



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **168045**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ **C 08 F 114/06, H 01 M 2/16**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr 875074
(22) Inng. dag 04.12.87
(24) Løpedag 04.12.87
(41) Alm. tilgj. 07.06.88
(44) Utlegningsdag 30.09.91
(62)

(86) Int. inng. dag og søknadsnummer

(85) Videreføringsdag
(30) Prioritet 06.12.86, DE, 3641815

(71/73) Søker/Innehaver Hüls AG, D-4370 Marl 1, DE
(72) Oppfinner(e) Heimo Bieringer, Reken, DE
Klaus Engel, Duisburg, DE
(74) Fullmektig Onsagers Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte til fremstilling av en sinterbar, findelt formmasse av polyvinylklorid og anvendelse av en slik formmasse.

(56) **Anførte publikasjoner** Europeisk (EP) patentsøknad, publ.nr. 0137360, USA (US) patent nr. 4206298

(57) **Sammendrag**

En sinterbar, findelt formmasse på basis av polyvinylklorid fremstilles ved suspensjonspolymerisering av vinylklorid i nærvær av en suspensjonsmiddelblanding bestående av en sulfatert karbohydrat-ester og en celluloseeter. Massene kan anvendes til fremstilling av sintrede formlegemer, f.eks. skilleplater. Formlegemene resp. platene oppviser lav elektrisk motstand og høy porøsitet med stort syreforrådsvolum.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til fremstilling av en sinterbar, findelt formmasse ved homopolymerisering av vinylklorid i vandig suspensjon, idet der foruten et suspensjonsmiddel anvendes et kosuspensjonsmiddel fra klassen av sulfaterte karbohydratestere. Oppfinnelsen angår også anvendelse av en slik formmasse til fremstilling av skilleplater for elektriske celler.

Det er kjent å anvende formmasser på basis av polyvinylklorid til fremstilling av sintrede formlegemer, spesielt skilleplater for elektrisk celler.

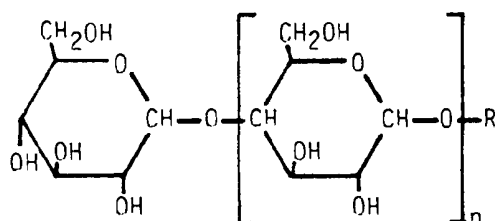
I DE 23 10 431 C3 er der beskrevet en fremgangsmåte hvor man for fremstilling av suspensjonspolymerisatet foruten de vanlige suspensjonsstabilisatorer og ikke-ionogene fuktemidler anvender en fri emulgatorsyre. Sintrede plater med god fuktbarhet og gode mekaniske egenskaper kan riktignok fremstilles fra slike polymerer, men deres elektriske motstand er forholdsvis høy.

I DE 33 34 667 A er der beskrevet en fremgangsmåte hvor der etter vinylkloridpolymeriseringen og før tørkingen av det findelte polymerisat tilsettes minst ett ikke-ionogent fuktemiddel og en ikke-overflateaktiv syre. Også med slike polymerer er det mulig å fremstille sintrede plater som har gode mekaniske egenskaper og lav elektrisk motstand.

Under forsøkene på å optimere bruksegenskapene av elektriske celler, spesielt bilbatterier, har man fastslått at batteriets kaldstartytelse kan forbedres betydelig ved en nedsatt elektrisk motstand. Det er altså ønskelig å fremstille sintrede plater som oppviser en lavest mulig elektrisk motstand. Der ønskes også sintrede plater som ved en bestemt platetykkelse og styrke har en høy porøsitet. En høy porøsitet av de sintrede plater betyr nemlig et større syreforrådsvolum og tillater en reduksjon av batterivolumet.

