



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.<sup>2</sup>: C 08 F 114/06  
C 08 F 2/18  
H 01 M 2/16  
C 08 J 9/24



**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT A5**

⑪

**617 213**

<p>⑲ Gesuchsnummer: 2852/74</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 28.02.1974</p> <p>㉓ Priorität(en): 02.03.1973 DE 2310431 18.01.1974 DE 2402314</p> <p>㉔ Patent erteilt: 14.05.1980</p> <p>④5 Patentschrift veröffentlicht: 14.05.1980</p>	<p>⑦3 Inhaber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. (DE).</p> <p>⑦2 Erfinder: Dr. Karl-Heinz Reichert, Krailling (DE) Dr. Heiner Zimmermann, Hofheim/Taunus (DE) Dr. Wolf-Dieter Mitterberger, Burgkirchen/Alz (DE) Dr. Rolf Kränzle, Burgkirchen/Alz (DE) Dr. Kasimir Ruchlak, Burgkirchen/Alz (DE) Christoph Heinze, Burghausen/Salzach (DE)</p> <p>⑦4 Vertreter: Brühwiler &amp; Co., Zürich</p>
---	---

⑤4 **Verfahren zur Herstellung von sinterfähigen feinteiligen Polyvinylchlorid-Formmassen.**

⑤7 Eine sinterfähige feinteilige Polyvinylchlorid-Formmasse wird durch Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid in wässriger Phase mittels eines öllöslichen Aktivators in Gegenwart eines Suspensionsstabilisators und eines nichtionogenen Netzmittels und Abtrennung und Trocknung des Polymerisats, wobei ein Emulgator mitverwendet wird, hergestellt. Als Emulgator wird eine Emulgatorsäure, die zu der aus den Alkylarylsulfonsäuren mit 3 bis 16 C-Atomen in der Alkylgruppe und den Alkylsulfonsäuren mit 8 bis 16 C-Atomen bestehenden Klasse gehört, oder ein Gemisch von zu dieser Klasse gehörenden Emulgatorsäuren verwendet, und zwar in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf monomeres Vinylchlorid. Dabei wird entweder die Gesamtmenge dieser Emulgatorsäure(n) bei der Polymerisation eingesetzt, oder es wird von der Gesamtmenge dieser Emulgatorsäure(n) ein 30 bis 80 % ausmachender Teil vor und gegebenenfalls auch noch während der Polymerisation zugegeben und der restliche, 70 bis 20 % ausmachende Teil wird auf das Polymerisat nach dessen Abtrennung aufgebracht.

So erhaltene Polyvinylchlorid-Formmassen eignen sich für die Herstellung gesinterter Separatorplatten für elektrische Zellen.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer sinterfähigen feinteiligen Polyvinylchlorid-Formmasse durch Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid in wässriger Phase mittels eines öllöslichen Aktivators in Gegenwart eines Suspensionsstabilisators und eines nichtionogenen Netzmittels und Abtrennung und Trocknung des Polymerisats, wobei ein Emulgator mitverwendet wird, dadurch gekennzeichnet, dass man als Emulgator eine Emulgatorsäure, die zu der aus den Alkylarylsulfonsäuren mit 3 bis 16 C-Atomen in der Alkylgruppe und den Alkylsulfonsäuren mit 8 bis 16 C-Atomen bestehenden Klasse gehört, oder ein Gemisch von zu dieser Klasse gehörenden Emulgatorsäuren verwendet, und zwar in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf monomeres Vinylchlorid, wobei man entweder die Gesamtmenge dieser Emulgatorsäure(n) bei der Polymerisation einsetzt oder aber von der Gesamtmenge dieser Emulgatorsäure(n) einen 30 bis 80% ausmachenden Teil vor und gegebenenfalls auch noch während der Polymerisation zugibt und den restlichen, 70 bis 20% ausmachenden Teil auf das Polymerisat nach dessen Abtrennung aufbringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,08 bis 0,3 Gew.-% der genannten Emulgatorsäure(n), bezogen auf monomeres Vinylchlorid, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Emulgator eine Monoalkylbenzolsulfonsäure, deren Alkylgruppe 8 bis 14 C-Atome aufweist, einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Emulgator eine n-Alkylsulfonsäure mit 8 bis 16 C-Atomen einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man vor und gegebenenfalls auch während der Polymerisation nur 30 bis 80% der eingesetzten Gesamtmenge an Emulgatorsäure der genannten Art, gegebenenfalls auch der eingesetzten Gesamtmenge an Suspensionsstabilisator und/oder nichtionogenem Netzmittel, zugibt und die restlichen 70 bis 20% der Gesamtmenge an Emulgatorsäure der genannten Art, gegebenenfalls auch an Suspensionsstabilisator und/oder nichtionogenem Netzmittel, auf das gebildete Polymerisat nach dessen Abtrennung aufbringt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 40 bis 60% der eingesetzten Gesamtmenge an Emulgatorsäure der genannten Art, gegebenenfalls auch der eingesetzten Gesamtmenge an Suspensionsstabilisator und/oder nichtionogenem Netzmittel vor und gegebenenfalls während der Polymerisation zugibt und die restlichen 60 bis 40% auf das gebildete Polymerisat nach dessen Abtrennung aufbringt.

