

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 583**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

B29C 55/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2009 E 09737846 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2274168**

54 Título: **Lámina de membrana multicapa microporosa a base de polipropileno para baterías con función de desconexión**

30 Prioridad:

02.05.2008 DE 102008021996

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.09.2013

73 Titular/es:

**TREOFAN GERMANY GMBH & CO. KG (100.0%)
Bergstrasse
66539 Neunkirchen, DE**

72 Inventor/es:

**MOHR, THILO;
BUSCH, DETLEF;
SCHMITZ, BERTRAM y
PETERS, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 423 583 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Lámina de membrana multicapa microporosa a base de polipropileno para baterías con función de desconexión.

5 La presente invención se refiere a una lámina microporosa y a su utilización como separador en baterías.

Los aparatos modernos exigen una fuente de energía, como baterías o acumuladores, que posibilite una utilización espacialmente independiente. Las baterías tienen el inconveniente de que deben ser eliminadas ecológicamente. Por ello se utilizan cada vez más acumuladores (baterías secundarias) que puedan cargarse una y otra vez con ayuda de cargadores desde la red eléctrica. Los acumuladores de níquel-cadmio (acumuladores NiCd) pueden por ejemplo alcanzar, con un uso adecuado, una duración de unos 1000 ciclos de carga.

15 Las baterías y acumuladores están compuestos siempre por dos electrodos, que se sumergen en una solución de electrolito y un separador, que separa el ánodo y el cátodo. Los distintos tipos de acumuladores se diferencian por el material utilizado para los electrodos, el electrolito y el separador utilizado. Al realizar la carga se hace fluir una corriente a través del acumulador. El flujo de corriente origina una reacción electroquímica en los electrodos. Cuando está cargado del acumulador puede tomarse del mismo corriente hasta que se termina la reacción química inversa a la del proceso de carga.

20 Un separador de batería tiene la misión de separar espacialmente el cátodo y el ánodo en baterías, o bien los electrodos positivo y negativo en acumuladores. El separador tiene que ser una barrera que aísla eléctricamente ambos electrodos entre sí, para evitar cortocircuitos internos. No obstante, el separador debe ser a la vez permeable para iones, para que puedan discurrir las reacciones electroquímicas en la célula.

25 Un separador de batería debe ser delgado, para que la resistencia interna sea lo más baja posible y pueda lograrse una elevada compacidad. Sólo así son posibles buenos datos de potencia y elevadas capacidades. Adicionalmente es necesario que los separadores absorban el electrolito y cuando las celdas estén llenas, aseguren el intercambio de iones. Mientras que antes se utilizaron entre otros tejidos, se emplean hoy en día predominantemente materiales de poros finos, como velos y membranas.

30 Al existir distintos sistemas de batería, deben también ser diferentes los separadores allí utilizados, por ejemplo en función del electrolito al que están sometidos a lo largo de su vida útil. Otro criterio para elegir el separador es el precio. Los separadores que permanecen estables a lo largo de muchos ciclos de carga/descarga se fabrican a partir de materiales más valiosos que los que se utilizan en baterías económicas de usar y tirar.

35 En particular en baterías de litio es un problema la aparición de cortocircuitos. Cuando existe carga térmica puede llegarse en las baterías de iones de litio a que se funda el separador de la batería y con ello a que se produzca un cortocircuito con fatales consecuencias. Similares peligros existen cuando se dañan mecánicamente las baterías de litio o cuando se sobrecargan debido a una electrónica defectuosa de los cargadores.

40 Para aumentar la seguridad de las baterías de iones de litio, se desarrollaron en el pasado separadores de desconexión (membranas shut down). Estos separadores especiales cierran sus poros en un tiempo muy corto a una determinada temperatura, situada claramente por debajo del punto de fusión o del punto de inflamación del litio. Con ello se evitan en gran medida las catastróficas consecuencias de un cortocircuito en las baterías de litio.

45 No obstante, a la vez se desea para los separadores también una elevada resistencia mecánica, que queda asegurada mediante materiales con elevadas temperaturas de fusión. Así son ventajosas por ejemplo membranas de polipropileno debido a la buena resistencia a la perforación, pero el punto de fusión del polipropileno se encuentra a unos 164°C muy próximo al punto de inflamación del litio (170°C).

50 Se conoce por el estado de la técnica la combinación de membranas de polipropileno con capas adicionales, constituidas por materiales con un punto de fusión más bajo, por ejemplo de polietileno. Naturalmente tales modificaciones de los separadores no deben influir negativamente en las demás propiedades, como la porosidad, o bien obstaculizar adicionalmente la migración de los iones. No obstante, la inclusión de capas de polietileno influye sobre la permeabilidad y la resistencia mecánica del separador muy negativamente en su conjunto. Adicionalmente es problemática la adherencia de las capas de polietileno sobre el polipropileno, con lo que sólo pueden coextrusionarse polímeros elegidos de estas dos clases.

60 La tarea de la presente invención consistía en proporcionar un separador para baterías que presente una función de desconexión y una resistencia mecánica sobresaliente. Además debe poder fabricarse la membrana mediante un procedimiento sencillo y económico.

