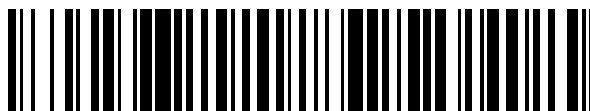


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 094**

51 Int. Cl.:

B32B 5/32 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01)
B29C 55/00 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2008 E 08853438 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2227387**

54 Título: **Películas microporosas, procedimientos para su producción y aplicaciones de las mismas**

30 Prioridad:

30.11.2007 US 991384 P
12.05.2008 US 52438

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2013

73 Titular/es:

TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.
(100.0%)
1190-13, Iguchi, Nasushiobara-shi
Tochigi, JP

72 Inventor/es:

ISHIHARA, TAKESHI y
KIMISHIMA, KOHTARO

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 428 094 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

Películas microporosas, procedimientos para su producción y aplicaciones de las mismas.

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

[0001] La invención se refiere a una membrana microporosa que tiene valores de termoretracción relativamente bajos a lo largo de los ejemplos planos de la membrana. La invención también se refiere a un separador de batería formado por dicha membrana microporosa, y una batería que comprende un separador de este tipo. Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para fabricar la membrana de poliolefina microporosa multicapa, un procedimiento para fabricar una batería usando una membrana de este tipo como separador, y un procedimiento para usar una batería de este tipo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] Pueden usarse membranas microporosas como separadores de baterías en, por ejemplo, baterías de litio primarias y secundarias, baterías poliméricas de litio, baterías de níquel-hidrógeno, baterías de níquel-cadmio, baterías de níquel-cinc, baterías secundarias de plata-cinc, etc. Cuando se usan membranas de poliolefina microporosas para separadores de baterías, particularmente separadores de baterías de iones de litio, las características de las membranas afectan significativamente a las propiedades, productividad y rendimiento de las baterías. Por consiguiente, es deseable que la membrana microporosa tenga resistencia a la termoretracción, particularmente a una temperatura elevada. La resistencia a la termoretracción puede mejorar la protección de la batería frente a un cortocircuito interno que puede ocurrir de otro modo según el separador se aleja de los bordes de los electrodos de la batería a una temperatura elevada.

[0003] La publicación de solicitud de patente Europea N° EP 1 905 586, publicada el 2 de febrero de 2008, desvela membranas poliméricas multicapa útiles como película separadora de baterías. Entre las membranas ejemplares están aquellas membranas que tienen (i) una temperatura de ruptura de 180 °C, una termoretracción en la dirección longitudinal del 3% a 105 °C, y una termoretracción en la dirección transversal del 4% a 105 °C; y (ii) una temperatura de ruptura de 175 °C, una termoretracción en la dirección longitudinal del 2% a 105 °C, y una termoretracción en la dirección transversal del 2% a 105 °C.

[0004] El documento de patente Japonesa JP2000198866 (publicado el 18 de julio de 2000) desvela películas para separadores de baterías multicapa que tienen valores de termoretracción del 10%. La membrana comprende capas que contienen copolímeros de alfa-olefina-CO y una especie inorgánica (polvos de silicona reticulada).

[0005] La publicación PCT WO2007-049568 (publicada el 3 de mayo de 2007) también desvela películas para separadores de baterías multicapa que tienen un valor de termoretracción en la dirección longitudinal del 4% y un valor de termoretracción en la dirección transversal del 3%. Las películas de esta referencia comprenden una capa núcleo que contiene polímeros resistentes al calor o un relleno inorgánico.

[0006] La publicación de patente de Estados Unidos 2007/0218271 desvela películas microporosas monocapa que tienen valores de termoretracción en la dirección longitudinal y transversal del 4% o menos. Las películas de esta referencia se producen a partir de polietileno de alta densidad que tiene un peso molecular medio en peso de 2×10^5 a 4×10^5 , que no contiene más del 5% en peso de moléculas con un peso molecular de 1×10^4 o menos, y no más del 5% en peso de moléculas que tienen un peso molecular de 1×10^6 o más.

[0007] La solicitud de patente Japonesa abierta a inspección pública N° JP2001-192467 desvela membranas microporosas monocapa que tienen valores de termoretracción en la dirección transversal tan bajos como del 1,8%, pero a una permeabilidad relativamente baja (valor Gurley de 684 segundos). De forma análoga, la solicitud de patente Japonesa abierta a inspección pública N° JP2001-172420 desvela membranas microporosas monocapa que tienen valores de termoretracción en la dirección transversal tan bajos como del 1,1 %, pero a un valor Gurley por encima de 800. La publicación PCT WO2008-026780 (publicada el 6 de marzo de 2008) desvela una membrana de poliolefina microporosa multicapa que comprende una primera capa porosa que comprende principalmente un polietileno, y una segunda membrana porosa que comprende un polietileno y polipropileno. El polipropileno tiene un peso molecular medio en peso de 6×10^5 o más y un calor de fusión (medido por un análisis por calorimetría diferencial de barrido) de 90 J/g o más, y la fracción del polipropileno que tiene un peso molecular de 5×10^4 o menos, es el 5% en masa o menos.

La publicación PCT WO2008-026782 (publicada el 6 de marzo de 2008) desvela una membrana de poliolefina microporosa multicapa que comprende una primera capa porosa de un polietileno, y una segunda capa porosa que comprende un polietileno y polipropileno. El polipropileno tiene un peso molecular medio en peso de 6×10^5 o más, y la fracción de polipropileno que tiene un peso molecular de $1,8 \times 10^6$ o más es el 10% en masa o más.

5

[0008] Aunque se han hecho mejoras, aún existe la necesidad de una película separadora de baterías que tenga un aumento de la resistencia a la termoretracción.

[0009] En un primer aspecto, la invención proporciona una membrana microporosa multicapa como se define en la reivindicación 1. La invención se refiere a una membrana microporosa multicapa que tiene una relación de termoretracción medida a 105 °C en al menos la dirección transversal de la membrana de menos del 2% y una temperatura de ruptura de 180 °C a 195 °C. En una realización relacionada, la membrana, y la relación de termoretracción en la dirección transversal es del 1,0% o menor, o del 0,7% o menor.

[0010] En un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para producir una membrana microporosa, que comprende,

(1) combinar al menos una primera poliolefina y al menos un primer diluyente para formar una primera mezcla,

20 (2) combinar al menos una segunda poliolefina y al menos un segundo diluyente para formar una segunda mezcla; comprendiendo la segunda poliolefina polipropileno que tiene un peso molecular medio en peso de 6×10^5 o más y un ΔH_m de 90 J/g o más como se mide por una calorimetría diferencial de barrido (CDB) de acuerdo con la Norma JIS K7122, y tiene un P_m/M_n en el intervalo de 1,01 a 100;

25 (3) extruir al menos una porción de la primera mezcla y extruir al menos una porción de la segunda mezcla para formar un extrudado multicapa que tiene una primera y tercera capas que contienen la primera mezcla y una segunda capa situada entre la primera y la tercera capas, conteniendo la segunda capa la segunda mezcla, en la que la cantidad de polipropileno en el extrudado es del 2,05% en peso al 5% en peso en base al peso total de poliolefina en el extrudado;

30

(4) enfriar el extrudado multicapa para formar un extrudado multicapa enfriado;

(5) eliminar al menos una porción del primer y segundo diluyentes del extrudado enfriado para producir la membrana.

35

[0011] La membrana microporosa es útil como un separador de batería en baterías de iones de litio. Dichas baterías pueden usarse como fuentes de energía para vehículos eléctricos y vehículos eléctricos híbridos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

40

[0012] La figura 1 es una vista en perspectiva en sección transversal que muestra un ejemplo de batería secundaria de iones de litio del tipo cilíndrico que comprende un conjunto de electrodos de la presente invención.

[0013] La figura 2 es una vista en sección transversal que muestra la batería de la figura 1.

45

[0014] La figura 3 es una vista en sección transversal ampliada que muestra una porción A de la figura 2.

[0015] La figura 4 es un gráfico que muestra la Permeabilidad al Aire (eje Y) y la Resistencia a la Perforación con Alfiler (eje X) para diversas membranas microporosas. Las membranas descritas en los Ejemplos se representan mediante rombos, y las membranas descritas en los Ejemplos Comparativos se representan mediante triángulos. Las membranas de la invención se representan mediante rectángulos, pero no se ilustran adicionalmente. Los puntos representados mediante círculos son membranas que tienen (i) una Temperatura de ruptura inferior (más fría) a 180 °C y/o (ii) una Permeabilidad al Aire que es mayor de $0,097P+I$, donde I está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 250. I representa la intersección Y de la línea trazada en la figura 4, que tiene una inclinación de aproximadamente 0,097. La Permeabilidad al Aire se expresa en las unidades de $s/100 \text{ cm}^3/25 \mu\text{m}$ y P es la Resistencia a la Perforación con Alfiler de la membrana microporosa expresada en las unidades de $\text{mN}/25 \mu\text{m}$ (donde $"/25 \mu\text{m}"$ significa normalizado con respecto al valor para una membrana de 25 μm de espesor).

50

55

[0016] La figura 5 es un gráfico que muestra la Temperatura de ruptura de las membranas poliméricas microporosas en función del contenido de polipropileno total de las membranas, por ejemplo, la cantidad total como se mide por el % en peso del primer y el segundo polipropileno en la membrana, en base al peso total de la membrana. Las membranas descritas en los Ejemplos se representan mediante rombos y las membranas descritas en los Ejemplos Comparativos se representan mediante triángulos. Las membranas no ilustradas adicionalmente se representan mediante asteriscos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 [0017] En una realización, la invención se refiere a una película microporosa que tiene resistencia mejorada a la termoretracción a temperatura elevada. En otra realización, la invención se refiere a una membrana microporosa que tiene un buen equilibrio de propiedades importantes, incluyendo resistencia a la termoretracción a temperatura elevada, al mismo tiempo que mantiene suficiente Resistencia a la Perforación con Alfiler Normalizada y Permeabilidad al Aire Normalizada (como se define en lo sucesivo en este documento).

15 [0018] Un modo fallo de una batería implica el reblandecimiento a alta temperatura de las membranas usadas como película separadora de baterías, dando como resultado una pérdida de estabilidad dimensional especialmente cerca de los bordes de la membrana. Si la anchura de la membrana disminuye a una temperatura por encima de la temperatura a la que deja de funcionar la membrana (generalmente mucho mayor de 105 °C), la estrecha separación entre el ánodo, el cátodo y el separador puede conducir a un cortocircuito interno en la batería. Éste es particularmente el caso en baterías prismáticas y cilíndricas, donde incluso un pequeño cambio en la anchura de la membrana puede dar como resultado un contacto ánodo-cátodo en o cerca de los bordes de la batería.