7. Verwendung von sinterfähigen, feinteiligen Polyvinylchlorid-Formmassen mit einem K-Wert von 60 bis 75, einem Schüttgewicht von 350 bis 500 g/l, einer Weichmacheraufnahme von 12 bis 25 Gew.-%, einer mittleren Korngrösse von 15 bis 35 µm und einer Kornverteilung von 60 bis 98 Gew.-% kleiner als 33 µm, 2 bis 35 Gew.-% von 33 bis 63 µm, 0 bis 4,5 Gew.-% von 63 bis 125 µm und 0 bis 0,5 Gew.-% grösser als 126 µm, die nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhalten wurden, zur Herstellung gesinterter Separatorplatten für elektrische Zellen.

8. Verwendung nach Anspruch 7 zur Herstellung gesinterter Separatorplatten für Akkumulatoren mit einer Reissfestigkeit von 80 bis 150 kg/cm<sup>2</sup>, einer Reissdehnung von 6 bis 11%, einer Wasseraufnahme von 40 bis 100% und einer kapillaren Steighöhe von 120 bis 180 mm, bezogen auf eine Platte mit einer Blattstärke von 0,5 mm.

Es ist bekannt, Polyvinylchlorid zur Herstellung von Separatorplatten für Batterien einzusetzen. Zunächst wurde bereits versucht, Produkte für diesen Zweck einzusetzen, die nach den üblichen Verfahren der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid hergestellt worden waren. Solche Vinylchlorid-Suspensionspolymerisate besitzen jedoch in der Regel eine zu grosse mittlere Teilchengrösse, was zu sehr grobporigen Sinterplatten führt. Aber selbst ein feinteiliges Suspensions-Material besitzt noch den Nachteil einer sehr schweren Benetzbarkeit, wodurch der Hindurchgang des Elektrolyten behindert wird.

In der DE-OS 2 127 654 wird daher vorgeschlagen, ein Suspensionspolymerisat im Gegenwart von bekannten Suspensionsstabilisatoren, wie Alkyl- und Hydroxyalkylcellulose sowie in Gegenwart von bekannten Emulgatorsalzen, wie den Alkalisalzen von Alkylsulfaten, von Alkylbenzolsulfonaten oder von Dialkylsulfobornsteinsäureestern, herzustellen und zusätzlich nichtionische Mittel zuzusetzen, wie beispielsweise bestimmte Block-Copolymerisate oder Kondensationsprodukte von Alkylnoxiden. Dadurch kann zwar die Benetzbarkeit verbessert werden, jedoch ist auch das so erhaltene Vinylchlorid-Suspensionspolymerisat für sich allein als Separatormaterial wenig geeignet, da es schlechte Verarbeitungseigenschaften (beim Aufbringen mit der Rakel oder beim Walzen) aufweist; auch sind die mechanischen Eigenschaften (insbesondere Reissdehnung und Reissfestigkeit) ziemlich unbefriedigend. Daher wird in der DE-OS 2 127 654 vorgeschlagen, ein solchermaßen erhaltenes Suspensionspolymerisat mit 5 bis 50 Gew.-% eines üblichen Emulsions-Polyvinylchlorids abzumischen, um besser sinterfähige Formmassen zu erhalten. Dadurch werden nun zwar die Verarbeitungseigenschaften und auch die Benetzungseigenschaften verbessert, man muss jedoch in Kauf nehmen, dass die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Sinterplatten noch weiter verschlechtert werden. Ausserdem neigen derart hergestellte Separatorplatten wegen des hohen Emulgatorgehaltes im Akkumulator zum Schäumen.

Alle diese Nachteile können beseitigt werden, wenn man ein Vinylchlorid-Suspensionspolymerisat verwendet, bei dessen Herstellung ausser üblichen Suspensionsstabilisatoren und nicht-ionogenen Netzmitteln statt Emulgatorsalze freie Emulgatorsäuren eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren zur Herstellung einer sinterfähigen feinteiligen Polyvinylchlorid-Formmasse durch Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid in wässriger Phase mittels eines öllöslichen Aktivators in Gegenwart eines Suspensionsstabilisators und eines nicht-ionogenen Netzmittels und Abtrennung und Trocknung des Polymerisats, wobei ein Emulgator mitverwendet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Emulgator eine Emulgatorsäure, die zu der aus den Alkylarylsulfonsäuren mit 3 bis 16 C-Atomen in der Alkylgruppe und den Alkylsulfonsäuren mit 8 bis 16 C-Atomen bestehenden Klasse gehört, oder ein Gemisch von zu dieser Klasse gehörenden Emulgatorsäuren verwendet, und zwar in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf monomeres Vinylchlorid, wobei man entweder die Gesamtmenge dieser Emulgatorsäure(n) bei der Polymerisation einsetzt oder aber von der Gesamtmenge dieser Emulgatorsäure(n) einen 30 bis 80% ausmachenden Teil vor und gegebenenfalls auch noch während der Polymerisation zugibt und den restlichen, 70 bis 20% ausmachenden Teil auf das Copolymerisat nach dessen Abtrennung aufbringt.