65 La tarea básica de la invención se resuelve mediante una lámina microporosa orientada biaxialmente compuesta por al menos tres capas coextrusionadas, que incluyen una capa de desconexión interior y dos capas situadas exteriormente, conteniendo las tres capas una mezcla homopolímero de propileno y copolímero de bloque de

propileno y agente de nucleación β , presentando el copolímero de bloque I de propileno de las capas exteriores un punto de fusión superior a 140 °C y el copolímero de bloque II de propileno de la capa interior una gama de fusión que comienza a una temperatura en la gama de 50 a 120°C, siendo el contenido en comonomero de etileno del copolímero de bloque II de propileno de entre el 10 y el 25% en peso y siendo el punto de fusión del copolímero de bloque I de propileno más alto que el punto de fusión del copolímero de bloque II de propileno.

Sorprendentemente presenta la lámina correspondiente a la invención, cuando se utiliza como separador, tanto una resistencia mecánica muy buena como también la deseada función de desconexión. La permeabilidad de la lámina al gas se reduce significativamente cuando la lámina se somete a una temperatura más elevada. Por ejemplo aumenta el índice de Gurley en al menos un 30% (referido al valor inicial), preferiblemente en un 40 a 80%, tras un tratamiento térmico de un minuto a 130 °C. En general presentan las láminas correspondientes a la invención tras este tratamiento térmico (1 min@130°C) un índice de Gurley de al menos 6.000 s, preferiblemente 10.000 a 500.000 s, en particular 15.000 a 100.000 s. Así puede evitar de manera efectiva la lámina, en su utilización correspondiente a la invención como separador en baterías, las consecuencias de un cortocircuito. Si como consecuencia de un cortocircuito resultan temperaturas más elevadas en el interior de la batería, se cierran los poros del separador debido a la adición del copolímero de bloque II especial en la capa interior o las capas interiores en un corto tiempo, tal que se impide que continúe el paso de gases o iones y se interrumpe la reacción en cadena.

Todas las capas de la lámina contienen como componentes principales un homopolímero de propileno y copolímeros de bloque de propileno con el correspondiente punto de fusión elegido o las correspondientes características de fusión y al menos un agente de nucleación β , así como dado el caso otras poliolefinas en pequeñas cantidades, siempre que las mismas no influyan negativamente sobre la porosidad y otras características esenciales y dado el caso aditivos usuales, por ejemplo estabilizadores, neutralizadores y/o partículas incompatibles, en cada caso en cantidades efectivas.

En general contiene cada una de las capas de un 50 a un 90% en peso, preferiblemente 50 a 80% en peso, en particular 55 a 75% en peso de homopolímeros de propileno y de un 10 a 50% en peso de copolímeros de bloque de propileno, preferiblemente de un 20 a 50% en peso, en particular de 25 a 45% en peso y 0,001 a 5% en peso, preferiblemente de 50 a 10.000 ppm de al menos un agente de nucleación β , referido al peso de la capa correspondiente. En el caso de que se incluyan otras poliolefinas en la o las capas, se reduce correspondientemente la proporción del homopolímero de propileno. En general la cantidad de polímeros adicionales es de 0 a <30% en peso, preferiblemente 0 a 20% en peso, en particular 0,5 a 5% en peso, cuando se incluyen los mismos adicionalmente. De la misma manera se reduce la citada proporción de homopolímero de propileno cuando se emplean cantidades más elevadas de hasta un 5% en peso de agente de nucleación. Las proporciones de los distintos componentes pueden ser iguales o distintas en todas las capas y elegirse básicamente con independencia entre sí.

Los homopolímeros de propileno adecuados contienen de un 98 a 100% en peso, preferiblemente de 99 a 100% en peso de unidades de propileno y poseen un punto de fusión (DSC) de 150°C o superior, preferiblemente de 150 a 170°C y en general un índice de fluidez en caliente de 0,5 a 10g/10 min, preferiblemente de 2 a 8 g/10 min, a 230°C y una fuerza de 2,16 kg (DIN 53735). Los homopolímeros de propileno isotácticos con una proporción soluble de n-heptano inferior a un 15% en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso, son homopolímeros de propileno preferentes para la capa. Ventajosamente pueden utilizarse también homopolímeros de propileno isotácticos con una elevada isotaxia de cadena de al menos un 96%, preferiblemente 97-99% (^{13}C -NMR; método de triadas). Estas sustancias básicas se conocen según el estado de la técnica como HIPP (polipropilenos altamente isotácticos) o bien HCPP (polipropilenos muy cristalinos) y se caracterizan por una elevada estereorregularidad de las cadenas polímeras, alta cristalinidad y un alto punto de fusión en comparación con polímeros de propileno con una isotacticidad ^{13}C -NMR inferior al 96%, preferiblemente del 92 al 95%, que pueden utilizarse igualmente (^{13}C -NMR; método triadas).

Los copolímeros de bloque de propileno utilizados para cada capa contienen predominantemente unidades de propileno, es decir, más de un 50% en peso de las mismas.