20 [0019] La invención se refiere al descubrimiento de membranas microporosas que tienen mejores propiedades de termoretracción, es decir, una mejor estabilidad dimensional a temperatura elevada. La mejora en las propiedades de termoretracción se observa no sólo a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo, por debajo de aproximadamente 110 °C, que está dentro del intervalo de temperatura operativa de baterías de iones de litio convencionales), pero también a temperaturas relativamente altas (por ejemplo, por encima de 125 °C, o aproximadamente 135 °C, por ejemplo, por encima de la temperatura a la que deja de funcionar una película separadora de baterías convencional para baterías de iones de litio).

30 [0020] Puesto que la película separadora de baterías puede no ablandarse lo suficiente a 105 °C para mostrar una termoretracción deficiente, el rendimiento de la termoretracción de la película a 105 °C no es siempre un indicador fiable del potencial para un cortocircuito interno de la batería. Por el contrario, la termoretracción en la DT máxima de la película en el estado fundido se mide a una temperatura que es superior a la temperatura a la que deja de funcionar la membrana y, por lo tanto, puede ser un indicador mejor para este tipo de cortocircuito interno. La termoretracción en la DT en el estado fundido generalmente no es predecible a partir del rendimiento de la termoretracción de la membrana a 105 °C.

40 [1] **Composición y Estructura de la membrana microporosa**

[0021] En una realización, la membrana microporosa multicapa comprende tres capas, en la que las capas externas (también denominadas las capas "superficiales" o "de revestimiento") comprenden el primer material de la capa microporosa, y al menos una capa intermedia (o capa "núcleo") comprende el segundo material de la capa microporosa. En una realización relacionada, la membrana microporosa multicapa puede comprender capas adicionales, es decir, además de las dos capas de revestimiento y la capa núcleo. En una realización relacionada en la que la membrana microporosa multicapa comprende tres o más capas, las capas externas consisten básicamente en (o consiste en) el primer material de la capa microporosa, y al menos una capa intermedia consiste básicamente en (o consiste en) el segundo material de la capa microporosa. Aunque no es necesario, la capa núcleo puede estar en contacto plano con una o más de las capas de revestimiento en una disposición apilada, tal como A/B/A con el apilamiento cara a cara de las capas. La membrana puede denominarse como una "membrana de poliolefina" cuando la membrana contiene poliolefina. Mientras que la membrana puede contener únicamente poliolefina, esto no es necesario, y está dentro del alcance de la invención para la membrana de poliolefina que contenga poliolefina y materiales que no son poliolefina.

55 [0022] Cuando la membrana microporosa multicapa tiene tres o más capas, la membrana de poliolefina microporosa multicapa tiene al menos una capa que comprende el primer material de la capa microporosa y al menos una capa que comprende el segundo material de la capa microporosa.

[0023] En una realización, la membrana microporosa es una membrana de tres capas en la que el espesor de la capa núcleo está en el intervalo de aproximadamente el 4,6 % a aproximadamente el 50%, o de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30%, o del 5% a aproximadamente el 15% del espesor total de la membrana microporosa multicapa.

5

[0024] En una realización, el primer material de la capa microporosa comprende un primer polietileno y opcionalmente un primer polipropileno. El segundo material de la capa microporosa comprende un segundo polipropileno y opcionalmente un segundo polietileno. La cantidad total de polietileno en la membrana de poliolefina microporosa multicapa está en el intervalo de aproximadamente el 70% en peso a aproximadamente el 98% en peso, o de aproximadamente el 90% en peso a aproximadamente el 97,95% en peso, o de aproximadamente el 95% en peso a aproximadamente el 97,9% en peso, en base al peso de la membrana microporosa multicapa. La cantidad total de polipropileno en la membrana microporosa multicapa es mayor del 2,05% en peso en base al peso total de la membrana. Cuando la membrana contiene un material además de la poliolefina, el % en peso es en base al peso del contenido de poliolefina total de la membrana. La cantidad total de polipropileno en la membrana microporosa multicapa está en el intervalo del 2,05% en peso al 5% en peso, o de aproximadamente el 2,1% en peso a aproximadamente el 5% en peso, en base al peso de la membrana microporosa multicapa. En una realización, el primer polietileno está presente en el primer material de la capa microporosa en una cantidad del primer polietileno en el intervalo de aproximadamente el 80% en peso a aproximadamente el 100% en peso en base al peso del primer material de la capa microporosa; el primer polipropileno está presente en el primer material de la capa microporosa en una cantidad del primer polipropileno en el intervalo de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 20% en peso en base al peso del primer material de la capa microporosa; el segundo polietileno está presente en el segundo material de la capa microporosa en una cantidad del segundo polietileno en el intervalo de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 99% en peso, o de aproximadamente el 40% en peso a aproximadamente el 90% en peso, o de aproximadamente el 50% en peso a aproximadamente el 80% en peso en base al peso del segundo material de la capa microporosa; y el segundo polipropileno está presente en el segundo material de la capa microporosa en una cantidad del segundo polipropileno en el intervalo de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 100% en peso, o de aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 60% en peso, o de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 50% en peso en base al peso del segundo material de la capa microporosa.

30

[0025] A continuación, se describirán en más detalle el primer y el segundo polietileno y el primer y el segundo polipropileno.

A. El primer polietileno

35

[0026] En una realización, el primer polietileno es un polietileno que tiene un peso molecular medio en peso ("Pm") en el intervalo de aproximadamente 1×10^4 a aproximadamente 1×10^7 , o de aproximadamente 1×10^5 a aproximadamente 5×10^6 , o de aproximadamente 2×10^5 a aproximadamente 3×10^6 . Aunque no es importante, el primer polietileno puede tener una instauración terminal de, por ejemplo, dos o más por 10.000 átomos de carbono en el polietileno. La insaturación Terminal puede medirse mediante, por ejemplo, procedimientos de espectroscopia de infrarrojos convencionales. El primer polietileno puede ser una o más variedades de polietileno, por ejemplo, PE1, PE2, etc. En una realización, el primer polietileno comprende PE1. El PE1 comprende polietileno que tiene un Pm que varía de aproximadamente 1×10^4 a aproximadamente 1×10^6 . Opcionalmente, el PE1 puede ser uno o más de un polietileno de alta densidad ("PEAD"), un polietileno de densidad media, un polietileno de baja densidad ramificado, o un polietileno de baja densidad lineal. Aunque no es importante, el Pm del polietileno de alta densidad puede estar en el intervalo, por ejemplo, de aproximadamente 1×10^5 a aproximadamente 1×10^5 , o de aproximadamente 2×10^5 a aproximadamente 9×10^5 , o de aproximadamente 4×10^5 a aproximadamente 8×10^5 . En una realización, el PE1 es al menos uno de (i) un homopolímero de etileno o (ii) un copolímero de etileno y un comonómero, tal como propileno, buten-1, hexen-1, etc., típicamente en una cantidad relativamente pequeña en comparación con la cantidad de etileno, por ejemplo, $\leq 10\%$ en mol en base al 100% en mol del copolímero. Un copolímero de este tipo puede producirse usando un catalizador de una única ubicación.

50

[0027] En una realización, el primer polietileno comprende PE2. El PE2 comprende polietileno que tiene un Pm de al menos aproximadamente 1×10^6 . Por ejemplo, el PE2 puede ser un polietileno de peso molecular ultra-alto ("PEPMUA"). En una realización, el PE2 es al menos uno de (i) un homopolímero de etileno o (ii) un copolímero de etileno y un comonómero que está presente típicamente en una cantidad relativamente pequeña en comparación con la cantidad de etileno, por ejemplo, $\leq 10\%$ en mol en base al 100% en mol del copolímero. El comonómero puede ser, por ejemplo, uno o más de propileno, buten-1, penten-1, hexen-1, 4-metilpenten-1, octen-1, acetato de vinilo, metacrilato de metilo o estireno. Aunque no es importante, el Pm de PE2 puede estar en el intervalo, por ejemplo, de

55

aproximadamente 1×10^6 a aproximadamente 15×10^6 , o de aproximadamente 1×10^6 a aproximadamente 5×10^6 , o de aproximadamente $1,2 \times 10^6$ a aproximadamente 3×10^6 .

[0028] En una realización, el primer polietileno comprende tanto PE1 como PE2. En este caso, la cantidad de PE2 en el primer polietileno puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 50% en peso, tal como de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 50% en peso, en base al peso del primer polietileno.

[0029] En una realización, el primer polietileno tiene una o más de las siguientes características seleccionadas independientemente:

(1) El primer polietileno comprende PE1.

(2) El primer polietileno consiste básicamente en, o consiste en, PE1.

(3) El PE1 es uno o más de un polietileno de alta densidad, un polietileno de densidad media, un polietileno de baja densidad ramificado, o un polietileno de baja densidad lineal.

(4) El PE1 es uno o más de un polietileno de alta densidad que tiene un P_m que varía de aproximadamente 1×10^5 a aproximadamente 1×10^6 , por ejemplo, de aproximadamente 1×10^5 a aproximadamente 9×10^5 , tal como de aproximadamente 4×10^5 a aproximadamente 8×10^5 .

(5) El PE1 es al menos uno de (i) un homopolímero de etileno o (ii) un copolímero de etileno y el 10% en mol o menos de un comonomero seleccionado entre el grupo de propileno, buten-1, hexen-1.

(6) El primer polietileno comprende tanto PE1 como PE2.

(7) El PE2 tiene un P_m que varía de aproximadamente 1×10^6 a aproximadamente 15×10^6 , por ejemplo, de aproximadamente 1×10^6 a aproximadamente 5×10^6 , tal como de aproximadamente $1,2 \times 10^6$ a aproximadamente 3×10^6 .

(8) El PE2 es polietileno de peso molecular ultra-alto.

(9) El PE2 es al menos uno de (i) un homopolímero de etileno o (ii) un copolímero de etileno y un 10% en mol o menos de un comonomero seleccionado entre el grupo de propileno, buten-1, hexen-1.

(10) El PE1 tiene una distribución de pesos moleculares "DPM", definida como P_m/M_n , ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20, y el PE2 tiene un $M_{aid} \leq 100$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 10.

B. El segundo polietileno

[0030] El segundo polietileno puede seleccionarse entre los mismos polietilenos como el primer polietileno. Por ejemplo, el segundo polietileno puede comprender PE1, PE2, o tanto PE1 como PE2. Cuando el segundo polietileno comprende PE1 y PE2, la cantidad de PE2 en el segundo polietileno puede estar en el intervalo del 0% en peso a aproximadamente el 50% en peso, o aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 50% en peso, en base al peso del segundo polietileno. Opcionalmente, el segundo polietileno es sustancialmente el mismo que el primer polietileno.

