folien, bei dem ein hochmolekulares Polyolefin, ein inerte Füllstoff, vorzugsweise in Form feinteiliger Kieselsäure, und ein Plastifikator in Form eines Mineralöls gemischt, plastifiziert, zu Bahnen geformt und anschließend der Plastifikator extrahiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bahnen mit Heißwasser behandelt, vorzugsweise über die Oberfläche eines Heißwasserbads geführt sowie anschließend mit einem in bekannter Weise mindestens einen Glykoläther, insbesondere Butylglykol, enthaltenden oder daraus bestehenden Extraktionsmittel extrahiert werden.

55

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bahnen nach der Heißwasserbehandlung und vor der Extraktion getrocknet werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55