Al respecto contiene el copolímero de bloque I de propileno de la capa exterior preferiblemente de 70 a 99%, en particular de 90 a 99% de unidades de propileno.

Son comonomeros adecuados en las cantidades correspondientes, por ejemplo <50% en peso; 1 a 30 % en peso; 1 a 10 % en peso, unidades de etileno, butileno u homólogos de alqueno más elevados, entre los cuales se prefieren unidades de etileno.

La lámina correspondiente a la invención se caracteriza porque al menos una capa interior contiene un copolímero de bloque II especial, que es distinto de los copolímeros de bloque I de las capas exteriores. Este copolímero de bloque II presenta un comportamiento en cuanto a fusión distinto al del copolímero de bloque I de las capas exteriores. La capa interior o las capas interiores con los copolímeros de bloque II originan a altas temperaturas una obturación de los poros, con lo que se reduce claramente la permeabilidad de la lámina microporosa. Esta capa

interior o capas interiores se denomina/n por lo tanto también capa de desconexión. Por el contrario no presentan las otras capas que contienen el copolímero de bloque I esta función de desconexión.

Es esencial para la invención que el punto de fusión de los copolímeros de bloque I de las capas exteriores sea superior al punto de fusión de los copolímeros de bloque II de la capa interior. El punto de fusión de los copolímeros de bloque II de la capa interior se encuentra en general por debajo de 150°C, preferiblemente en una gama de 100 a 145°C. Los copolímeros de bloque con un punto de fusión más elevado, superior a 150°C, en la capa interior no originan en general de la manera deseada, en particular no con la rapidez deseada, el cierre de los poros a temperaturas inferiores al punto de inflamación del litio.

Adicionalmente es esencial que el copolímero de bloque II comience a fundirse a temperaturas relativamente bajas, es decir, comenzando la gama de fusión según DSC a una temperatura en la gama de 50 a 120°C, preferiblemente de 50 a 110°C, comenzando en particular la gama de fusión de 55 a 100°C. Esto significa que la gama de fusión comienza a una temperatura que se encuentra dentro de las gamas de temperaturas antes citadas y que caracteriza el comienzo del proceso de fusión.

Sorprendentemente la mezcla por adición de un copolímero de bloque II de bajo punto de fusión no perjudica de la forma esperada la resistencia de la lámina. Las láminas presentan no obstante una buena resistencia mecánica. Para los copolímeros de bloque de los copolímeros de bloque II se encuentra el contenido en etileno entre un 10 y un 25% en peso. El índice de fluidez en caliente de los copolímeros de bloque II se encuentra en general en una gama de 0,1 a 10g/10 min, preferiblemente 0,3 a 5g/10 min.

Además es esencial que el copolímero de bloque I de las capas exteriores presente un punto de fusión de más de 140 a 170°C, preferiblemente de 150 a 165°C, en particular de 150 a 160°C. La gama de fusión de estos copolímeros de bloque I comienza en general en más de 120°C, preferiblemente en la gama de 125 a 140°C. Para copolímeros de bloque I se prefiere un contenido en comonomero inferior, preferiblemente contenido en etileno, y se encuentra en general entre 1 y 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso. En general contiene el copolímero de bloque I menos comonomero, preferiblemente etileno, que el copolímero de bloque II. El índice de fluidez en caliente de los copolímeros de bloque I se encuentra en general en una gama de 1 a 20g/10 min, preferiblemente de 1 a 10g/10 min.

Los parámetros "punto de fusión" y "comienzo de la gama de fusión" se determinan mediante medición DSC y se averiguan a partir de la curva DSC, tal como se describe en los métodos de medida.

Dado el caso puede contener cada capa de la lámina (capas interiores y exteriores) adicionalmente a los homopolímeros de propileno y copolímeros de bloque de propileno otras poliolefinas. La proporción de estas otras poliolefinas se encuentra en general por debajo del 30% en peso, preferiblemente en una gama del 1 al 10% en peso. Otras poliolefinas son por ejemplo copolímeros estadísticos de etileno y propileno con un contenido en etileno del 20% en peso o menos, copolímeros estadísticos de propileno con olefinas C₄-C₈ con un contenido en olefina del 20% en peso o menos, terpolímeros de propileno, etileno y butileno con un contenido en etileno de un 10% en peso o menos y con un contenido en butileno del 15% en peso o menos, o polietilenos, como HDPE, LDPE, VLDPE, MDPE y LLDPE.

Como agentes de nucleación β para las capas microporosas son adecuados básicamente todos los aditivos conocidos que promueven la formación de cristales β del polipropileno al enfriarse un baño de fusión de polipropileno. Tales agentes de nucleación β , así como también su acción en una matriz de polipropileno, se conocen por el estado de la técnica y se describirán a continuación en detalle.