[0031] El P_m y la DPM de los polietilenos (por ejemplo, el primer y el segundo polietilenos) se determinan usando una Cromatografía de Exclusión por Tamaño de Alta temperatura, o "CET", (GPC PL 220, Polymer Laboratories), equipada con un detector de índice de refracción diferencial (DIR). Se usan tres columnas PLgel Mixed-B (disponibles en Polymer Laboratories). El caudal nominal es de $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$, y el volumen de inyección nominal es de $300 \mu\text{l}$. Las líneas de transferencia, las columnas y el detector DIR se incluyeron en una estufa mantenida a 145°C . La medición se hace de acuerdo con el procedimiento desvelado en "Macromolecules, Vol. 34, N° 19, págs. 6812-6820 (2001)".

[0032] El disolvente GPC usado se filtra con 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de grado reactivo de Aldrich que contenía aproximadamente 1000 ppm de hidroxí tolueno butilado (BHT). El TCB se desgasificó con un desgasificador en línea

antes de la introducción en la CET. Las soluciones poliméricas se prepararon colocando polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada del disolvente de TCB anterior, y después calentando la mezcla a 160 °C con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. La concentración de solución de PEPMUA fue de 0,25 a 0,75 mg/ml. La solución de muestra se filtró fuera de línea antes de inyectarse a GPC con un filtro de 2 µm usando una estación de preparación de muestras modelo SP260 (disponible en Polymer Laboratories).

[0033] La eficiencia de la separación del conjunto de columnas se calibra con una curva de calibración generada usando diecisiete estándares de poliestireno individuales variables en un M_p (definiéndose " M_p " como el pico en P_m) de aproximadamente 580 a aproximadamente 10.000.000. Los estándares de poliestireno se obtienen de Polymer Laboratories (Amherst, MA). Se genera una curva de calibración ($\log M_p$ frente a volumen de retención) registrando el volumen de retención en el pico en la señal del DIR para cada estándar de PS y ajustando este conjunto de datos a un polinomio de 2º orden. Las muestras se analizan usando IGOR Pro, disponible en Wave Metrics, Inc.

15 C. El primer polipropileno

[0034] Además de polietileno, el segundo, y opcionalmente el primer y el segundo material de la capa comprenden polipropileno. El polipropileno puede ser, por ejemplo, uno o más de (i) un homopolímero de propileno o (ii) un copolímero de propileno y un comonómero. El copolímero puede ser un copolímero aleatorio o de bloques. El comonómero puede ser, por ejemplo, una o más de α -olefinas, tales como etileno, buten-1, penten-1, hexen-1, 4-metilpenten-1, octen-1, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, y estireno, etc.; y diolefinas, tales como butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, etc. La cantidad del comonómero en el copolímero está en un intervalo que no afecta de forma adversa a las propiedades de la membrana microporosa multicapa, tal como resistencia al calor, resistencia a la compresión, resistencia a la termoretracción, etc., por ejemplo, menos del 10% en mol en base al 100% en mol de todo el copolímero. Opcionalmente, el polipropileno tiene una o más de las siguientes propiedades: (i) el polipropileno tiene un P_m que varía de aproximadamente 1×10^4 a aproximadamente 4×10^6 , o de aproximadamente 3×10^5 a aproximadamente 3×10^6 ; (ii) el polipropileno tiene un $P_m/M_n \leq 100$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 20; (iii) la tacticidad del polipropileno es isotáctica; (iv) el polipropileno tiene un calor de fusión " ΔH_m " (medio por una calorimetría diferencial de barrido (CDB) de acuerdo con la Norma JIS K7122) de al menos aproximadamente 90 Julios/gramo; (v) el polipropileno tiene un pico de fusión (segunda fusión) de al menos aproximadamente 160 °C, (vi) el polipropileno tiene una relación de Trouton de al menos aproximadamente 15 cuando se mide a una temperatura de aproximadamente 230 °C y una velocidad de deformación de 25 s^{-1} ; y/o (vii) el polipropileno tiene una viscosidad elongacional de al menos aproximadamente 50.000 Pa s a una temperatura de 230 °C y una velocidad de deformación de 25 s^{-1} . Opcionalmente, el primer polipropileno es sustancialmente el mismo que el segundo polipropileno.

D. El segundo polipropileno

[0035] El segundo polipropileno tiene un peso molecular medio en peso de 6×10^5 o más, y un ΔH_m de 90 J/g o más, y un P_m/M_n en el intervalo de 1,01 a 100, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1,01 a 50, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 6. El peso molecular medio en peso del segundo polipropileno puede ser, por ejemplo, 8×10^5 o más, por ejemplo, en el intervalo de 8×10^5 a $2,0 \times 10^6$, tal como de aproximadamente $1,1 \times 10^6$ a aproximadamente $1,5 \times 10^6$. En una realización, el ΔH_m del polipropileno es 95 J/g o más, por ejemplo, 100 J/g o más, tal como 110 J/g o más, o 115 J/g o más. El polipropileno tiene opcionalmente una cristalinidad $\geq 50\%$, por ejemplo, en el intervalo del 65% al 75%.

[0036] El contenido de polipropileno del segundo material de la capa puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 100% en peso, pero opcionalmente de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 80% en peso, por ejemplo, en el intervalo del 20% en peso al 50% en peso, en base al peso del segundo material de la capa.

[0037] Siempre que las condiciones anteriores del P_m y el ΔH_m se cumplan, el tipo del polipropileno no es particularmente importante, pero puede ser un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno y la otra α -olefina, o una mezcla de los mismos, siendo preferible el homopolímero. El copolímero puede ser un copolímero aleatorio o de bloques. El comonómero puede incluir, por ejemplo, etileno, buten-1, penten-1, hexen-1, 4-metilpenten-1, octeno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, estireno, y combinaciones de los mismos. La cantidad de comonómero es $\leq 10\%$ en mol, en base al 100% en mol del copolímero. Opcionalmente, el segundo polipropileno

tiene una o más de las siguientes propiedades: (i) el polipropileno tiene un P_m en el intervalo de 6×10^5 a 3×10^6 ; (ii) el polipropileno tiene un P_m/M_n en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 6; (iii) la tacticidad del polipropileno es isotáctica; (iv) el polipropileno tiene un ΔH_m de al menos aproximadamente 95 Julios/gramo; (v) el polipropileno tiene un pico de fusión (segunda fusión) de al menos aproximadamente 160 °C, (vi) el polipropileno tiene una relación de Trouton de al menos aproximadamente 15 cuando se mide a una temperatura de aproximadamente 230 °C y una velocidad de deformación de 25 s^{-1} ; y/o (vii) el polipropileno tiene una viscosidad elongacional de al menos aproximadamente 50.000 Pa s a una temperatura de 230 °C y una velocidad de deformación de 25 s^{-1} .

- 10 **[0038]** El P_m , el M_n y el ΔH_m del polipropileno se determinan mediante el procedimiento descrito en la solicitud de patente PCT N° WO/2007/132942, que se incorpora por referencia en este documento en su totalidad.

- [0039]** Aunque la membrana microporosa puede contener copolímeros, especies inorgánicas (tales como especies que contienen átomos de silicio y/o aluminio), y/o polímeros resistentes al calor, tales como los descritos en la publicación PCT WO 2008/016174, estos no son necesarios. En una realización, la membrana multicapa está sustancialmente libre de dichos materiales. Sustancialmente libre en este contexto significa que la cantidad de dichos materiales en la membrana microporosa es menos del 1% en peso, o menos del 0,1% en peso, o menos del 0,01% en peso, en base al peso total de la membrana microporosa.

- 20 **[2] Materiales usados para producir la membrana de poliolefina microporosa multicapa**

A. Resinas poliméricas usadas para preparar el primer material de la capa microporosa

- [0040]** En una realización, el primer material de la capa microporosa está hecho a partir de una mezcla de una primera poliolefina (por ejemplo, una primera composición de poliolefina) y un primer diluyente. Por ejemplo, en una realización, el primer material de la capa microporosa se produce a partir de una primera solución de poliolefina que comprende una primera composición de poliolefina y un primer disolvente de proceso (también denominado un "disolvente formador de membrana" o "diluyente"). Puesto que el proceso produce una membrana microporosa multicapa, el disolvente de proceso también se denomina como un diluyente o un disolvente formador de membrana.
- 30 A continuación, se describirán en más detalle las resinas usadas para preparar la primera poliolefina.

(1) La primera resina de polietileno

- [0041]** En una realización, la primera resina de polietileno comprende el primer polietileno, donde el primer polietileno es como se ha descrito anteriormente en la sección [1]. Por ejemplo, la primera resina de polietileno puede ser PE1, PE2, y combinaciones de los mismos.

(2) La primera resina de polipropileno

- 40 **[0042]** Además de la primera resina de polietileno, la primera composición de poliolefina opcionalmente puede comprender adicionalmente una primera resina de polipropileno. En una realización, la primera resina de polipropileno comprende el primer polipropileno, donde el primer polipropileno es como se ha descrito anteriormente en la sección [1].

(3) Formulación

- [0043]** La cantidad de diluyente (por ejemplo, el disolvente de proceso) en la primera solución de poliolefina puede estar en el intervalo, por ejemplo, de aproximadamente el 25% en peso a aproximadamente el 99% en peso en base al peso de la primera solución de poliolefina. En una realización, la cantidad de la primera resina de polietileno en la primera composición de poliolefina puede estar en el intervalo, por ejemplo, de aproximadamente el 50% en peso a aproximadamente el 100% en peso en base al peso de la primera composición de poliolefina. El balance de la primera composición de poliolefina puede ser el primer polipropileno.

B. Resinas poliméricas usadas para producir el segundo material de la capa microporosa

- 55 **[0044]** En una realización, el segundo material de la capa microporosa está hecho a partir de una mezcla de una segunda poliolefina (por ejemplo, una segunda composición de poliolefina, y un segundo diluyente). Por ejemplo, en una realización, el segundo material de la capa microporosa se produce a partir de una segunda solución de poliolefina que comprende una segunda composición de poliolefina y un segundo disolvente de proceso (que

también puede denominarse un "disolvente formador de membrana" o "diluyente"). En una realización, la segunda composición de poliolefina comprende una segunda resina de polietileno y una segunda resina de polipropileno. La segunda resina de polietileno comprende el segundo polietileno como se ha descrito anteriormente en la sección [1]. La segunda resina de polipropileno comprende el segundo polipropileno como se ha descrito anteriormente en la sección [1].