Ausserdem ist Gegenstand der Erfindung auch die Verwendung einer sinterfähigen feinteiligen Formmasse aus Suspensions-Polyvinylchlorid, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhalten wurde, zur Herstellung von gesinterten Separatorenplatten für Batterien einzusetzen.

torplatten für elektrische Zellen, insbesondere Akkumulatoren.

Als Separatorplatten für Akkumulatoren sind besonders jene mit einer Reissfestigkeit von 80 bis 150 kg/cm<sup>2</sup>, einer Reissdehnung von 6 bis 11%, einer Wasseraufnahme von 40 bis 100% und einer kapillaren Steighöhe von 120 bis 180 mm, bezogen auf eine Platte mit einer Blattstärke von 0,5 mm, geeignet.

Als Alkylarylsulfonsäuren kommen die Dialkylarylsulfonsäuren des Naphthalins oder Benzols in Betracht, vorzugsweise jedoch die Monoalkylarylsulfonsäuren und insbesondere die Monoalkylbenzolsulfonsäuren. Die Alkylgruppen enthalten 3 bis 16, vorzugsweise 8 bis 14, insbesondere aber 10 bis 12 C-Atome. Sie können verzweigt oder geradkettig sein, vorzugsweise geradkettig. Zu diesen Sulfonsäuren gehören beispielsweise die Dodecyl- und Nonylbenzolsulfonsäuren wie auch die Diisobutyl-, Diisopropyl- und Di-tert.-butyl-naphthalinsulfonsäuren. Es kommen ferner in Betracht Alkylsulfonsäuren mit 8 bis 16, vorzugsweise 12 bis 14 C-Atomen.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Sulfonsäuren können in reiner Form oder als Gemische eingesetzt werden. Die Alkylarylsulfonsäuren entstehen insbesondere durch Direktsulfonierung der entsprechenden Alkylbenzole oder der Gemische solcher Alkylbenzole mit SO<sub>3</sub> oder Oleum. Die Alkylsulfonsäuren werden beispielsweise nach dem Verfahren der Sulfoxidation mit SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> aus entsprechenden Rohöl- bzw. Paraffinfraktionen hergestellt. Die erfindungsgemässe Anwendungsmenge der genannten Sulfonsäuren beträgt 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,08 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf monomeres Vinylchlorid.

Als öllösliche Aktivatoren, d. h. Polymerisationsinitiatoren, können die üblichen öllöslichen Initiatoren zugesetzt werden, wie z. B. Lauroylperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat oder Cyclohexylsulfonylacetylperoxid.

Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart von geeigneten Suspensionsstabilisatoren, wie Alkyl- und Hydroxyalkylcellulosen; beispielsweise sind zu nennen Methyl- oder Äthylcellulose sowie Hydroxyäthyl- oder Hydroxypropylcellulose sowie deren Mischäther, wie Hydroxypropyl-methylcellulose. Geeignet sind aber auch andere bekannte Suspensionsstabilisatoren, wie Polyvinylalkohol oder teilverseifte Polyvinylester. Diese Suspensionsstabilisatoren werden dem Polymerisationsansatz im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf monomeres Vinylchlorid, zugegeben. Die Viskosität der eingesetzten Suspensionsstabilisatoren (als 2 gew.-%ige Lösung bei 20 °C) soll zweckmässig von 200 bis 700 cP, vorzugsweise von 300 bis 500 cP, betragen.

Ferner ist die Polymerisation in Gegenwart eines nichtionogenen Netzmittels durchzuführen. Dieses wird zweckmässig in Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf monomeres Vinylchlorid, eingesetzt. Geeignet sind insbesondere Sorbitanfettsäureester, Polyoxyäthylensorbitanfettsäureester, aber auch die Polymerisate und Copolymerisate von Alkylenoxiden, wie Äthylen- oder Propylenoxid sowie deren Alkyl- und Aryläther und Alkansäureester.

Die Suspensionsstabilisatoren, Emulgatorsäuren und nichtionogenen Netzmittel können der Polymerisationsflotte vor Beginn der Polymerisation zugesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, Teilmengen dieser, für die Polymerisation zu verwendenden Hilfsmittel (eines oder mehrerer) von maximal 50% ab Beginn der laufenden Polymerisation kontinuierlich oder in Portionen nachzuschleusen.

In einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung werden vor und gegebenenfalls auch während der Polymerisation nur 30 bis 80% der eingesetzten Gesamtmenge an Emulgatorsäure, gegebenenfalls auch der eingesetzten Gesamtmenge an Suspensions-Stabilisator und/oder nicht-ionogenem Netzmittel, zugegeben; die restlichen 70 bis 20% der Gesamtmenge an Emulgatorsäure, gegebenenfalls auch an Suspensions-Stabilisator und/oder nicht-ionogenem Netzmittel, werden auf das gebil-

dete Polymerisat nach der Abtrennung aufgebracht.