Se conocen distintas fases cristalinas del propileno. Al enfriar un baño de fusión se forma usualmente sobre todo el PP cristalino α , cuyo punto de fusión se encuentra a unos 158-162°C. Mediante una determinada conducción de la temperatura puede generarse al enfriar una reducida proporción de fase cristalina β , que presenta frente a la modificación α monoclina con 148-150°C un punto de fusión claramente inferior. Por el estado de la técnica se conocen aditivos que originan una mayor proporción de la modificación β al enfriar el polipropileno, por ejemplo quinacridona y, dihidroquinacridina o sales de calcio del ácido ftálico.

Para los fines de la presente invención se utilizan preferiblemente agentes de nucleación β de alta actividad, que al enfriarse la película de fusión generan una proporción β de 40 a 95%, preferiblemente de 50 a 85% (DSC). La proporción β se determina a partir del DSC de la película de fusión enfriada. Para ello es adecuado por ejemplo un sistema de nucleación de dos componentes de carbonato cálcico y ácidos dicarboxílicos orgánicos que se describe en el documento DE 3610644, al que hacemos aquí referencia expresa. Son especialmente ventajosas sales cálcicas de los ácidos dicarboxílicos, como pimelato cálcico o suberato cálcico, tal como se describe en el documento DE 4420989, al que hacemos aquí igualmente referencia expresa. También las dicarboxamidas descritas en el documento EP-0557721, en particular N,N-diciclohexil-2,6-naftalendicarboxamida, son medios de nucleación β adecuados.

- Adicionalmente a los medios de nucleación es importante mantener una determinada gama de temperaturas y tiempos de permanencia a esas temperaturas al enfriar la película de fusión para lograr una elevada proporción de propileno cristalino β . El enfriamiento de la película de fusión se realiza preferiblemente a una temperatura de 60 a 130°C, en particular de 80 a 120°C. Un enfriamiento lento favorece igualmente el crecimiento de la cristalita β , por lo que la velocidad de extracción, es decir, la velocidad con la que la película de fusión corre sobre el primer cilindro de enfriamiento, debe ser lenta, para que los tiempos de permanencia necesarios a las temperaturas elegidas sean suficientemente largos. La velocidad de extracción es preferiblemente de menos de 25 m/min, en particular de 1 a 20 m/min.
- Las formas de ejecución especialmente preferentes de la lámina microporosa correspondiente a la invención contienen de 50 a 10.000 ppm, preferiblemente de 50 a 5.000 ppm, en particular de 50 a 2.000 ppm de pimelato cálcico o suberato cálcico en la correspondiente capa.
- La lámina de membrana microporosa es multicapa e incluye al menos una capa interior con función de desconexión y capas de cubierta colocadas en el exterior a ambos lados, de la composición antes descrita, que no presentan ninguna de tales funciones de desconexión. Preferiblemente incluye la lámina de membrana 3 capas, constituyendo la capa de desconexión la capa central interior (capa de base) de la lámina, con capas de cubierta exteriores por ambos lados. En otra forma de ejecución puede tener la lámina cuatro o cinco capas, pudiendo formar al menos una capa interior, es decir, la capa de base central y/o una capa intermedia y/o ambas capas intermedias la capa o capas con función de desconexión. Las capas interiores adicionales sin función de desconexión de estas formas de ejecución de 4 ó 5 capas están compuestas como las capas de cubierta antes descritas. Tales formas de ejecución de cuatro y cinco capas presentan siempre ambas capas de cubierta exteriores antes descritas de homopolímeros de propileno, copolímeros de bloque I de propileno y agentes de nucleación β . Al menos una capa interior de desconexión es distinta de estas capas exteriores y está formada por homopolímero de propileno, copolímeros de bloque II de propileno y agentes de nucleación β .
- El espesor de la lámina de membrana se encuentra en general en una gama de 15 a 100 μm , preferiblemente 20 a 80 μm . La capa de desconexión situada en el interior tiene como capa de base en general un espesor de 3 a 30 μm , preferiblemente 5 a 20 μm , en particular 7 a 15 μm . Los espesores de las capas de cubierta situadas en el exterior pueden variar en una amplia gama, para ajustar el espesor total deseado para la lámina de membrana. Por ello el espesor de la correspondiente capa de cubierta es en general de 0,5 a 30 μm , preferiblemente de 1 a 25 μm . Las capas intermedias con función de desconexión se encuentran en la gama de 3 a 15 μm , preferiblemente de 5 a 10 μm . Otras capas intermedias, es decir, sin función de desconexión, pueden igualmente ser más delgadas o más gruesas.
- La lámina microporosa puede estar dotada de un tratamiento de corona, llama o plasma, para mejorar el llenado con electrolitos.
- La densidad de la lámina de membrana microporosa se encuentra en general en una gama de 0,2 a 6 g/cm^3 , preferiblemente de 0,3 a 0,5 g/cm^3 . Para la utilización de la lámina como separador en baterías debe presentar la lámina un índice de Gurley de 100 a 5.000 s, preferiblemente de 500 a 2.500 s. Éste es evidentemente el índice de Gurley de la lámina antes del tratamiento térmico. El bubble point (punto de formación de las primeras burbujas) no debe ser superior a 350 nm, preferiblemente de 50 a 300 nm y el diámetro medio de los poros debe encontrarse en la gama de 50 a 100 nm, preferiblemente de 60 a 80 nm.
- Bajo "función de desconexión" se entiende en el sentido de la presente invención una permeabilidad al gas reducida bajo la influencia de una temperatura elevada. La lámina correspondiente a la invención muestra esta función de desconexión debido a la capa de desconexión interior. El índice de Gurley aumenta en al menos un 30%, preferiblemente en un 40 a 80%, respecto al valor inicial cuando se somete la lámina durante un minuto a una temperatura de 130°C. En general presentan las láminas correspondientes a la invención tras este tratamiento térmico (1min@130°C) un índice de Gurley de al menos 6.000 s, preferiblemente de 10.000 a 500.000s, en particular de 15.000 a 100.000s. La determinación se realiza básicamente según el método descrito para determinar la permeabilidad al gas, realizándose esta medición antes y después del tratamiento térmico en la lámina.
- La lámina porosa correspondiente a la invención se fabrica preferiblemente según el procedimiento de coextrusión conocido.
- En el marco de este procedimiento se procede tal que las mezclas de homopolímero de propileno, copolímero de bloque I ó II de propileno y agente de nucleación β de las correspondientes capas se funden en extrusores y se coextrusionan a través de una tobera plana sobre un cilindro de extracción, sobre el que se solidifica y enfría la película de fusión multicapa, formándose la cristalita β . Las temperaturas de enfriamiento y los tiempos de enfriamiento se eligen tal que aparece en la lámina previa una proporción lo más elevada posible de polipropileno cristalino β . Esta lámina previa con una elevada proporción de polipropileno cristalino β se estira a continuación biaxialmente tal que en el estiramiento se transforma la cristalita β en polipropileno α . Finalmente la lámina estirada