[0045] La cantidad de disolvente de proceso en la segunda solución de poliolefina puede estar en el intervalo, por ejemplo, de aproximadamente el 25% en peso a aproximadamente el 99% en peso en base al peso de la segunda solución de poliolefina. En una realización, la cantidad de la segunda resina de polietileno en la segunda composición de poliolefina puede estar en el intervalo, por ejemplo, de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 95% en peso en base al peso de la segunda composición de poliolefina. El balance de la segunda composición de poliolefina puede ser el segundo polipropileno.

[0046] Aunque la membrana se describe como producida a partir de soluciones de poliolefina, la invención no se limita a las mismas. Puede usarse cualquier combinación por extrusión de polímero y diluyente.

C. Tercera poliolefina

[0047] Aunque no es necesario, cada una de la primera y la segunda composiciones de poliolefina puede comprender adicionalmente una tercera poliolefina seleccionada entre el grupo que consiste en polibuten-1, polipenten-1, poli-4-metilpenten-1, polihexen-1, poliocten-1, acetato de polivinilo, metacrilato de polimetilo, poliestireno y un copolímero de etileno- α -olefina (excepto para un copolímero de etileno-propileno). En una realización, cuando se usa una tercera poliolefina, la tercera poliolefina puede tener, por ejemplo, un Pm en el intervalo de aproximadamente 1×10^4 a aproximadamente 4×10^6 . Además de la tercera poliolefina, la primera y/o la segunda composición de poliolefina puede comprender adicionalmente una cera de polietileno, por ejemplo, una que tiene un Pm en el intervalo de aproximadamente 1×10^3 a aproximadamente 1×10^4 . Cuando se usa, estas especies deben estar presentes en cantidades menores de una cantidad que provoque un deterioro en las propiedades deseadas (por ejemplo, fusión, interrupción del funcionamiento, etc.) de la membrana microporosa multicapa. Cuando la tercera poliolefina es uno o más de polibuten-1, polipenten-1, poli-4-metilpenten-1, polihexen-1, poliocten-1, acetato de polivinilo, metacrilato de polimetilo y poliestireno, la tercera poliolefina no tiene que ser un homopolímero, pero puede ser un copolímero que contiene otras α -olefinas.

[0048] La membrana microporosa multicapa comprende generalmente la poliolefina usada para formar la solución de poliolefina. También puede estar presente una pequeña cantidad de disolvente de lavado y/o disolvente de proceso, generalmente en una cantidad de menos del 1% en peso en base al peso de la membrana de poliolefina microporosa. Puede aparecer una pequeña cantidad de degradación del peso molecular de la poliolefina durante el procesamiento, pero es aceptable. En una realización, la degradación del peso molecular durante el procesamiento, si hubiera, provoca que el valor del Pm/Mn de la poliolefina en la membrana difiera del Pm/Mn de la segunda o la segunda solución de poliolefina en no más de aproximadamente el 50%, o no más de aproximadamente el 1%, o no más de aproximadamente el 0,1%.

[3] Procedimiento de producción de la membrana de poliolefina microporosa multicapa

[0049] Aunque es posible preparar membranas en las que la membrana de poliolefina microporosa es una membrana bicapa, en realizaciones de la invención la membrana de poliolefina microporosa tiene al menos tres capas. La producción de la membrana de poliolefina microporosa se describirá principalmente en cuanto a membranas bicapa y tricapa, aunque los expertos en la técnica reconocerán que las mismas técnicas pueden aplicarse a la producción de membranas o membranas que tienen al menos cuatro capas.

[0050] En una realización, la membrana de poliolefina microporosa tricapa comprende una primera y tercera capas microporosas que constituyen las capas externas de la membrana de poliolefina microporosa y una segunda capa situada entre (y opcionalmente en contacto plano con) la primera y la tercera capas. En una realización, la primera y la tercera capas se producen a partir de la primera solución de poliolefina y la segunda capa (o interna) se produce a partir de la segunda solución de poliolefina. En otra realización, la primera y la tercera capas se producen a partir de la segunda solución de poliolefina y la segunda capa se produce a partir de la primera solución de poliolefina.

A. Primer procedimiento de producción

[0051] El primer procedimiento para producir una membrana multicapa comprende las etapas de (1) combinar (por

ejemplo, mediante mezcla por fusión) una primera composición de poliolefina y un disolvente formador de membrana para preparar una primera solución de poliolefina, (2) combinar una segunda composición de poliolefina y un segundo disolvente formador de membrana para preparar una segunda solución de poliolefina, (3) extruir (preferiblemente de forma simultánea) la primera y segunda soluciones de poliolefina a través de al menos un troquel para formar un extrudado, (4) enfriar el extrudado para formar un extrudado enfriado, por ejemplo, una lámina gelatinosa multicapa, (5) eliminar al menos una porción del disolvente formador de membrana de la lámina multicapa para formar una lámina sin disolvente, y (6) secar la lámina gelatinosa sin disolvente para eliminar las especies volátiles, si las hubiera, con el fin de formar la membrana de poliolefina microporosa multicapa. Una etapa de estiramiento opcional (7), y una etapa de tratamiento con disolvente caliente opcional (8), etc. puede realizarse entre las etapas (4) y (5), si se desea. Después de la etapa (6), puede realizarse, si se desea, una etapa opcional (9) de estiramiento de una membrana microporosa multicapa, una etapa de tratamiento térmico opcional (10), una etapa de reticulación opcional con radiación ionizante (11), y una etapa de tratamiento hidrófilo opcional (12), etc.. El orden de las etapas opcionales no es importante.

15 (1) Preparación de la primera solución de poliolefina

[0052] La primera composición de poliolefina comprende resinas de poliolefina como se ha descrito anteriormente que pueden combinarse, por ejemplo, mediante mezcla en seco o mezcla por fusión con un disolvente formador de membrana apropiado para producir la primera solución de poliolefina. La primera solución de poliolefina puede contener aditivos, tales como uno o más antioxidantes. En una realización, la cantidad de dichos aditivos no excede el 1% en peso en base al peso de la solución de poliolefina.

[0053] El primer disolvente de proceso (es decir, el primer disolvente formador de membrana o primer diluyente) se preferiblemente un disolvente que es líquido a temperatura ambiente. Sin desear quedar ligado a teoría o modelo alguno, se cree que el uso de un disolvente líquido para formar la primera solución de poliolefina hace posible realizar el estiramiento del extrudado (generalmente una lámina gelatinosa) en un aumento de estiramiento relativamente alto.

[0054] La elección del primer diluyente, condiciones de mezcla, condiciones de extrusión, etc. pueden ser iguales que las desveladas en la Publicación PCT N° WO 2008/016174, por ejemplo.

[0055] La cantidad de la primera composición de poliolefina en la primera solución de poliolefina no es importante. En una realización, la cantidad de la primera composición de poliolefina en la primera solución de poliolefina puede variar de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 75% en peso, en base al peso de la solución de poliolefina, por ejemplo de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 70% en peso. La cantidad del primer polietileno es, por ejemplo, del 1% en peso al 50% en peso, tal como del 20% en peso al 40% en peso en base al peso de la primera solución de poliolefina.

40 (2) Preparación de la segunda solución de poliolefina

[0056] La segunda solución de poliolefina puede prepararse mediante los mismos procedimientos usados para preparar la primera solución de poliolefina. Por ejemplo, la segunda solución de poliolefina puede prepararse mediante mezcla por fusión de una segunda composición de poliolefina con un segundo diluyente. El segundo diluyente puede seleccionarse entre los mismos diluyentes que el primer diluyente. Y aunque el segundo diluyente puede seleccionarse (y generalmente se selecciona) independientemente del primer diluyente, el diluyente puede ser el mismo que el primer diluyente, y puede usarse en la misma concentración relativa que se el primer diluyente que se usa en la primera solución de poliolefina.

[0057] La segunda composición de poliolefina generalmente se selecciona independientemente de la primera composición de poliolefina. La segunda composición de poliolefina comprende la segunda resina de polietileno y la segunda resina de polipropileno.

[0058] En una realización, el procedimiento para preparar la segunda solución de poliolefina difiere del procedimiento para preparar la primera solución de poliolefina, únicamente en que la temperatura de mezcla está preferiblemente en un intervalo desde el punto de fusión (T_m2) del segundo polipropileno hasta $T_m2 + 90^\circ\text{C}$.

(3) Extrusión

[0059] En una realización, la primera solución de poliolefina se realiza desde un primer extrusor hasta un primer

troquel, y la segunda solución de poliolefina se realiza desde un segundo extrusor hasta un segundo troquel. Un extrudado estratificado en forma de lámina (es decir, un cuerpo significativamente mayor en la dirección planar que en la dirección del grosor) puede extruirse del primer y el segundo troquel. Opcionalmente, la primera y segunda soluciones de poliolefina se co-extruyen desde el primer y el segundo troquel con una superficie plana de una primera capa de extrudado formada a partir de la primera solución de poliolefina en contacto con una superficie plana de una segunda capa de extrudado formada a partir de la segunda solución de poliolefina. Una superficie plana del extrudado puede definirse por un primer vector en la dirección longitudinal del extrudado y un segundo vector en la dirección transversal del extrudado.

- 10 **[0060]** La elección del troquel o troqueles y las condiciones de extrusión pueden ser las mismas que las desveladas en la Publicación PCT N° WO 2008/016174, por ejemplo.

- [0061]** Mientras que la extrusión puede usarse para preparar membranas que tienen tres capas, la etapa de extrusión no se limita a las mismas. Por ejemplo, puede usarse una pluralidad de troqueles y/o conjuntos de troquel para producir extrudados multicapa que tienen cuatro o más capas usando los procedimientos de extrusión de las realizaciones anteriores. En un extrudado estratificado de este tipo, cada capa superficial o intermedia puede producirse usando la primera solución de poliolefina y/o la segunda solución de poliolefina.

- [0062]** La cantidad de polipropileno en el extrudado es $\geq 2\%$ en peso en base al peso total de poliolefina en el extrudado. Más específicamente, la cantidad de polipropileno en el extrudado está en el intervalo del 2,05% en peso al 5% en peso, tal como de aproximadamente el 2,1% en peso a aproximadamente el 5% en peso.