Insbesondere werden bei dieser Ausführungsform 40 bis 60% der Gesamtgewichtsmenge an Emulgatorsäure, gegebenenfalls auch an Suspensions-Stabilisator und/oder nichtionogenem Netzmittel, vor und gegebenenfalls auch noch während der Polymerisation zugegeben und die restlichen 60 bis 40% auf das Polymerisat nach der Abtrennung aufgebracht. Die Abtrennung des gebildeten Polymerisats von der wässrigen Flotte wird nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Zentrifugieren, durchgeführt.

Das Aufbringen der Emulgatorsäure sowie gegebenenfalls des Suspensions-Stabilisators und/oder nichtionogenen Netzmittels soll vorteilhaft so erfolgen, dass eine möglichst gleichmässige Durchmischung und dadurch möglichst vollständige Umhüllung der Polymerisatpartikel mit der die Emulgatorsäure enthaltenden Phase erzielt wird, beispielsweise durch Aufsprühen. Dazu werden die vorgenannten Hilfsmittel, falls sie fest sind, in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise niederen Alkoholen, niederen Kohlenwasserstoffen, oder Aceton gelöst oder dispergiert. Sind sie flüssig, so können sie als solche oder nach Verdünnung mit Wasser oder den genannten organischen Lösungsmitteln angewandt werden. Geeignet sind Lösungen bzw. Dispersionen in Konzentrationen von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-%.

Die Besprühung des von der wässrigen Flotte abgetrennten Polymerisats erfolgt zweckmässig nach den üblichen Versprühungsverfahren für Lösungen bzw. Dispersionen. Vorzugsweise wird das abzentrifugierte Produkt am Ausgang der Zentrifuge besprüht. Das Besprühen kann auch während des Transportes durch eine Schneckenvorrichtung oder mit einer Fördervorrichtung, die mit Luft oder einem anderen Inertgas arbeitet, durchgeführt werden. Danach wird in üblicher Weise getrocknet.

Mit der vorstehend beschriebenen speziellen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird eine gewisse Schwierigkeit, die bei der Aufarbeitung des Polymerisats auftritt, falls die Gesamtmenge an Hilfsstoffen (wie Emulgatoren usw.) vor oder während der Polymerisation zugegeben wird, beseitigt. Beim Zentrifugieren des bei dieser Verfahrensweise erhaltenen Produkts auf kontinuierlich arbeitenden Dekantier-Zentrifugen, wie sie üblicherweise bei der Aufarbeitung von Suspensions-Polyvinylchlorid eingesetzt werden, stellt sich eine Restfeuchte des abgeschleuderten Polymerisats von 40 bis 50 Gew.-% oder höher ein, die auch durch Herabsetzung der Durchsatzmenge nicht verkleinert werden kann. Durch die klebrige Konsistenz des Produkts, bedingt durch die hohe Restfeuchte, können ausserdem Störungen beim Transport im Dekanter selbst, auf dem Wege zum Trockner und im Trockner selbst auftreten. Schliesslich ist für die Entfernung einer solchen erhöhten Restfeuchte im Trockner insbesondere ein erheblich höherer Energieaufwand notwendig. Dagegen wird bei den nach der erwähnten speziellen Verfahrensvariante hergestellten Polymerisaten beim kontinuierlichen Zentrifugieren eine Restfeuchte von 30 Gew.-% oder weniger erreicht, wie sie in etwa auch bei üblichem Suspensions-Polyvinylchlorid erhalten wird. Durch die derart herabgesetzte Restfeuchte des Polymerisats kann bei der anschliessenden Trocknung eine erhebliche Energiemenge pro Gewichtseinheit Trockenprodukt eingespart und somit das Verfahren wesentlich wirtschaftlicher gestaltet werden. Bei gleichem Energieaufwand kann mehr als die doppelte Menge Trockenprodukt erzeugt werden.

Von Vorteil ist hierbei ferner, dass das auf die vorgenannte Restfeuchte abzentrifugierte Polymerisat eine lockere, krümelige Konsistenz aufweist und sich dadurch problemlos fördern lässt. Ein weiterer Vorteil dieser Verfahrensvariante liegt darin, dass aus einer grösseren Polymerisationscharge, die mit bestimmten innerhalb der obigen Grenzen liegenden Mengen an den genannten Hilfsmitteln hergestellt worden ist, Teilmen-

gen dieser Charge durch Variation der nachträglich eingebrachten Anteile an diesen Hilfsmitteln in ihren Eigenschaften in gewünschter Weise eingestellt werden können.

Die Suspensionspolymerisation des Vinylchlorids wird vorzugsweise im üblichen Temperaturbereich von 50 bis 70 °C und nach der üblichen Chargentechnik durchgeführt.