biaxialmente se fija térmicamente y dado el caso se somete en una superficie a un tratamiento de corona, de plasma o de llama.

5 El estiraje biaxial (orientación) se realiza en general consecutivamente, estirándose preferiblemente primero longitudinalmente (en la dirección de la máquina) y a continuación transversalmente (perpendicularmente a la dirección de la máquina).

10 El cilindro de extracción o los cilindros de extracción se mantienen a una temperatura de 60 a 130 °C, preferiblemente 90 a 120 °C, para favorecer la formación de una elevada proporción de polipropileno cristalino β .

15 En el estiraje en dirección longitudinal la temperatura es inferior a 140 °C, preferiblemente de 80 a 120 °C. La relación de estiraje horizontal se encuentra en la gama de 2,0:1 a 5:1. El estiraje en dirección transversal se realiza a una temperatura inferior a 140 °C y debe elegirse tal que la temperatura de estiraje transversal se encuentre por debajo del punto de fusión del copolímero de bloque II de propileno de la capa interior. La relación de estiraje transversal se encuentra en una gama de 2,5:1 a 7,5:1.

20 El estiraje longitudinal de se realiza convenientemente con ayuda de dos cilindros que corren a distintas velocidades en función de la relación de estiraje que se pretende y el estiraje transversal con ayuda del correspondiente marco tensor. Al estiraje biaxial de la lámina le sigue en general su fijación térmica (tratamiento térmico), manteniéndose la lámina durante unos 0,5 a 10 s a una temperatura de 110 a 130 °C. A continuación se enrolla la lámina de la manera usual con un equipo enrollador.

25 Dado el caso, tal como se ha indicado antes, se realiza tras el estiraje biaxial un tratamiento de una superficie de la lámina según uno de los métodos conocidos de corona, plasma o llama.

Para caracterizar las sustancias de partida y las láminas se utilizaron los siguientes métodos:

Índice de fluidez en caliente

30 El índice de fluidez en caliente de los polímeros de propileno y del copolímero de bloque de propileno se midió según DIN 53 735 a 2,16 kg de carga y 230°C y a 190°C y 2,16 kg para polietilenos.

Puntos de fusión y comienzo de la zona de fusión

35 Los polímeros termoplásticos semicristalinos, como por ejemplo polímeros de propileno, no poseen un punto de fusión fijo, debido a las distintas zonas cristalinas o fases, sino una zona de fusión. El punto de fusión y la zona de fusión son por lo tanto valores que de una manera exactamente definida se derivan de una curva DSC del correspondiente polímero. Al realizar la medición DSC, se le aporta al polímero, con una velocidad de calentamiento definida, una determinada cantidad de calor por unidad de tiempo y se registra el flujo térmico en relación con la temperatura, es decir, se mide la variación de la entalpía como evolución del flujo térmico desviada respecto a la línea de base. Bajo línea de base se entiende la parte (lineal) de la curva en la que no se realiza ninguna transformación de fase. Aquí existe una dependencia lineal entre la cantidad de calor aportada y la temperatura. En la zona en la que se realizan procesos de fusión se incrementa el flujo de calor en la energía de fusión necesaria y la curva DSC asciende. En la zona en la que la mayor parte de la cristalita se funde, pasa la curva por un máximo y cae de nuevo a la línea de base, una vez que toda la cristalita se ha fundido. En el sentido de la presente invención, el máximo de la curva DSC es el punto de fusión. El comienzo de la zona de fusión es en el sentido de la presente invención aquella temperatura a la que la curva DSC se desvía de la línea de base y comienza a ascender la curva DSC.