(4) Formación de un extrudado enfriado, por ejemplo, una lámina gelatinosa multicapa

- [0063]** El extrudado multicapa se forma en una lámina gelatinosa multicapa mediante enfriamiento, por ejemplo. La velocidad de enfriamiento y la temperatura de enfriamiento no son particularmente importantes. Por ejemplo, la lámina gelatinosa multicapa puede enfriarse a una velocidad de enfriamiento de al menos aproximadamente 50 °C/minuto hasta la temperatura de la lámina gelatinosa multicapa (la temperatura de enfriamiento) es aproximadamente igual a la temperatura de gelificación de la lámina gelatinosa multicapa (o inferior). Las condiciones del proceso para el enfriamiento pueden ser las mismas que las desveladas en la Publicación PCT N° WO 2008/016174, por ejemplo.

(5) Eliminación del primer y segundos diluyentes

- [0064]** Se elimina (o se desplaza) al menos una porción del primer y el segundo diluyentes (por ejemplo, el disolvente formador de membranas) de la lámina gelatinosa multicapa con el fin de formar una lámina gelatinosa sin disolvente. Puede usarse un disolvente de desplazamiento (o "de lavado") para eliminar (lavar, o desplazar) el primer y el segundo disolventes formadores de membranas. Las condiciones del proceso para eliminar el primer y el segundo diluyentes pueden ser las mismas que las desveladas en la Publicación PCT N° WO 2008/016174, por ejemplo.

(6) Secado de la lámina gelatinosa sin disolvente

- [0065]** En una realización, al menos una porción de cualquier especie volátil restante se elimina de la membrana. Por ejemplo, la membrana puede secarse eliminando al menos una porción del disolvente de lavado. Puede usarse cualquier procedimiento capaz de eliminar el disolvente de lavado, incluyendo procedimientos convencionales, tales como secado con calor, secado al viento (aire en movimiento), etc. Las condiciones del proceso para eliminar especies volátiles, tales como el disolvente de lavado, pueden ser las mismas que las desveladas en la Publicación PCT N° WO 2008/016174, por ejemplo.

(7) Estiramiento

- [0066]** Antes de la etapa para eliminar el disolvente formador de membranas (concretamente antes de la etapa 5), la lámina gelatinosa multicapa puede estirarse para obtener una lámina gelatinosa multicapa estirada. Se cree que la presencia del primer y el segundo disolventes formadores de membranas en la lámina gelatinosa multicapa da como resultado un aumento del estiramiento relativamente uniforme. También se cree que el calentamiento de la lámina gelatinosa multicapa, especialmente al inicio del estiramiento o en una fase relativamente temprana del estiramiento (por ejemplo, antes de que se haya completado el 50% del estiramiento) facilita la uniformidad del estiramiento.

[0067] Ni la elección del procedimiento de estiramiento ni el grado de aumento del estiramiento son particularmente importantes. Las condiciones de estiramiento pueden ser las mismas que las desveladas en la Publicación PCT N° WO 2008/016174, por ejemplo.

5 (8) La etapa de tratamiento con disolvente caliente

[0068] Aunque no es necesario, la lámina gelatinosa multicapa puede tratarse con un disolvente caliente entre las etapas (4) y (5). Las condiciones del proceso para un tratamiento de este tipo pueden ser las mismas que las desveladas en la Publicación PCT N° WO 2008/016174, por ejemplo.

10 (9) Estiramiento de la membrana microporosa multicapa ("estiramiento en seco")

[0069] En una realización, la membrana microporosa multicapa seca de la etapa (6) puede estirarse, al menos mono-axialmente. El procedimiento de estiramiento seleccionado no es importante, y pueden usarse procedimientos de estiramiento convencionales, tal como un procedimiento tensor, etc. Aunque no es importante, la membrana puede calentarse durante el estiramiento. Aunque la elección no es importante, el estiramiento puede ser monoaxial o biaxial. Cuando se usa un estiramiento biaxial, el estiramiento puede realizarse de forma simultánea en ambas direcciones axiales o, como alternativa, la membrana de poliolefina microporosa multicapa puede estirarse secuencialmente, por ejemplo, primero en la dirección longitudinal y después en la dirección transversal. En una realización, se usa un estiramiento biaxial simultáneo. Cuando se ha estirado la lámina gelatinosa multicapa como se describe en la etapa (7) el estiramiento de la membrana de poliolefina microporosa multicapa seca en la etapa (9) puede denominarse estiramiento en seco, re-estiramiento u orientación en seco.

[0070] La temperatura a la que la membrana microporosa multicapa seca se expone durante el estiramiento (la "temperatura de estiramiento en seco") no es importante. En una realización, la temperatura de estiramiento en seco es aproximadamente igual al punto de fusión T_m , o inferior, por ejemplo en el intervalo de aproximadamente la temperatura de dispersión del cristal T_{cd} a aproximadamente el punto de fusión T_m . Cuando la temperatura de estiramiento en seco es mayor que la T_m , puede ser más difícil producir una membrana de poliolefina microporosa multicapa que tenga una resistencia a la compresión relativamente alta con características de permeabilidad al aire relativamente uniformes, particularmente en la dirección transversal cuando la membrana de poliolefina microporosa multicapa seca se estira de forma transversal. Cuando la temperatura de estiramiento es menor que la T_{cd} , puede ser más difícil ablandar lo suficiente la primera y la segunda poliolefinas, que puede conducir al desgarro durante el estiramiento, y una falta de estiramiento uniforme. En una realización, la temperatura de estiramiento en seco varía de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 135 °C, o de aproximadamente 95 °C a aproximadamente 130 °C.

[0071] Cuando se usa un estiramiento en seco, el aumento del estiramiento no es importante. Por ejemplo, el aumento del estiramiento de la membrana microporosa multicapa puede variar de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 1,8 veces en al menos una dirección planar (por ejemplo, lateral). Por lo tanto, en el caso de un estiramiento monoaxial, el aumento del estiramiento puede variar de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 1,8 veces en la dirección longitudinal (es decir, la "dirección de máquina") o la dirección transversal, dependiendo de si la membrana se estira longitudinal o transversalmente. El estiramiento monoaxial también puede realizarse a lo largo de un eje plano entre la dirección longitudinal y la transversal. Se cree que el estiramiento en seco a un aumento mayor de 1,8 veces da como resultado una degradación de la relación de termoretracción de la membrana en la DM/DT, o tanto la DM como la DT. "DM" es la dirección de máquina, es decir, la dirección de la extrusión y el procesamiento de la membrana. "DT" es la dirección transversal de la membrana, y es aproximadamente perpendicular a la DM y el espesor de la membrana.

[0072] En una realización, se usa un estiramiento biaxial (es decir, un estiramiento a lo largo de dos ejes planos) con un aumento del estiramiento de aproximadamente 1,1 veces a aproximadamente 1,8 veces a lo largo de ambos ejes de estiramiento, por ejemplo, a lo largo de tanto la dirección longitudinal como la dirección transversal. El aumento del estiramiento en la dirección longitudinal no tiene que ser el mismo que el aumento del estiramiento en la dirección transversal. En otras palabras, en un estiramiento biaxial, los aumentos del estiramiento pueden seleccionarse independientemente. En una realización, el aumento del estiramiento en seco es el mismo en ambas direcciones de estiramiento.

[0073] En una realización, el estiramiento en seco implica el estiramiento de la membrana a un tamaño intermedio como se ha descrito anteriormente (generalmente a un aumento que es de 1,1 veces a aproximadamente 1,8 veces mayor que el tamaño de la membrana en la dirección de estiramiento al inicio del estiramiento en seco), y después relajar (por ejemplo, retraer) la membrana en la dirección de estiramiento para conseguir un tamaño de membrana

final en la dirección de estiramiento que sea más pequeño que el tamaño intermedio, pero mayor que el tamaño de la membrana en la dirección de estiramiento al inicio del estiramiento en seco. Generalmente, durante la relajación, la película se expone a la misma temperatura como durante el estiramiento en seco hasta el tamaño intermedio. En otra realización, la membrana se estira hasta un tamaño intermedio que es mayor de 1,8 veces el tamaño de la membrana al inicio del estiramiento en seco, siempre que el tamaño final de la membrana (por ejemplo, la anchura medida a lo largo de la DT cuando el estiramiento esté a lo largo de la DT) en cualquiera o ambas direcciones planares (DM y/o DT) esté en el intervalo de 1,1 a 1,8 veces el tamaño de la película al inicio de la etapa de estiramiento en seco. En una realización, la membrana se estira hasta un aumento inicial de aproximadamente 1,4 a 1,7 veces en la DM y/o DT hasta un tamaño intermedio, y después se relaja hasta un tamaño final a un aumento de aproximadamente 1,2 a 1,4 veces, basándose los aumentos en el tamaño de la película en la dirección de estiramiento al inicio de la etapa de estiramiento en seco. En otra realización, la membrana se estira en seco en la DT a un aumento inicial para proporcionar una membrana que tenga un tamaño intermedio en la DT (una anchura intermedia) y después se relaja hasta un tamaño final en la DT que esté en el intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente el 30%, o de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 20%, del tamaño intermedio en la DT. Esta relajación puede realizarse, por ejemplo, moviendo las pinzas tensoras que agarran los bordes de la membrana hacia la línea central de la dirección longitudinal.

[0074] La velocidad de estiramiento es preferiblemente del 3%/segundo o más en una dirección de estiramiento. En el caso de un estiramiento monoaxial, la velocidad de estiramiento es del 3%/segundo o más en una dirección longitudinal o transversal. En el caso de un estiramiento biaxial, la velocidad de estiramiento es del 3%/segundo o más en tanto la dirección longitudinal como la transversal. Se observa que una velocidad de estiramiento de menos del 3%/segundo disminuye la permeabilidad de la membrana, y dota a la membrana de una gran variación de las propiedades medidas por la membrana a lo largo de la DT (particularmente la permeabilidad al aire). La velocidad de estiramiento es preferiblemente del 5%/segundo o más, más preferiblemente del 10%/segundo o más. A pesar de no ser particularmente importante, el límite superior de la velocidad de estiramiento puede ser del 50%/segundo o más con la condición de que la membrana no se rompa durante el estiramiento.

Etapas Adicionales

[0075] Pueden realizarse etapas opcionales adicionales, tales como (10) Tratamiento con Calor, (11) Reticulación, y (12) Tratamiento de Hidrofilización, si se desean, en las condiciones desveladas en la Publicación PCT N° WO 2008/016174, por ejemplo.