Die erhaltenen Suspensionspolymerisate weisen im allgemeinen K-Werte zwischen 60 und 75, bevorzugt von 65 bis 70 auf. Sie können in üblicher Weise durch Abzentrifugieren und Heisslufttrocknung aufgearbeitet werden.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren sind Produkte mit einem für die Sinterung optimalen mittleren Korndurchmesser von 15 bis 36 µm, vorzugsweise 15 bis 25 µm (bestimmt nach der Sedimentationsanalyse), erhältlich, deren Kornverteilung (gemessen durch Luftstrahlsiebung) im Mittel folgende Werte zeigt (Angaben in Gew.-%):

60 bis 98% kleiner als 33 µm

2 bis 35% von 33 bis 63 µm

0 bis 4,5% von 63 bis 125 µm

0 bis 0,5% grösser als 125 µm,

die ferner ein Schüttgewicht von 350 bis 500 g/l, vorzugsweise 400 bis 450 g/l, haben und deren Weichmacheraufnahme bei 12 bis 25%, vorzugsweise bei 15 bis 20%, liegt.

Die verbesserte Sinterfähigkeit erfindungsgemäss hergestellter Formmassen ist wie folgt erkennbar:

Bei der beim Sintervorgang eintretenden Verschweissung entstehen homogen verschmolzene Teilchen, wie aus der Fig. 1 erkennbar ist (n-Dodecylbenzolsulfonsäure als Emulgator). Dagegen weisen die unter Einsatz von Alkalisalz-Emulgatoren hergestellten Suspensionspolymerisate stets eine deutliche Nahtlinie an der Verschweissungsstelle auf (Fig. 2 Na-n-Dodecylbenzolsulfonat als Emulgator). Die aus solchen sinterfähigen Formmassen nach dem üblichen Bandsinterverfahren hergestellten Separatorplatten besitzen eine glatte Oberfläche, sind sehr feinporig und haben dennoch eine für den Durchgang des Elektrolyten genügende Porosität (bestimmt durch die Messung der Wasseraufnahme nach DIN 51 056). Insbesondere sind jedoch die mechanischen Eigenschaften, vor allem die Reissdehnung und die Reissfestigkeit, entscheidend verbessert. Dennoch zeigen diese Formmassen keinerlei Verarbeitungsnachteile, sie lassen sich leicht auf das Band auftragen bzw. neigen nicht zur Belagsbildung auf der Walze. Die aus den Formmassen hergestellten Separatorplatten besitzen schliesslich eine gute Benetzbarkeit und zeigen keine Schaumbildung beim Aufladen der Batterie.

Aus erfindungsgemäss erhaltenen Formmassen sind Sinterplatten erhältlich, die folgende Eigenschaften, gemessen an einer Platte von 0,5 mm Stärke, besitzen:

Reissfestigkeit 80 bis 150 kg/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 90 bis 130 kg/cm<sup>2</sup>;

Reissdehnung 6 bis 11%, vorzugsweise 6,5 bis 9%;

Wasseraufnahme 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%;

kapillare Steighöhe 120 bis 180 mm, vorzugsweise 140 bis 160 mm.

Erfindungsgemäss hergestellte sinterfähige, feinteilige Formmassen aus Suspensions-Polyvinylchlorid sind hervorragend geeignet als sinterfähige Formmassen und brauchen für diesen Einsatzzweck nicht mit anderen Komponenten, wie beispielsweise Emulsionspolymerisaten, abgemischt zu werden. Sie werden wegen ihrer genannten vorzüglichen mechanischen, elektrischen und Sintereigenschaften bevorzugt für die Herstellung von Separatormaterial für elektrische Zellen, insbesondere Akkumulatoren verwendet. Sie eignen sich jedoch auch für andere Anwendungszwecke, bei denen sinterfähiges, poröses Kunststoffmaterial bevorzugt wird, so beispielsweise zur Herstellung von Füllkörpern für Kühl- und Rieseltürme, von Filtern, von Isoliermaterial oder auch als poröse Formmas-

sen für Ionenaustauscher, Wasserverdampfer an Heizungskörpern, für Blumentöpfe usw.

Die Charakterisierung der beschriebenen sinterfähigen, feinteiligen Formmassen aus Suspensions-Polyvinylchlorid erfolgte nach nachstehenden Messmethoden:

Der K-Wert wird bestimmt nach DIN-Norm 53726.

Das Schüttgewicht wird bestimmt nach DIN-Norm 53468.

Die Weichmacheraufnahme: Auf den perforierten Innenboden eines Zentrifugierbecher-Einsatzes (Laborzentrifuge nach DIN 58 970 E) wird ein mit Di-2-äthylhexylphthalat (Dioctylphthalat = DOP) getränktes Filterpapier dicht angelegt und der Einsatz mit Filterpapier gewogen (Gewicht  $m_1$ ). Dann werden in diesen Einsatz 10,0 g Polymerisat-Probe eingewogen (Gewicht  $m_2$ ), danach ca. 20 g DOP zugegeben und etwa 5 Minuten stehengelassen. Sodann wird bei einer Zentrifugenbeschleunigung am Boden des perforierten Einsatzes von 25 000 bis 26 000 m/sec<sup>2</sup> 60 Minuten lang abzentrifugiert. Der Einsatz wird äusserlich durch Abwischen mit Filterpapier gereinigt und samt Inhalt gewogen (Gewicht  $m_3$ ). Die Weichmacheraufnahme, die u. a. ein Mass für die Porosität des Polymerisatkorns ist, errechnet sich (in Gew.-%) nach

$$\frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 10 Einzelmessungen.