50 Para determinar el punto de fusión y el comienzo de la zona de fusión, se registra la curva DSC con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10K/1 min en la gama de 20 a 200°C. Para determinar el punto de fusión y la zona de fusión del polímero, se evalúa como es usual la segunda curva de calentamiento.

Contenido en β de la lámina previa

55 La determinación del contenido en β de la lámina previa se realiza igualmente mediante una medición DSC, que se realiza en la lámina previa de la siguiente manera: La lámina previa se calienta en la DSC primeramente con una velocidad de calentamiento de 10K/min hasta 220°C y se funde y se enfría de nuevo. A partir de la primera curva de calentamiento se determina el grado de cristalinidad $K_{\beta,DSC}$ como relación entre las entalpías de fusión de la fase cristalina β (H_{β}) y la suma de las entalpías de fusión de la fase cristalina β y α ($H_{\beta} + H_{\alpha}$).

Densidad

65 La densidad se determina según DIN 53 479, procedimiento A.

Permeabilidad (índice de Gurley)

5 La permeabilidad de las láminas se midió con el comprobador Gurley 4110, según ASTM D 726-58. Al respecto se mide el tiempo (en segundos) que necesitan 100 cm³ de aire para atravesar la superficie de la etiqueta de 1 pulgada² (6,452 cm²). La diferencia de presiones a través de la lámina corresponde entonces a la presión de una columna de agua de 12,4 cm de altura.

El tiempo necesario corresponde entonces al índice de Gurley.

10 Función de desconexión

15 La función de desconexión se determina mediante mediciones de Gurley antes y después de un tratamiento de temperatura a una temperatura de 130°C. El índice de Gurley de la lámina se mide tal como antes se ha descrito. A continuación se somete la lámina durante un minuto en el horno de calentamiento a la temperatura de 130°C. A continuación se averigua de nuevo el índice de Gurley tal como se ha descrito. La función de desconexión resulta cuando la lámina presenta tras el tratamiento de temperatura un índice de Gurley incrementado en al menos un 30% y/o cuando el índice de Gurley tras el tratamiento de temperatura es de al menos 6.000s.

20 La invención se describirá ahora mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

25 Según el procedimiento de coextrusión, se extrusionó a partir de una tobera de ranura ancha, para una temperatura de extrusión de 240 a 250°C, una lámina previa de tres capas. Esta lámina previa se estiró primeramente sobre un cilindro de enfriamiento y se enfrió. A continuación se orientó la lámina previa en las direcciones longitudinal y transversal y finalmente se fijó. La lámina de tres capas tenía una estructura de capas de primera capa de cubierta/capa de base interior/segunda capa de cubierta. Las distintas capas de la lámina tenían la siguiente composición:

30 Capa de base interior B con un espesor de 20 µm (capa de desconexión):
Aproximadamente 75% en peso de homopolimerizado de propileno (PP) muy isotáctico con una isotacticidad de ¹³C-NMR del 97% y una proporción soluble en n-heptano del 2,5% en peso (referido a 100% PP) y un punto de fusión de 165°C y un índice de fluidez en caliente de 2,5g/10 min a 230°C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y aprox. 25% en peso de polimerizado de bloque II de propileno-etileno con una proporción de etileno del 18% en peso referido al copolímero de bloque y un MFI (230°C y 2,16 kg) de 0,8 g/10 min y un punto de fusión de 144°C, comenzando la zona de fusión a 70°C (DSC).
35 0,1% en peso de pimelato de calcio como agente de nucleación β

40 Capas exteriores con un espesor en cada caso de 15 µm (primera y segunda capa de cubierta)
Aproximadamente 75% en peso de homopolimerizado de propileno (PP) muy isotáctico con una isotacticidad ¹³C-NMR del 97% y una proporción soluble en n-heptano del 2,5% en peso (referido a 100% PP) y un punto de fusión de 165°C y un índice de fluidez en caliente de 2,5 g/10 min a 230°C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y aproximadamente 25% en peso de polimerizado de bloque I de propileno-etileno con un MFI (230°C y 2,16 kg) de 5 g/10 min y un punto de fusión (DSC) de 164°C, comenzando la zona de fusión a 130°C (DSC).
45 0,1% en peso de pimelato de calcio como agente de nucleación β

La lámina contenía adicionalmente en cada capa un estabilizador y agente neutralizador en cantidades usuales.