B. Segundo procedimiento de producción

[0076] El segundo procedimiento para producir la membrana de poliolefina microporosa multicapa comprende las etapas de (1) combinar (por ejemplo, mediante mezcla por fusión) una primera composición de poliolefina y un primer disolvente formador de membrana para preparar una primera solución de poliolefina, (2) combinar una segunda composición de poliolefina y un segundo disolvente formador de membrana para preparar una segunda solución de poliolefina, (3) extruir la primera solución de poliolefina a través de un primer troquel y la segunda solución a través de un segundo troquel, y después laminar la primera y segunda soluciones de poliolefina extruídas para formar un extrudado multicapa, (4) enfriar el extrudado multicapa para formar una lámina gelatinosa multicapa, (5) eliminar al menos una porción del disolvente formador de membrana de la lámina gelatinosa multicapa para formar una lámina gelatinosa sin disolvente, y (6) secar la lámina gelatinosa sin disolvente con el fin de formar la membrana microporosa multicapa. Una etapa de estiramiento opcional (7), y una etapa de tratamiento con disolvente caliente opcional (8), etc., pueden realizarse entre las etapas (4) y (5), si se desea. Después de la etapa (6), puede realizarse una etapa opcional (9) de estiramiento de una membrana microporosa multicapa, una etapa de tratamiento térmico opcional (10), una etapa de reticulación opcional con radiaciones ionizantes (11), y una etapa de tratamiento hidrófilo opcional (12), etc..

[0077] Las etapas y condiciones de proceso del segundo procedimiento de producción son generalmente las mismas que las de las etapas análogas descritas junto con el primer procedimiento de producción, excepto para la etapa (3). Las condiciones del proceso para la etapa tres pueden ser las mismas que las condiciones desveladas en la Publicación PCT N° WO 2008/016174, por ejemplo.

C. Tercer procedimiento de producción

[0078] Aunque no forme parte de la presente invención, un tercer procedimiento para producir la membrana de poliolefina microporosa multicapa comprende las etapas de (1) combinar (por ejemplo, mediante mezcla por fusión)

una primera composición de poliolefina y un disolvente formador de membrana para preparar una primera solución de poliolefina, (2) combinar una segunda composición de poliolefina y un segundo disolvente formador de membrana para preparar una segunda solución de poliolefina, (3) extruir la primera solución de poliolefina a través de al menos un primer troquel para formar al menos un primer extrudado, (4) extruir la segunda solución de poliolefina a través de al menos un segundo troquel para formar al menos un segundo extrudado, (5) enfriar el primer y segundo extrudados para formar al menos una primera lámina gelatinosa y al menos una segunda lámina gelatinosa, (6) laminar la primera y la segunda lámina gelatinosa para formar una lámina gelatinosa multicapa, (7) eliminar al menos una porción del disolvente formador de membrana de la lámina gelatinosa multicapa resultante para formar una lámina gelatinosa sin disolvente, y (8) secar la lámina gelatinosa sin disolvente con el fin de formar la membrana microporosa multicapa. Una etapa de estiramiento opcional (9), y una etapa de tratamiento con disolvente caliente opcional (10), etc., pueden realizarse entre las etapas (5) y (6) o entre las etapas (6) y (7), si se desea. Después de la etapa (8), puede realizarse una etapa opcional (11) de estiramiento de una membrana microporosa multicapa, una etapa de tratamiento con calor opcional (12), una etapa de reticulación opcional con radiaciones ionizantes (13), y una etapa de tratamiento hidrófilo opcional (14), etc.

[0079] La diferencia principal entre el tercer procedimiento de producción y el segundo procedimiento de producción está en el orden de las etapas para la laminación y el enfriamiento.

[0080] En el segundo procedimiento de producción, la laminación de la primera y segunda soluciones de poliolefina se realiza antes de la etapa de enfriamiento. En el tercer procedimiento de producción, la primera y segunda soluciones de poliolefina se enfrían antes de la etapa de laminación.

[0081] Las etapas de (1), (2), (7) y (8) en el tercer procedimiento de producción pueden ser las mismas que las etapas de (1), (2), (5) y (6) en el primer procedimiento de producción como se ha descrito anteriormente. Para la extrusión de la primera solución de poliolefina a través del primer troquel, las condiciones de la etapa (3) del segundo procedimiento de producción pueden usarse para la etapa (3) del tercer procedimiento de producción. Para la extrusión de la segunda solución a través del segundo troquel, las condiciones de la etapa (4) en el tercer procedimiento de producción pueden ser las mismas que las condiciones de la etapa (3) en el segundo procedimiento de producción. En una realización, cualquiera de la primera o la segunda solución de poliolefina se extruye a través de un tercer troquel. De este modo, puede formarse un laminado multicapa que tiene dos capas producidas a partir de la primera solución de poliolefina y una sola capa producida a partir de la segunda solución de poliolefina, o viceversa.

[0082] La etapa (5) del tercer procedimiento de producción puede ser la misma que la etapa (4) en el primer procedimiento de producción, excepto que en el tercer procedimiento de producción, la primera y la segunda láminas gelatinosas se forman por separado.

[0083] La etapa (6) de laminación de la primera y la segunda láminas gelatinosas puede realizarse en las mismas condiciones que las desveladas en conexión con el tercer procedimiento de producción de la Publicación PCT N° WO 2008/016174, por ejemplo.

D. Cuarto procedimiento de producción

[0084] Aunque no forme parte de la presente invención, un cuarto procedimiento para producir la membrana de poliolefina microporosa multicapa comprende las etapas de (1) combinar (por ejemplo mediante mezcla por fusión) una primera composición de poliolefina y un disolvente formador de membrana para preparar una primera solución de poliolefina, (2) combinar una segunda composición de poliolefina y un segundo disolvente formador de membrana para preparar una segunda solución de poliolefina, (3) extruir la primera solución de poliolefina a través de al menos un primer troquel para formar al menos un primer extrudado, (4) extruir la segunda solución de poliolefina a través de al menos un segundo troquel para formar al menos un segundo extrudado, (5) enfriar el primer y el segundo extrudados para formar al menos una primera lámina gelatinosa y al menos una segunda lámina gelatinosa, (6) eliminar al menos una porción del primer y el segundo disolventes formadores de membrana de la primera y la segunda láminas gelatinosas para formar la primera y la segunda láminas gelatinosas sin disolvente, (7) secar la primera y la segunda láminas gelatinosas sin disolvente para formar al menos una primera membrana de poliolefina y al menos una segunda membrana de poliolefina, y (8) laminar la primera y la segunda membranas de poliolefina microporosas con el fin de formar la membrana de poliolefina microporosa multicapa.

[0085] Pueden realizarse una etapa de estiramiento (9), una etapa de tratamiento con disolvente caliente (10), etc., entre las etapas (5) y (6), si se desea. Puede realizarse una etapa de estiramiento (11), una etapa de

tratamiento con calor (12), etc., entre las etapas (7) y (8), si se desea. Después de la etapa (8), puede realizarse, si se desea, una etapa (13) de estiramiento de una membrana microporosa multicapa, una etapa de tratamiento con calor (14), una etapa de reticulación con radiaciones ionizantes (15), una etapa de tratamiento hidrófilo (16), etc.

5 **[0086]** Las etapas (1) y (2) en el cuarto procedimiento de producción pueden realizarse en las mismas condiciones que las etapas (1) y (2) en el primer procedimiento de producción. Las etapas (3), (4) y (5) en el cuarto procedimiento de producción pueden realizarse en las mismas condiciones que las etapas (3), (4) y (5) en el tercer procedimiento. La etapa (6) en el cuarto procedimiento de producción puede realizarse en las mismas condiciones que la etapa (5) en el primer procedimiento de producción, excepto para eliminar el disolvente formador de
10 membrana de la primera y la segunda láminas gelatinosas. La etapa (7) en el cuarto procedimiento de producción puede realizarse en las mismas condiciones que la etapa (6) en el primer procedimiento de producción, excepto que en el cuarto procedimiento de producción, la primera y la segunda lámina gelatinosa sin disolventes se secan por separado. La etapa (8) en el cuarto procedimiento de producción puede realizarse en las mismas condiciones que la etapa (6) en el tercer procedimiento de producción, excepto para la laminación de la primera y la segunda
15 membranas microporosas de poliolefina. La etapa de estiramiento (9) y la etapa de tratamiento con disolvente caliente (10) en el cuarto procedimiento de producción pueden realizarse en las mismas condiciones que la etapa (9) y (10) en el tercer procedimiento de producción. La etapa de estiramiento (11) y la etapa de tratamiento con calor (12) en el cuarto procedimiento de producción puede realizarse en las mismas condiciones que las etapas (9) y (10) en el primer procedimiento de producción, excepto que en el cuarto procedimiento de producción la primera y la
20 segunda membranas microporosas de poliolefina se estiran y/o se tratan con calor.

[0087] La etapa de estiramiento (11) y la etapa de tratamiento con calor (12) pueden ser las mismas que las desveladas en conexión con el cuarto procedimiento de producción de la Publicación PCT N° WO 2008/016174, por ejemplo
25

[0088] Las condiciones en la etapa (13), el estiramiento de una membrana microporosa multicapa, una etapa de tratamiento con calor (14), una etapa de reticulación con radiaciones ionizantes (15), y una etapa de tratamiento hidrófilo (16) en el cuarto procedimiento de producción pueden ser las mismas que las de las etapas (9), (10), (11) y (12) en el primer procedimiento de producción.
30

[4] Las propiedades de una membrana de poliolefina microporosa multicapa

[0089] La membrana es una membrana microporosa multicapa. El espesor de la membrana está generalmente en el intervalo de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 200 μm , por ejemplo, de aproximadamente 5 μm a
35 aproximadamente 30 μm . El espesor de la membrana microporosa puede medirse por un medidor de espesor de contacto a intervalos longitudinales de 1 cm sobre la anchura de 20 cm, y después se hace la media para producir el espesor de la membrana. Son adecuados medidores de espesor tales como el Litematic disponible en Mitsutoyo Corporation. Este procedimiento también es adecuado para medir la variación de espesor después de la compresión por calor, como se describe a continuación. También son adecuadas medidas del espesor sin contacto, por ejemplo,
40 procedimientos de medición del espesor ópticos.

[0090] La membrana microporosa tiene las propiedades E y G que se muestran a continuación, y opcionalmente tiene una o más de las siguientes propiedades A, B, C, D, F y/o H.

45 A. Porosidad de aproximadamente el 25% a aproximadamente el 80%

[0091] En una realización, la membrana tiene una porosidad $\geq 25\%$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente el 25% a aproximadamente el 80%, o del 30% al 60%. La porosidad de la membrana se mide convencionalmente comparando el peso real de la membrana con el peso de una membrana no porosa equivalente
50 de la misma composición (equivalente en el sentido de tener la misma longitud, anchura y espesor). Después, la porosidad se determina usando la fórmula: % Porosidad = $100 \times (w_2 - w_1) / w_2$, en la que "w1" es el peso real de la membrana microporosa y "w2" es el peso de la membrana no porosa equivalente que tiene el mismo tamaño y espesor.