Bestimmung des mittleren Korndurchmessers des Polymerisats nach der Sedimentationsanalyse:

1,82 g PVC werden in 600 ml einer 0,09%igen Natriumpropylphosphatlösung, die gut entgast wurde, dispergiert und mit einer Satorius-Sedimentationswaage Typ 4600 bei einer Vorschubgeschwindigkeit des Registrierpapiers von 120 mm/h die Absitztendenz gemessen. Die Ausrechnung erfolgt nach der bekannten Stokes'schen Formel und ergibt den Teilchenradius. Bestimmung der Kornverteilung nach der Luftstrahl-Siebanalyse erfolgt nach DIN-Norm-Entwurf Nr. 53 734.

Herstellung der Sinterplatten:

Die Herstellung der Separatorplatten erfolgt auf einer kontinuierlichen Bandsinteranlage. Dabei wird auf ein endloses Stahlband Polyvinylchlorid-Pulver in bestimmter Schichtdicke aufgetragen und zur Sinterung durch einen Ofen geleitet, dessen elektrische Heizung auf 350 °C eingestellt ist. Durch Variation der Bandgeschwindigkeit kann die Verweilzeit in der Sinterzone und damit die Stärke der Sinterung des PVC-Pulvers geregelt werden. Die Bandgeschwindigkeit wird auf Werte zwischen 2,0 und 2,3 m/min, vorzugsweise 2,2 m/min, eingestellt, so dass sich für die fertige Separatorplatte ein elektrischer Widerstand von 1,6 mΩ/dm<sup>2</sup> ergibt. Die Separatorplatten werden mit einer Blattstärke von 0,50 mm und einer Rippenstärke von 1,1 mm hergestellt.

Messung der Reissdehnung und Reissfestigkeit:

In Anlehnung an die DIN-Vorschrift 53 455 - Zugversuch von Kunststoffen - wird die Reissdehnung (Dehnung bei Reisskraft) und die Reissfestigkeit bestimmt. Da keine genormten Probekörper zur Verfügung stehen, werden aus den gesinterten Platten Prüflinge der Grösse 60×140 mm geschnitten. Die Prüfung erfolgt auf einer Zugprüfmaschine entsprechend der allgemeinen Bedingungen für Zugprüfmaschinen (DIN 51 220, Klasse 1 sowie DIN 51 221) nach 16stündiger Lagerung im Normklima (DIN 50014/1) bei 23 ± 2 °C und 50 ± 5% relativer Luftfeuchtigkeit. Die Prüfgeschwindigkeit (Geschwindigkeit, mit der sich die beiden Einspannklemmen voneinander entfernen) beträgt 50 mm/min ± 10%. Der Kraftmessbereich liegt bei 100 kp. Die Aufzeichnung von Kraft und Dehnung erfolgt über ein Schreibwerk auf einer Diagrammrolle. Der dehnungspro-

portionale Vorschub (Diagrammpapier: Traverse) wird auf 5 : 1 vergrößert eingestellt. Die Dehnung ist auf 100 mm freie Einspannlänge bezogen.

Messung des elektrischen Widerstandes:

Die Ermittlung des elektrischen Widerstandes von Separatoren erfolgt über Messung des sogenannten Innenwiderstandes von Zellen, der in einer eigens dafür geschaffenen Prüfanordnung (Batteriezelle) gemessen wird. Die Differenz des Zellenwiderstandes mit und ohne Separator ergibt den negativen Widerstand des Trennkörpers.

Die Prü fzelle selbst besteht aus einer positiven und einer negativen Platte (PbO und Pb), die im Abstand von 7 mm parallel zueinander angebracht sind. Als Elektroden nimmt man Platten solcher Grösse und Bauart, wie sie beim Blei-Akkumulator verwendet werden. Genau zwischen den Elektroden, in einer fensterförmigen Aussparung der Grösse 100×100 mm befindet sich der Separator. Die Prü fzelle ist mit Schwefelsäure der Dichte 1,28 gefüllt und voll aufgeladen. Die Messung solcher niederohmigen Innenwiderstände wird mit einem direkt anzeigenden Mikro-Ohmmeter (Type EMT 326, Firma Elektromesstechnik, W. Franz KG, Lahr) vorgenommen, welches an den beiden Elektroden angeschlossen ist. Sie erfolgt mit Netz-Wechselstrom.

Messung der Wasseraufnahme:

Als Mass für die Porosität der Separatorplatten dient die Wasseraufnahme nach DIN 51 056. Dabei wird nach 24stündiger Wasserlagerung bei 40 °C die Wasseraufnahme der Platte gewichtsmässig ermittelt.