Det er nå fastslått at det er mulig å fremstille sintrede plater med lav elektrisk motstand og høy porøsitet ved at man for sintringen anvender et findelt polyvinylklorid som er fremstilt ved suspensjonspolymerisering av vinylklorid ved $40-80^{\circ}\text{C}$ i nærvær av minst én oljeoppløselig aktivator som spaltes i radikaler, eventuelt molekyllstørrelsesregulerende midler og celluloseetere som suspensjonsstabilisatorer, hvis man anvender 0,5-1 vektprosent, regnet på monomeren, av en suspensjonsmiddelblanding bestående av

(a) 10-90 vektprosent, regnet på blandingen, av en karbohydrat-ester dannet av et karbohydrat med følgende formel:



hvor n er et tall fra 0 til 99 og R er resten av en 2- til 6-verdig, alifatisk, lineær eller forgrenet alkohol med 2-12 karbonatomer pr. molekyl, og en mettet eller umettet, lineær eller forgrenet karboksylsyre med 6-24 karbonatomer pr. molekyl, idet karbohydratesteren er sulfatert i en grad på 10-95%, og

(b) 90-10 vektprosent metylcellulose, metylhydroksyetylcellulose, metylhydroksypropylcellulose, hydroksyetylcellulose eller hydroksypropylcellulose som i 2 vektprosenters vandig oppløsning ved 20°C har en viskositet på $15-500 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

I en gunstig utførelsesform av fremgangsmåten består bestanddel (b) av 90-10 vektprosent metylcellulose, metylhydroksyetylcellulose eller metylhydroksypropylcellulose med en molekyllær substitusjonsgrad av metoksygruppen på 1,4-2,4 og en molær substitusjonsgrad av den eventuelt foreliggende hydroksy-

alkoksygruppe på 0,08-0,28, eller hydroksyetylcellulose eller hydroksypropylcellulose med en molær substitusjonsgrad på 1-3,5.

Fortrinnsvis anvendes bestanddel (a) i mengder på 20-80 vektprosent, regnet på suspensjonsmiddelblandingen. En særlig gunstig kombinasjon av egenskaper for polyvinylkloridharpiksen oppnås med suspensjonsmiddelblandinger som, som bestanddel (b), inneholder en metylhydroksypropylcellulose med en viskositet på 50-100 mPa·s i en mengde på 20-80, fortrinnsvis 70-30 vektprosent.

I en foretrukket utførelsesform av fremgangsmåten er sulfateringsgraden av karbohydratesteren 20-90%.

Forestringsgraden av karbohydratesteren er fortrinnsvis 10-95%, spesielt 20-90%.

Den sulfaterte karbohydratester som skal anvendes som bestanddel (a), kan fås ved sulfatering av en karbohydratester fremstilt i henhold til DE-OS 24 23 278. En generell beskrivelse av sulfateringen kan man finne hos E.E. Gilbert, Sulfonation and related Reactions, side 336, Interscience Publishers, New York - London - Sydney (1965).

Det karbohydrat som ligger til grunn for karbohydratesteren, er bygget opp av aglykon og en karbohydratrest. Karbohydratresten inneholder 1-100, fortrinnsvis 1-50, og spesielt 1-15, anhydroglykoseenheter som kan være knyttet sammen alfa- og/eller beta-glykosidisk. Karbohydratresten kan ha en enhetlig molekylstruktur, men er fortrinnsvis en blanding av karbohydrater med forskjellige antall anhydroglykoseenheter.

Aglykonet R-OH kan være en 2- til 6-verdig, alifatisk, lineær eller forgrenet alkohol med 2-12 karbonatomer pr. molekyl.

For eksempel kommer følgende alkoholer på tale:

etylenglykol, 1,2-propylenglykol, 1,3-propylenglykol, 1,2-butylenglykol, 1,4-butandiol, 1,6-heksandiol, glycerol, tri-

metylpropanol, erytritol, pentaerytritol, pentoler såsom arabitol og xylitol, og heksoler såsom sorbitol, mannitol og dulcitol.

Det av aglykon og anhydroglykoseenheter sammensatte karbohydrat kan forestres med mettede eller umettede, lineære eller forgrenede, alifatiske karboksylsyrer resp. blandinger av karboksylsyrer som inneholder 6-24 karbonatomer pr. molekyl.

Karboksylsyrer som kan anvendes er f.eks.:

Kaprinsyre, kaprylsyre, kaprinsyre, laurinsyre, myristinsyre, palmitinsyre, stearinsyre, arachinsyre, behensyre, lignocerinsyre, palmitolein, oljesyre, elaidinsyre, linolsyre, linolensyre, ricinolsyre eller blandinger svarende til disse naturlige triglycerider, f.eks. rapsoljefettsyre, talloljefettsyre, kokosfettsyre, soyaoljefettsyre, ricinusoljefettsyre, palmekjerneoljefettsyre, palmeoljefettsyre, arachinoljefettsyre, bomullsfrøoljefettsyre, solsikkeoljefettsyre, linoljefettsyre, talgfettsyre og fiskeoljefettsyre.