55 B. Peso por unidad de superficie de aproximadamente 5 g/m² a 19 g/m² en un espesor de 25 μm

[0092] En una realización, la membrana tiene un peso básico (peso por unidad de superficie) en el intervalo de aproximadamente 5 g/m² a 19 g/m² cuando está normalizada a un espesor de membrana de 25 μm .

C. Permeabilidad al Aire Normalizada de aproximadamente 20 segundos/100 cm³ a aproximadamente 500 segundos/100 cm³ (convertida en valor en un espesor de 25 µm)

[0093] En una realización, la Permeabilidad al Aire Normalizada de la membrana (valor Gurley, normalizado a un espesor de membrana equivalente de 25 µm) es ≤500 segundos/100 cm³/25 µm, por ejemplo, ≤400 segundos/100 cm³/25 µm. Por ejemplo, la Permeabilidad al Aire Normalizada de la membrana puede estar en el intervalo de aproximadamente 20 segundos/100 cm³/25 µm a aproximadamente 500 segundos/100 cm³/25 µm, tal como de aproximadamente 100 segundos/100 cm³/25 µm a aproximadamente 400 segundos/100 cm³/25 µm. Puesto que el valor de la permeabilidad al aire está normalizado para un espesor de película de 25 µm, la permeabilidad al aire normalizada se mide de acuerdo con la Norma JIS P8117, y los resultados se normalizan para un valor a un espesor de 25 µm usando la ecuación $A = 25 \mu\text{m} * (X)/T_i$, en la que X es la permeabilidad del aire medida de una membrana que tiene un espesor real T_i , y A es la Permeabilidad al Aire Normalizada a un espesor de 25 µm.

[0094] En una realización, la membrana tiene una Permeabilidad al Aire Normalizada que satisface la relación $A \leq (M * P) + I$ donde A es la Permeabilidad al Aire Normalizada de la membrana microporosa y P es la Resistencia a la Perforación con Alfiler Normalizada de la membrana microporosa expresada en unidades de mN y normalizada para un espesor de membrana de 25 µm. M es una inclinación (usando los ejes y las unidades de la figura 4) en el intervalo de aproximadamente 0,09 a aproximadamente 0,1, o de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 0,99. En una realización, M es igual a 0,097. El término "I" es una intercepción en el eje Y (usando los ejes y las unidades de la figura 4) que es ≥100, por ejemplo, ≥110, tal como ≥150, o ≥200, o ≥250; o, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 250, o de aproximadamente 110 a aproximadamente 240.

[0095] En otra realización, la membrana tiene una Permeabilidad al Aire y una Resistencia a la Perforación con Alfiler que están sobre o dentro del límite de la elipse mostrada en la figura 4. En otra realización más, la membrana tiene una Permeabilidad al Aire que satisface la relación $(M_2 * P) + I_2 \leq A \leq (M_1 * P) + I_1$.

[0096] M_1 y M_2 se seleccionan independientemente y pueden estar cada uno, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 0,09 a aproximadamente 0,1, o de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 0,99. En una realización, M_1 y M_2 son equivalentes. Por ejemplo, M_1 y M_2 pueden ser 0,097. I_1 puede estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 240, o de aproximadamente 110 a aproximadamente 230. En una realización, I_1 es 110. I_2 puede ser, por ejemplo, ≥260. Por ejemplo, I_2 puede estar en el intervalo de aproximadamente 260 a aproximadamente 450. Las unidades y los ejes son iguales que en la figura 4.

D. Resistencia a la perforación con alfiler normalizada de aproximadamente 3.000 mN/25 µm o más

[0097] En una realización, la membrana tiene una resistencia a la perforación con alfiler normalizada ≥3.000 mN/25 µm, por ejemplo, en el intervalo de 3.300 mN/25 µm a 10.000 mN/20 µm, tal como de 3.400 mN/25 µm a 5.500 mN/25 µm. La resistencia a la perforación con alfiler se define como la carga máxima medida cuando una membrana microporosa que tiene un espesor de T_1 se pincha con una aguja de 1 mm de diámetro con una superficie final esférica (radio R de curvatura: 0,5 mm) a una velocidad de 2 mm/segundo. La resistencia a la perforación con alfiler ("S") está normalizada para un valor a un espesor de membrana de 25 µm usando la ecuación $S_2 = 25 \mu\text{m} * (S_1)/T_1$, en la que S_1 es la resistencia a la perforación con alfiler medida, S_2 es la resistencia a la perforación con alfiler normalizada, y T_1 es el espesor medio de la membrana en µm.

E. Relación de termoretracción a 105 °C de menos del 3% en al menos una dirección planar.

[0098] La relación de termoretracción medida a 105 °C en la DT de la membrana es <2%, tal como ≤1%, o ≤0,7% o menos; por ejemplo, en el intervalo del 0,5% al 2,5%. En otra realización más, la relación de termoretracción en la DM de la membrana ≤2,6% y la relación de termoretracción en la DT de la membrana es ≤1,0, o ≤0,7.

[0099] La termoretracción de la membrana en las direcciones planas ortogonales (por ejemplo, DM o DT) a 105 °C se mide como se indica a continuación:

(i) Medir del tamaño de una pieza de prueba de la membrana microporosa a temperatura ambiente tanto en la DM como en la DT, (ii) exponer la pieza de prueba a una temperatura de 105 °C durante 8 horas sin carga aplicada, y después (iii) medir el tamaño de la membrana tanto en la DM como en la DT. La retracción por calor (o "térmica") en la DM o la DT puede obtenerse dividiendo el resultado de la medida (i) por el resultado de la medida (ii) y expresando el cociente resultante como un porcentaje.

F. Temperatura de cese de aproximadamente 140 °C o menor

[0100] En una realización, la temperatura a la que deja de funcionar la membrana es 140 °C o inferior, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 140 °C o, como alternativa, en el intervalo de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 134 °C.

[0101] La temperatura a la que deja de funcionar la membrana microporosa se mide mediante un analizador termomecánico (TMA/SS6000 disponible en Seiko Instruments, Inc.) como se indica a continuación: Una muestra rectangular de 3 mm x 50 mm se recorta de la membrana microporosa de tal forma que el eje largo de la muestra esté alineado con la dirección transversal de la membrana microporosa y el eje corto esté alineado con la dirección longitudinal. La muestra se coloca en el analizador termomecánico a una distancia del mandril de 10 mm, es decir, la distancia del mandril superior al mandril inferior es 10 mm. El mandril inferior se fija y se aplica una carga de 19,6 mN a la muestra en el mandril superior. Los mandriles y la muestra se alojan en un tubo que puede calentarse. Partiendo de 30 °C, la temperatura en el interior del tubo se eleva a una velocidad de 5 °C/minuto, y el cambio de longitud de la muestra en la carga de 19,6 mN se mide a intervalos de 0,5 segundos y se registra según se aumenta la temperatura. La temperatura se aumenta a 200 °C. La "temperatura de cese" se define como la temperatura del punto de inflexión observado en aproximadamente el punto de fusión del polímero que tiene el punto de fusión más bajo entre los polímeros usados para producir la membrana.

G. Temperatura de ruptura de al menos aproximadamente 180 °C

[0102] La membrana microporosa debe tener una temperatura de ruptura en el intervalo de 180 °C a 195 °C, especialmente en un intervalo de 185 °C a 190 °C. La figura 5 muestra que cuando la cantidad total de polipropileno en la membrana es del 2% en peso o superior, en base al peso total de la membrana, la Temperatura de ruptura de la membrana es 180 °C o superior. En una realización, la cantidad total de polipropileno en la membrana que tiene

(a) un Pm de 600.000 o superior,

(b) un Pm/Mn en el intervalo de 3 a 10, y

(c) un ΔH_m de 90 J/g o superior

es el 2,1% en peso o superior, en base al peso total de la membrana.

[0103] La temperatura de ruptura se mide como se indica a continuación. Una membrana microporosa de 5 cm x 5 cm está intercalada por bloques, teniendo cada uno una abertura circular de 12 mm de diámetro, y se coloca una bola de carburo de tungsteno de 10 mm de diámetro sobre la membrana microporosa en la abertura circular. Al mismo tiempo que se calienta a una velocidad de aumento de temperatura de 5 °C/minuto, la temperatura a la que la membrana de poliolefina microporosa se rompe por fusión se mide y se registra como la temperatura de ruptura.

H. Retracción máxima en el estado fundido del 30% o menos

[0104] La membrana microporosa multicapa debe mostrar una retracción máxima en el estado fundido (a aproximadamente 140 °C) de aproximadamente el 30% o menos, por ejemplo, aproximadamente el 20% o menos.

[0105] La retracción máxima en el estado fundido en una dirección planar de la membrana se mide mediante el siguiente procedimiento:

[0106] Usando el procedimiento de TMA descrito para la medición de la temperatura de fusión, se registra la longitud de la muestra medida en el intervalo de temperatura de 135 °C a 145 °C. La membrana se contrae, y la distancia entre los mandriles disminuye según la membrana se contrae. La retracción máxima en el estado fundido se define como la longitud de la muestra entre los mandriles medida a 23 °C (L1 igual a 10 mm) menos la longitud mínima medida generalmente en el intervalo de aproximadamente 135 °C a aproximadamente 145 °C (igual a L2) dividido por L1, es decir, $[L1-L2]/L1 \times 100\%$. Cuando se mide la retracción máxima en la DT, la muestra rectangular de 3 mm x 50 mm usada se corta de la membrana microporosa de tal forma que el eje largo de la muestra esté alineado con la dirección transversal de la membrana microporosa, según se produce en el proceso, y el eje corto esté alineado con la dirección longitudinal. Cuando se mide la retracción máxima en la DM, la muestra rectangular de 3 mm x 50 mm usada se corta de la membrana microporosa de tal forma que el eje largo de la muestra esté

alineado con la dirección longitudinal de la membrana microporosa según se produce en el proceso, y el eje corto esté alineado con la dirección transversal.

[0107] En una realización, el máximo de la membrana en el estado fundido está en la dirección DT, y es $\leq 20\%$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 18%, tal como del 1% al 10%.

[5] Separador de baterías

[0108] En una realización, la membrana microporosa multicapa se usa como un separador de baterías. Generalmente, la membrana tiene un espesor en el intervalo de aproximadamente 3 μm a aproximadamente 200 μm , o de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 50 μm . Por ejemplo, dependiendo de la selección del electrolito, la dilatación del separador puede aumentar el espesor final has un valor mayor de 200 μm .