Messung der kapillaren Steighöhe:

Als Mass für die Benetzbarkeit der Separatorplatten und zur Charakterisierung der Porosität dient die Ermittlung der kapillaren Steighöhe. Dabei wird ein 1 cm breiter Streifen des Separators in eine Proberöhre gestellt, die 1,5 cm hoch mit Wasser gefüllt ist. Als kapillare Steighöhe wird die Höhe der Benetzbarkeit in mm nach einer Tauchzeit von 10 min angegeben.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert, wobei die für die jeweiligen Produkte und die daraus hergestellten Separatorplatten erhaltenen Werte in der Tabelle 1 und 2 zusammengefasst sind.

Beispiel 1

Ein Gemisch bestehend aus

- 440 Gewichtsteilen Vinylchlorid
  - 870 Gewichtsteilen entsalztem Wasser
  - 2,2 Gewichtsteilen Methylcellulose (Viskosität 400 cP, 2gew.-%ige Lösung bei 20 °C)
  - 1,1 Gewichtsteilen n-Dodecylbenzolsulfonsäure
  - 0,22 Gewichtsteilen Polyoxyäthylen-Sorbitan-Monolaurat
  - 0,088 Gewichtsteilen Diisopropylperoxydicarbonat
- wird in einem 1500-l-Kessel (VA-Stahl, Impellerrührer) 7 Stunden bei 59 °C und 150 U/min polymerisiert. Der anfallende feinkörnige Polymerisatschlamm wird auf einem Dekanter abzentrifugiert und das Nassgut in einem Stromtrockner mit Heissluft (Eingang 150 °C, Ausgang 85 °C) getrocknet.

Beispiel 2

Ein Gemisch, bestehend aus

- 440 Gewichtsteilen Vinylchlorid
- 870 Gewichtsteilen entsalztem Wasser
- 1,32 Gewichtsteilen Methylcellulose (Viskosität 400 cP, 2gew.-%ige Lösung, 20 °C)

- 0,66 Gewichtsteilen n-Dodecylbenzolsulfonsäure
  - 0,13 Gewichtsteilen Polyoxyäthylen-Sorbitan-Monolaurat
  - 0,088 Gewichtsteilen Diisopropylperoxydicarbonat
- 5 wird nach den Bedingungen von Beispiel 1 polymerisiert und weiterverarbeitet.

Beispiel 3

Ein Gemisch bestehend aus

- 10 440 Gewichtsteilen Vinylchlorid
  - 870 Gewichtsteilen entsalztem Wasser
  - 2,2 Gewichtsteilen Methylcellulose (Viskosität 400 cP, 2gew.-%ige Lösung, 20 °C)
  - 1,1 Gewichtsteilen n-Alkansulfonsäure, Kettenschnitt C<sub>12</sub> bis C<sub>16</sub> mit einem überwiegenden Gehalt an C<sub>14</sub>
  - 15 0,22 Gewichtsteilen Polyoxyäthylen-Sorbitan-Monolaurat
  - 0,088 Gewichtsteilen Diisopropylperoxydicarbonat
- 20 wird nach den Bedingungen von Beispiel 1 polymerisiert und weiterverarbeitet.

Vergleichsbeispiel

Ein Gemisch, bestehend aus

- 25 440 Gewichtsteilen Vinylchlorid
  - 870 Gewichtsteilen entsalztem Wasser
  - 2,2 Gewichtsteilen Methylcellulose (Viskosität 400 cP, 2gew.-%ig, 20 °C)
  - 1,1 Gewichtsteilen Na-Salz der n-Dodecylbenzolsulfonsäure
  - 30 0,22 Gewichtsteilen Polyoxyäthylen-Sorbitan-Monolaurat
  - 0,088 Gewichtsteilen Diisopropylperoxydicarbonat
- 35 wird nach den Bedingungen von Beispiel 1 polymerisiert und weiterverarbeitet.

Tabelle 1

40 Kenndaten der erhaltenen Vinylchlorid-Suspensionspolymerisate:

	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3	Vergleichs- beispiel
45 K-Wert	68,0	66,3	64,9	68,8
Schüttgewicht (g/l)	420	480	470	400
50 Weichmacheraufnahme, Dioctylphthalat (Gew.-%) mittlerer Korndurchmesser (μ)	15	14	15	18
55 Siebanalyse (%)	21	25	23	21
<33 μ	95,0	73,9	87,5	96,0
>33 μ <63 μ	4,0	24,1	12,0	3,0
>63 μ <125 μ	0,8	1,6	0,4	0,8
>125 μ	0,2	0,4	0,1	0,2

Tabelle 2

65 Kenndaten der aus den obigen Ansätzen hergestellten Separatorplatten:

	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3	Vergleichs- beispiel
Reissdehnung (%) (Mittel aus 4 Werten)	9	6,5	7,8	2,6
Reissfestigkeit (kp/cm <sup>2</sup> ) Mittel aus 4 Werten)	130	130	105	65
Wasseraufnahme (Gew.-%)	58	55	60	55
kapillare Steig- höhe (mm)	150	145	160	140
elektrischer Wider- stand (bei einer Plattendicke von 0,5 mm; mΩ/dm <sup>2</sup> )	1,6	1,6	1,6	1,6