Den molare mengde av de i karbohydratesteren foreliggende fettsyrer utgjør minst én mol, regnet på karbohydratet, og fortrinnsvis 0,5-2 mol pr. anhydroglykoseenhet, og den øvre mengde er begrenset av det samlede antall OH-grupper som står til disposisjon i aglykonet og anhydroglykoseenhetene, dvs. i det samlede karbohydrat.

Sulfateringsreaksjonen av karbohydratesteren blir gjennomført slik at der fås sulfateringsgrader på 10-95%, fortrinnsvis 20-90%. Graden av sulfatering kan styres ved valg av reaksjonstemperatur, reaksjonsvarighet og molforholdet mellom f.eks. klorsvovelsyre og karbohydratester.

Den oppnådde sulfateringsgrad kan fastslås ved en analysemetode som er beskrevet i K. Lindner, Tenside - Textilhilfsmittel - Waschrohstoffe, bind III, 3058, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, (1971).

Polymeriseringen av polyvinylkloridet i vandig suspensjon foretas i nærvær av 0,001-3 vektprosent, fortrinnsvis 0,01-0,3 vektprosent, regnet på monomeren, av radikaldannende katalysatorer, f.eks. diarylperoksid, diacylperoksider såsom diacetyl-, acetylbenzen-, dilauroyl-, dibenzoyl-, bis-2,4-diklorbenzoyl- og bis-2-metylbenzoylperoksid, dialkylperoksider såsom di-tert.-butylperoksid, perestere såsom tert.-butylperkarbonat, tert.-butylperacetat, tert.-butylloctoat og tert.-butylperpivalat, dialkylperoksydikarbonater såsom diisopropyl-, dietylheksyl-, dicykloheksyl- og dietylcykloheksylperoksydikarbonater, blandede anhydrider av organiske sulfopersyrer og organiske syrer såsom acetylcykloheksylsulfonylperoksid og som polymerisasjonskatalysatorer kjente azoforbindelser såsom azoisosmørsyrenitril og i tillegg eventuelt tilsetninger av persulfater såsom kalium-, natrium- eller ammoniumpersulfat, hydrogenperoksid, tert.-butylhydroperoksid eller andre vannoppløselige peroksider samt blandinger av forskjellige katalysatorer, idet peroksid-katalysatorer også kan anvendes i nærvær av 0,012-1 vektprosent, regnet på monomeren, av en eller flere reduserende stoffer som er egnet til å bygge opp et redoks-katalysatorsystem, f.eks. sulfitter, bisulfitter, ditionitter, tiosulfater og aldehydsulfoksylater såsom Na-formaldehydsulfoksylat.

Polymerisasjonen kan gjennomføres til en monomeromsetning av vinylkloridet på 60-95%, fortrinnsvis 70-85%, ved 40-80°C, fortrinnsvis 50-70°C. Av økonomiske grunner velges en høyest mulig endelige omsetning, samtidig som der med suspensjonsmiddelsystemet ifølge oppfinnelsen fås vinylkloridpolymerisater hvis kornporøsitet (bestemt ved mykneropptak ved værelsestemperatur i henhold til DIN 53 417/1) også da ennå er meget høyt, nærmere bestemt mer enn 25%.

Etter polymerisasjonen kan der eventuelt tilsettes et ikke-ionisk eller amfotert fuktemiddel før hovedmengden av den vandige fase fraskilles og produktet tilføres et tørkeapparat.

Man bestemmer følgende karakteristika for vinylkloridpolymerisatet:

Massetetthet som styrtegods	: i henhold til DIN 53 468
Mykneropptak	: i henhold til DIN 53 417/1 (sentrifugeringsmetode)
Kornstørrelsesfordeling	: i henhold til DIN 53 734 (luftstrålesikting).

Oppfinnelsen går også ut på en anvendelse av de sinterbare, findelte formmasser som fremstilles ved fremgangsmåten, til fremstilling av sintrede formlegemer, f.eks. isolasjonsmateriale, fyllegemer for kjøletårn, filtre, vannfordampere i varmelegemer eller ionevekslere, men spesielt til fremstilling av skilleplater for elektriske celler.