50 Las mezclas de polímeros fundidas se estiraron y solidificaron tras la coextrusión sobre un primer cilindro de extracción y otro trío de cilindros, a continuación se estiró longitudinalmente, se estiró transversalmente y se fijó, eligiéndose en detalle las siguientes condiciones:

Extrusión:	temperatura de extrusión 245°C
55 cilindro de extracción:	temperatura 120°C, tiempo de permanencia 55 seg
estiraje longitudinal:	cilindro de estiraje T = 90°C
estiraje longitudinal en el	factor 4
estiraje transversal:	paneles de calentamiento T = 130°C
paneles de estiraje:	T = 130°C
60 estiraje en el	factor 4

La lámina porosa así fabricada tenía un espesor de 50 µm y presentaba una densidad de 0,43 g/cm³ y mostraba un aspecto blanco-opaco uniforme. El índice de Gurley era de 3.000 s. Tras el tratamiento de temperatura en el horno a 130°C durante 1 min el índice de Gurley era de > 10.000 s.

Ejemplo 2

Se fabricó una lámina como en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1 se utilizó ahora un 45% en peso del copolímero de bloque II de propileno en la capa interior. La proporción de homopolímeros de propileno se redujo correspondientemente al 55% en peso. La composición de las demás capas, así como las densidades de las capas y los parámetros del proceso, no se modificaron. La lámina porosa así fabricada tenía un espesor de 50 μm y presentaba una densidad de 0,46 g/cm^3 y mostraba un aspecto blanco-opaco uniforme. El índice de Gurley era de 4.500 s. Tras el tratamiento de temperatura en el horno a 130 °C durante 1 min, el índice de Gurley era de >10.000 s.

Ejemplo 3

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, se emplearon ahora en ambas capas de cubierta un 40% en peso del copolímero de bloque I de propileno y aproximadamente 60% en peso del homopolímero de propileno. El espesor de la capa de base se redujo a 15 μm y el espesor de ambas capas de cubierta se redujo en cada caso a 10 μm . La composición de la capa de base interior y los parámetros del proceso, no se modificaron. La lámina porosa así fabricada tenía un espesor de unos 35 μm , presentaba una densidad de 0,42 g/cm^3 y mostraba un aspecto blanco-opaco uniforme. El índice de Gurley era de 3.500 s. Tras el tratamiento de temperatura en el horno a 130 °C durante 1 min, el índice de Gurley era de >10.000 s.

Ejemplo 4

Se fabricó una lámina como en el ejemplo 1, con cinco capas. A diferencia del ejemplo 1, presentaba la lámina entre las capas de cubierta y la capa de base por ambos lados capas intermedias adicionales, con la siguiente composición:

Aproximadamente 60% en peso de homopolimerizado de propileno (PP) muy isotáctico con una isotacticidad ^{13}C -NMR del 97% y una proporción soluble en n-heptano del 2,5% en peso (referido a 100% PP) y un punto de fusión de 165°C y un índice de fluidez en caliente de 2,5 g/10 min a 230°C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y aprox. 40% en peso de polimerizado de bloque I de propileno-etileno con un MFI (230°C y 2,16 kg) de 5 g/10 min y un punto de fusión (DSC) de 164°C, comenzando la zona de fusión a 130°C (DSC), así como 0,1% en peso de pimelato de calcio como agente de nucleación β

La composición de la capa de base interior, así como los parámetros del proceso, no se modificaron.

La lámina porosa así fabricada tenía un espesor de 50 μm , presentaba una densidad de 0,40 g/cm^3 y mostraba un aspecto blanco-opaco uniforme. El espesor de la capa de base era de 20 μm , el espesor de las capas intermedias era en cada caso de 10 μm y el espesor de las capas de cubierta en cada caso de 5 μm . El índice de Gurley era de 2.400 s. Tras el tratamiento de temperatura en el horno a 130°C durante 1 min el índice de Gurley era de > 10.000 s.

Ejemplo comparativo

Se fabricó una lámina tal como se describe en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, tenía la capa de base interior ahora la siguiente composición: capa de base interior B (= capa de base):

Aproximadamente 75% en peso de homopolimerizado de propileno (PP) muy isotáctico con una isotacticidad ^{13}C -NMR del 97% y una proporción soluble en n-heptano del 2,5% en peso (referido a 100% PP) y un punto de fusión de 165°C y un índice de fluidez en caliente de 2,5 g/10 min a 230°C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y aproximadamente 25% en peso de polimerizado de bloque I de propileno-etileno con una proporción de etileno de aprox. 5% en peso referido al copolímero de bloque y un MFI (230°C y 2,16 kg) de 6 g/10 min y un punto de fusión de 150°C (DSC) 0,1% en peso de pimelato de calcio como agente de nucleación β

La composición de ambas capas de cubierta, así como los espesores de las capas y los parámetros del proceso, no se modificaron. La lámina porosa así fabricada tenía un espesor de 50 μm y presentaba una densidad de 0,40 g/cm^3 y mostraba un aspecto blanco-opaco uniforme. El índice de Gurley era de 500 s. Tras el tratamiento de temperatura en el horno a 130°C durante 1 min el índice de Gurley era de 550 s.

Los índices de Gurley antes y después del tratamiento de temperatura, así como las resistencias mecánicas (antes del tratamiento de temperatura) de las láminas se compendian en la siguiente tabla:

La comprobación del efecto de desconexión se aportaba al alcanzar un índice de Gurley de 10.000s. La medición se interrumpió por lo tanto después de 10.000 s y muestra que el índice de Gurley real se encuentra por encima de 10.000s.