## Beispiel 4

Ein Gemisch, bestehend aus

440,00 Gewichtsteilen Vinylchlorid  
870,00 Gewichtsteilen entsalztem Wasser  
2,2 Gewichtsteilen Methylcellulose (Viskosität 440 cP,  
2 gew.-%ige Lösung bei 20 °C)  
0,66 Gewichtsteilen n-Dodecylbenzolsulfonsäure  
0,22 Gewichtsteilen  
Polyoxyäthylen-Sorbitan-Monolaurat  
0,088 Gewichtsteilen Diisopropylperoxydicarbonat  
wurde in einem 1500-l-Kessel (VA-Stahl, Impellerrührer) 7 Stun-  
den bei 59 °C und 150 U/min polymerisiert. Der anfallende feinkörnige Polymerisatschlamm wurde auf einem Dekanter  
abzentrifugiert. Das abzentrifugierte Produkt enthielt ca. 30%  
Wasser. Auf das vom Dekanter abfallende Material wurden  
nun vor seinem Einlauf in einen Stromtrockner 0,44 Gew.-Teile  
n-Dodecylbenzolsulfonsäure aufgebracht. Das Aufbringen der  
Sulfonsäure erfolgte in Form einer 10%igen wässrigen Lösung  
und zwar über eine Düse mit Hilfe einer Pumpe. Das behan-  
delte Polymerisat wurde anschliessend in einem Stromtrockner  
mit Heissluft (Eingang 150 °C, Ausgang 85 °C) getrocknet. Die  
Eigenschaften des trockenen Polyvinylchlorids und der daraus  
hergestellten Separatorplatten sind in Tabelle 3 zusammenge-  
fasst.

Wurde die Polymerisation unter Einsatz der gesamten  
Menge an Emulgator durchgeführt, wie in Beispiel 1 beschrie-  
ben, so ergab sich nach der gleichen Abtrennungsweise ein  
Polymerisat mit ca. 50% Wasser. (Bei einem Polymerisat mit 25  
bis 30 Gew.-% Wasser liegt der Aufarbeitungsdurchsatz unter  
gleichen Bedingungen bei ca. 1800 bis ca. 1400 kg/h, während er  
bei einem Wassergehalt von ca. 50% bei nur ca. 600 kg/h liegt).

## Beispiel 5

Ein Gemisch bestehend aus

440,00 Gewichtsteilen Vinylchlorid  
870,00 Gewichtsteilen entsalztem Wasser  
5 2,2 Gewichtsteilen Methylcellulose (Viskosität 400 cp,  
2 Gew.-%ige Lösung bei 20 °C)  
0,66 Gewichtsteilen n-Dodecylbenzolsulfonsäure  
0,05 Gewichtsteilen  
Polyoxyäthylen-Sorbitan-Monolaurat  
10 0,088 Gewichtsteilen Diisopropylperoxydicarbonat  
wurde analog dem Beispiel 4 polymerisiert. Der angefallene  
feinkörnige Polymerisatschlamm wurde auf einem Dekanter  
abzentrifugiert. Das abzentrifugierte Produkt enthielt ca. 25%  
Wasser. Es wurden analog dem Beispiel 4 0,44 Gew.-Teile  
15 n-Dodecylbenzolsulfonsäure und 0,05 Gew.-Teile Polyoxyäthy-  
len-Sorbitan-Monolaurat aufgesprüht, wobei eine Abmischung  
der je 10%igen wässrigen Lösungen verwendet wurde. Das  
behandelte Polymerisat wurde anschliessend in einem Strom-  
trockner analog dem Beispiel 4 getrocknet. Die Eigenschaften  
20 des trockenen Polyvinylchlorids und die daraus hergestellten  
Separatorplatten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Kenndaten der erhaltenen Vinylchlorid-Suspensionspolymeri-  
sate und der daraus hergestellten Separatorplatten.

	Beispiel 4	Beispiel 5
K-Wert	65,3	66,0
Schüttgewicht (g/l)	460,0	470,0
35 Weichmacheraufnahme		
Diocetylphthalat (Gew.-%)	15,0	14,0
mittlerer Korndurchmesser (μ)	22,0	25,0
Siebanalyse (%)		
<33 μ	89,0	75,0
40 >33 μ <63 μ	10,0	23,0
>63 μ <125 μ	1,0	2,0
>125 μ	0	0
Reissdehnung (%)	9,0	10,0
Reissfestigkeit (kp/cm <sup>2</sup> )	110,0	145,0
45 Wasseraufnahme (Gew.-%)	58,0	40,0
kapillare Steighöhe (mm)	150,0	125,0
elektrischer Widerstand (bei einer Plattendicke von 0,5 mm; mΩ/dm <sup>2</sup> )	1,2	1,7