Fra formmasser fremstilt i henhold til oppfinnelsen er det mulig ved hjelp av sintring å fremstille skilleplater som har en meget lav elektrisk motstand, en høy plateporøsitet og en høy strekkstyrke.

Fremstillingen av de sintrede plater finner sted på vanlig måte ved påføring av en bestemt skikttykkelse av polyvinylkloridpulveret på et stålbånd, som deretter for sintring føres inn i en ovn med luftsirkulasjon (230°C). Oppholdstiden og dermed styrken av sintringen velges slik at der med produkter i henhold til teknikkens stand fås skilleplater hvis egenskaper fremgår av sammenligningseksempel 1.

Gjennomgangsmotstanden for skilleplatene bestemmes analogt med den i DE 23 10 431 A beskrevne fremgangsmåte med et mikroohmmeter. Strekkstyrken bestemmes i henhold til DIN 53 455.

Oppfinnelsen er nærmere forklart gjennom følgende eksempler.

Fremstilling av den sulfaterte karbohydratester

Til en oppløsning av 1,5 mol karbohydratester i 1,5 l metylenklorid ble der i løpet av 1 time ved 0°C under gjennomføring av en nitrogenstrøm (0,5 l/m) dråpevis tilsatt tilsammen 1,5 mol klorsvovelsyre oppløst i 200 ml metylenklorid. Man om-

rørte i 4 timer ved 0°C og tilsatte 1 l isvann. Den vandige fase ble nøytralisert med natronlut og bleket med 30 ml 30%'s hydrogenperoksid. Det sulfaterte produkt hadde en sulfateringsgrad på 75% og ble viderebearbeidet som oppnådd vandig oppløsning.

De følgende mengdeangivelser er i form av vektdeler (vd).

Sammenligningseksempel 1 (analogt med DE 23 10 431 C3)

I en 40 l's polymerisasjonsautoklav ble følgende blanding polymerisert ved 59°C og 340 omdr./min til et resttrykk på 6 bar:

1000	vd vinylklorid
2000	vd avionisert vann
4	vd metylcellulose (viskositet 400 mPa.s i 2 vektprosents oppløsning ved 20°C)
1	vd n-dodecylbenzensulfonsyre
0,4	vd polyoksyetylen-sorbitanmonolaurat
1	vd dicetylperoksydikarbonat.

Det finkornede polymerisasjonsslam ble frafiltrert, og polymerisatet ble tørket i vakuumskap.

Pulveret, som hadde en lav kornporøsitet, gav sintrede plater med høy elektrisk gjennomgangsmotstand (se tabell 1).

Eksempel 1

I en 40 l's polymerisasjonsautoklav ble følgende blanding polymerisert ved 54°C og 340 omdr./min til et resttrykk på 5 bar:

1000	vd vinylklorid
2000	vd avionisert vann
5	vd metylhydroksypropylcellulose (METHOCEL F 50 fra DOW Chem. Co., Midland, USA)

- 2 vd karbohydratestersulfat med en sulfateringsgrad på 80% og på basis av rapsoljefettsyre-polyglycosylsorbitolester med $n = 12$ og et molforhold mellom anhydroglykose og karboksylsyre på 1:1
- 1 vd dicetylperoksydikarbonat.

Etter avgassing av restmonomeren ble 1 vd av et ikke-ionisk fuktemiddel, nærmere bestemt et addisjonsprodukt av 3 mol propylenoksid og 1 mol etylenoksid, rørt inn, det finkornede polymerisasjonsslam frafiltrert og polymerisatet tørket i vakuumskap.

Pulveret hadde en høy kornporøsitet og gav ved bearbeidelse sintrede plater med meget lav elektrisk gjennomgangsmotstand og god strekkstyrke (tabell 1).

Eksempel 2

I en 40 l's polymerisasjonsautoklav ble følgende blanding polymerisert ved 54°C og 340 omdr./min til et resttrykk på 6 bar:

1000 vd vinylklorid

2000 vd avionisert vann

- 4 vd metylhydroksypropylcellulose (METHOCEL F 50 fra DOW Chem. Co., Midland, USA) med molekylær substitu-sjonsgrad på 2,0 og viskositet på 50 mPa·s, målt som 2 vektprosent vandig oppløsning ved 20°C
- 3 vd karbohydratestersulfat med en sulfateringsgrad på 57% og på basis av rapsoljefettsyre-polyglycosylsorbitolester med $n = 12$ og et molforhold mellom anhydroglykose og karboksylsyre på 2:1
- 1 vd dicetylperoksydikarbonat.