Tabla

Ejemplo	Índice de Gurley, seg	Índice de Gurley, seg, tras el tratamiento de temperatura	Módulo E en MD/TD N/mm ²
VB	500	550	820/1780
1	3000	>10000	800/1750
2	4500	>10000	780/1740
3	3500	>10000	790/1740
4	2400	>1000	810/1770

REIVINDICACIONES

- 5 1. Lámina microporosa orientada biaxialmente, compuesta por al menos tres capas coextrusionadas, que incluyen una capa de desconexión interior y dos capas situadas exteriormente, conteniendo las tres capas una mezcla homopolímero de propileno y copolímero de bloque de propileno y agente de nucleación β ,
caracterizada porque el copolímero de bloque I de propileno de las capas exteriores presenta un punto de fusión superior a 140 °C y el copolímero de bloque II de propileno de la capa interior presenta una gama de fusión que comienza a una temperatura en la gama de 50 a 120°C, siendo el contenido en comonomero de etileno del copolímero de bloque II de propileno de entre el 10 y el 25% en peso y siendo el punto de fusión del copolímero de bloque I de propileno más alto que el punto de fusión del copolímero de bloque II de propileno.
- 10 2. Lámina según la reivindicación 1,
caracterizada porque el copolímero de bloque II presenta un punto de fusión inferior a 150° y la gama de fusión comienza a una temperatura en una gama de 50 y 110 °C.
- 15 3. Lámina según la reivindicación 1 ó 2,
caracterizada porque el copolímero de bloque II presenta un índice de fluidez en caliente de 0,1 a 10 g/10 min (para 2,16kg y 230°C).
- 20 4. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizada porque el copolímero de bloque I presenta un punto de fusión de 150 a 170°C y la zona de fusión comienza a una temperatura superior a 120°C.
- 25 5. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizada porque el copolímero de bloque I presenta un contenido en etileno o butileno de 1 a 20% en peso y un índice de fluidez en caliente de 1 a 20g/10min (a 2,16kg y 230°C).
- 30 6. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 5,
caracterizada porque las capas exteriores contienen en cada caso de un 50 a 80% en peso de homopolímero de propileno, de un 20 a 50% en peso de copolímero de bloque II y de 50 a 10.000 ppm de un agente de nucleación β y la capa interior de un 50 a 80% en peso de homopolímero de propileno, de un 20 a 50% en peso de copolímero de bloque II y de 50 a 10.000 ppm de un agente de nucleación β .
- 35 7. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizada porque el homopolímero de propileno es un polipropileno muy isotáctico con una isotaxia de cadena (¹³C-NMR) de 95 a 98%.
- 40 8. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 7,
caracterizada porque el agente de nucleación es una sal de calcio del ácido pimélico o del ácido subérico o bien una carboxamida.
- 45 9. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 8,
caracterizada porque la densidad de la lámina se encuentra en una gama de 0,2 a 0,6 g/cm³.
- 50 10. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 9,
caracterizada porque la lámina presenta un índice de Gurley de 100 a 5.000 s/100cm³.
- 55 11. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 10,
caracterizada porque la lámina tiene tres capas y está compuesta por la capa interior y ambas capas de cubierta.
- 60 12. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 10,
caracterizada porque la lámina tiene cuatro o cinco capas y la capa de desconexión es la capa de base de la lámina y la/s capa/s intermedia/s está/n constituida/s por homopolímero de polipropileno y copolímero de bloque I de propileno y agente de nucleación β .
- 65 13. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 10,
caracterizada porque la lámina tiene cuatro o cinco capas y una o ambas capas intermedias forman la capa de desconexión y la capa de base I está constituida por homopolímero de polipropileno y copolímero de bloque I de propileno y agente de nucleación β .
14. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 13,
caracterizada porque la capa de desconexión presenta un espesor de 3 a 30 μ m.
15. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 14,

caracterizada porque la lámina presenta un espesor de 15 a 100 μm .

- 5 16. Procedimiento para fabricar una lámina según una o varias de las reivindicaciones 1 a 15,
caracterizado porque la lámina está fabricada según el procedimiento de stenter y la temperatura del cilindro de extracción se encuentra en una gama de 60 a 130°C.
- 10 17. Procedimiento según la reivindicación 16,
caracterizado porque la lámina previa no estirada presenta un contenido en cristalita β del 40 al 95%.
- 15 18. Procedimiento según la reivindicación 16 ó 17,
caracterizado porque la lámina se estira en dirección longitudinal y transversal a una temperatura que se encuentra por debajo del comienzo de la gama de fusión del copolímero de bloque II.
- 15 19. Procedimiento según la reivindicación 18,
caracterizado porque la lámina se estira en dirección longitudinal y transversal a una temperatura inferior a 135°C.
20. Utilización de una lámina según una de las reivindicaciones 1 a 15 como separador en baterías o acumuladores.