Etter avgassing av restmonomeren ble 1 vd av et ikke-ionisk fuktemiddel, nærmere bestemt et addisjonsprodukt av 3 mol propylenoksid og 1 mol etylenoksid, rørt inn, det finkornede

polymerisasjonsslam frafiltrert og polymerisatet tørket i vakuumskap.

Pulveret gav ved bearbeidelse sintrede plater med meget lav elektrisk gjennomgangsmotstand og god strekkstyrke (tabell 1).

Sammenligningseksempel 2

Man gikk frem som i eksempel 1, men anvendte som karbohydrat-estersulfat 3 vd av en type med en sulfateringsgrad på 7%.

Pulveret kunne under de valgte betingelser ikke sintres til plater. Med endrede sintringsbetingelser oppnådde man utelukkende ikke-porøse, termisk sterkt skadede, sintrede plater som ikke egnet seg for anvendelse som skilleplater i batterier.

Tabell 1

	PVC-pulverdata			Data for den sintrede skilleplate	
	Massetetthet som styrte- gods (g/l)	Mykneropptak (vektprosent)	Midlere kornstørrelse $\bar{K}$ (μm)	Elektrisk gjennomgangs- motstand (mOhm/dm ²)	Strekstyrke (N/mm ²)
Sammenlign.- eksempel 1	415	15	27	1,6	9,8
Sammenlign.- eksempel 2	462	22,5	35	1)	1)
Eksempel 1	405	30	34	0,8	10,3
Eksempel 2	437	27	40	0,9	7,5

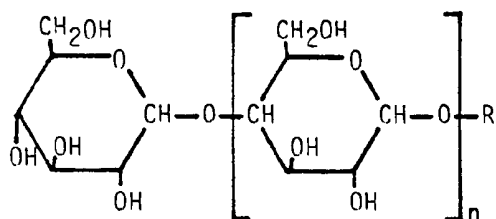
1) Pulveret kunne ikke sintres.

PATENTKRAV:

1. Fremgangsmåte til fremstilling av en sinterbar, findelt formmasse på basis av polyvinylklorid ved suspensjonspolymerisering av vinylklorid ved $40-80^{\circ}\text{C}$ i nærvær av minst én oljeoppløselig aktivator som spaltes i radikaler, eventuelt molekylstørrelsesregulerende midler og celluloseetere som suspensjonsstabilisatorer,

k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender 0,5-1 vektprosent, regnet på monomeren, av en suspensjonsmiddelblanding bestående av

(a) 10-90 vektprosent, regnet på blandingen, av en karbohydrat-ester dannet av et karbohydrat med følgende formel:



hvor n er et tall fra 0 til 99 og R er resten av en 2- til 6-verdig, alifatisk, lineær eller forgrenet alkohol med 2-12 karbonatomer pr. molekyl, og en mettet eller umettet, lineær eller forgrenet karboksylsyre med 6-24 karbonatomer pr. molekyl, idet karbohydrat-esteren er sulfatert i en grad på 10-95%, og

(b) 90-10 vektprosent metylcellulose, metylhydroksyetylcellulose, metylhydroksypropylcellulose, hydroksyetylcellulose eller hydroksypropylcellulose, som i 2 vektprosenters vandig oppløsning ved 20°C har en viskositet på $15-500 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bestanddelene (a) og (b) anvendes i et vektforhold på mellom 20:80 og 80:20.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, karakterisert ved at bestanddel (b) er en metylhydroksypropylcellulose med en viskositet på 50-100 mPa·s og utgjør 30-70 vektprosent av den samlede suspensjonsmiddelblanding.

4. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at sulfateringsgraden av karbohydratesteren er 20-90%.

5. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at forestringsgraden av karbohydratesteren er 10-95%.

6. Anvendelse av de formmasser som fremstilles i henhold til et av de foregående krav, til fremstilling av sintrede formlegemer, spesielt skilleplater for elektriske celler.