[6] Batería

[0109] Las membranas microporosas de la invención son útiles como separadores de baterías, por ejemplo, en baterías primarias y secundarias de iones de litio. Dichas baterías se describen en la publicación PCT WO 2008/016174, que se incorpora por referencia en este documento en su totalidad.

[0110] La figura 1 muestra un ejemplo de una batería secundaria de iones de litio del tipo cilíndrico que comprende dos separadores de baterías, al menos uno de los cuales tiene una relación de termoretracción medida a 105 °C en al menos una dirección planar de la membrana de menos del 3% y una temperatura de ruptura de 180 °C o superior. La batería tiene un conjunto de electrodos de tipo toroidal 1 que comprende un primer separador 10, un segundo separador 11, una lámina de cátodo 13 y una lámina de ánodo 12. Los espesores de los separadores no están a escala, y se aumentan en gran medida con fines de ilustración. El conjunto de electrodos de tipo toroidal 1 puede enrollarse, por ejemplo, de tal forma que el segundo separador 11 esté dispuesto sobre una cara externa de la lámina de cátodo 13, mientras que el primer separador 10 esté dispuesto sobre la cara interna de la lámina de cátodo. En este ejemplo, el segundo separador 11 se dispone sobre la superficie interna del conjunto de electrodos de tipo toroidal 1, como se muestra en la figura 2.

[0111] En este ejemplo, se forma una capa de material anódico activo 12b sobre ambos lados del colector de corriente 12a, y se forma una capa de material catódico activo 13b sobre ambos lados del colector de corriente 13a, como se muestra en la figura 3. Como se muestra en la figura 2, un conductor del ánodo 20 se fija a una porción final de la lámina de ánodo 12, y un conductor del cátodo 21 se fija a una porción final de la lámina de cátodo 13. El conductor del ánodo 20 está conectado con la tapa de la batería 27, y el conductor del cátodo 21 está conectado con el recipiente de la batería 23.

[0112] Aunque se ilustra una batería de forma cilíndrica, la invención no se limita a la misma, y los separadores de la invención son aptos para su uso, por ejemplo, en baterías prismáticas, tal como las que contienen electrodos en forma de placas apiladas de uno o más ánodos 12 y uno o más cátodos 13 conectados de forma alterna en paralelo con los separadores situados entre los ánodos apilados y los cátodos.

[0113] Cuando se monta la batería, la lámina de ánodo 12, la lámina de cátodo 13, y el primer y segundo separadores 10, 11 se impregnan con la solución electrolítica, de manera que el separador 10, 11 (membranas microporosas) esté dotado de permeabilidad iónica. El tratamiento de impregnación puede realizarse, por ejemplo, sumergiendo el conjunto de electrodos 1 en la solución electrolítica a temperatura ambiente. Una batería secundaria de iones de litio del tipo cilíndrico puede producirse insertando el conjunto de electrodos de tipo toroidal 1 (véase la figura 1) en un recipiente de la batería 23 que tiene una placa aislante 22 en la parte inferior, inyectando la solución electrolítica en el recipiente de la batería 23, cubriendo el conjunto de electrodos 1 con una placa de aislamiento 22, calafateando una tapa de batería (24, 25, 26 y 27) al recipiente de la batería 23 a través de una junta 28. La tapa de la batería funciona como un terminal de ánodo.

[0114] La figura 3 (orientada de manera que la tapa de la batería, es decir, el terminal de ánodo de la figura 1, esté hacia la derecha) ilustra la ventaja de usar un separador que tiene una tendencia disminuida a la retracción en la dirección transversal (con respecto al proceso de fabricación del separador) según aumenta la temperatura de la batería. Una función del separador es impedir el contacto de la capa de material anódico activo y la capa de material catódico activo. En el caso de una cantidad significativa de termoretracción, los bordes finos de los separadores 10 y 11 se alejan de la tapa de la batería (se desplazan hacia la izquierda en la figura 3), permitiendo así un contacto entre la capa de material anódico activo y la capa de material catódico activo, dando como resultado un cortocircuito.

Puesto que los separadores son bastante finos, normalmente de menos de 200 μm , la capa de material anódico activo y la capa de material catódico activo pueden estar bastante cerca. En consecuencia, incluso un pequeño aumento de la cantidad de retracción del separador a una temperatura de la batería elevada puede hacer una mejora significativa en la resistencia de la batería a un cortocircuito interno.

5

[0115] La batería es útil como una fuente o disipador de energía de uno o más componentes eléctricos o electrónicos. Dichos componentes incluyen componentes pasivos, tales como resistencias, condensadores, inductores, incluyendo, por ejemplo, transformadores; dispositivos electromotrices, tales como motores eléctricos y generadores eléctricos, y dispositivos electrónicos, tales como diodos, transistores y circuitos integrados. Los componentes pueden conectarse a la batería en circuitos eléctricos en serie y/o en paralelo para formar un sistema de batería. Los circuitos pueden conectarse a la batería directa o indirectamente. Por ejemplo, la electricidad que fluye de la batería puede convertirse electroquímicamente (por ejemplo, mediante una segunda batería o celda de combustible) y/o electromecánicamente (por ejemplo, mediante un motor eléctrico que hace funcionar un generador eléctrico) antes de que la electricidad se disipe o se almacene en uno o más de los componentes. El sistema de batería puede usarse como una fuente de energía para mover un vehículo eléctrico o un vehículo eléctrico híbrido, por ejemplo. En una realización, la batería está eléctricamente conectada a un motor eléctrico y/o un generador eléctrico para alimentar un vehículo eléctrico o un vehículo eléctrico híbrido.

20 **[7] Ejemplos**

[0116] La presente invención se explicará en más detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

25 **Ejemplo 1**

(1) Preparación de la primera solución de poliolefina

[0117] Una primera composición de poliolefina que comprende (a) el 82% de PE1 que tiene un Pm de $3,0 \times 10^5$ y un Pm/Mn de 8,6, (b) el 18% de PE2 que tiene un Pm de $2,0 \times 10^6$ y un Pm/Mn de 8, se prepara mediante mezcla en seco. La resina de polietileno en la composición tiene un punto de fusión de 135 °C y una temperatura de dispersión del cristal de 100 °C.

30

[0118] Se cargan veinticinco partes en peso de la primera composición de poliolefina resultante en una extrusora de doble husillo de mezcla fuerte que tiene un diámetro interno de 58 mm y L/D de 42, y se suministran 65 partes en masa de parafina líquida (50 cst a 40 °C) a la extrusora de doble husillo a través de un alimentador lateral. La mezcla por fusión se realiza a 210 °C y 200 rpm para preparar una primera solución de poliolefina.

35

(2) Preparación de la segunda solución de poliolefina

[0119] Una segunda solución de poliolefina se prepara de la misma manera que anteriormente excepto por lo que se indica a continuación. Una segunda composición de poliolefina que comprende (a) el 63,7% de PE1 que tiene un Pm de $3,0 \times 10^5$ y un Pm/Mn de 8,6, y (b) el 1,3% de PE2 que tiene de $2,0 \times 10^6$ y un Pm/Mn de 8, y (c) el 35% de la segunda resina de polipropileno que tiene un Pm de $1,10 \times 10^6$, un Pm/Mn de 5 y un ΔH_m de 114,0 J/g en peso de la segunda composición de poliolefina, se prepara por mezclado en seco. La resina de polietileno en la composición tiene un punto de fusión de 135 °C y una temperatura de dispersión de cristal de 100 °C. Se cargan treinta partes en peso de la segunda composición de poliolefina resultante en una extrusora de doble husillo de mezcla fuerte que tiene un diámetro interno de 58 mm y L/D de 42, y se suministran 70 partes en masa de parafina líquida (50 cst a 40 °C) a la extrusora de doble husillo a través de un alimentador lateral. La mezcla por fusión se realiza a 210 °C y 200 rpm para preparar una segunda solución de poliolefina.

45

(3) Producción de la membrana

[0120] La primera y la segunda soluciones de poliolefina se suministran desde sus extrusoras de doble husillo respectivas a un troquel en T de extrusión tricapa, y se extruyen desde los mismos para formar un extrudado (también denominado un laminado) de la primera capa de solución de poliolefina/segunda capa de solución de poliolefina/primer capa de solución de poliolefina a una relación de espesor de capas de 46,45/7,1/46,45. El extrudado se enfría al pasar a través de rodillos de enfriamiento controlados a 20 °C, para formar una lámina gelatinosa tricapa, que se estira biaxialmente de forma simultánea a 119,3 °C para formar un aumento de 5 veces tanto en la dirección de máquina (longitudinal) como transversal mediante una máquina de estiramiento tensora. La

55

lámina gelatinosa tricapa estirada se fija a un marco de aluminio de 20 cm x 20 cm, se sumerge en un baño de cloruro de metileno controlado a 25 °C para eliminar la parafina líquida con vibración de 100 rpm durante 3 minutos, y se seca mediante un flujo de aire a temperatura ambiente. La membrana secada se estira de nuevo mediante una máquina de estiramiento por lotes hasta un aumento de 1,5 veces en la dirección transversal (DT) mientras se expone a una temperatura de 127,3 °C, y después se relaja (las pinzas tensoras se ajustan de nuevo a una anchura más estrecha) hasta un aumento en la DT de 1,3 veces a la misma temperatura, basándose los factores de aumento en la anchura de la membrana (DT) antes del estiramiento en seco antes del re-estiramiento. La membrana re-estirada, que permanece fijada a la máquina de estiramiento por lotes, se ajusta por calor a 127,3 °C durante 10 minutos para producir una membrana microporosa tricapa.

Ejemplo 2

[0121] Se repite el Ejemplo 1, con la excepción de que la cantidad del segundo polipropileno se reduce al 30%, la cantidad de PE2 en la segunda poliolefina se aumenta al 1,4% en masa, y la membrana secada se estira de nuevo a un aumento en la DT de 1,6 veces a 129 °C, y se relaje hasta un aumento en la DT de 1,4 veces, basándose los factores de aumento en la anchura de la membrana (DT) antes del estiramiento en seco antes del re-estiramiento a 129 °C. La relación del espesor de las capas es de 46,3/7,4/46,3.

Ejemplo 3

[0122] Se repite el Ejemplo 2, con la excepción de que la relación del espesor de las capas de la primera membrana microporosa/segunda membrana microporosa/primer membrana microporosa es 46,3/7,4/46,3.

Ejemplo 4

[0123] Se repite el Ejemplo 2, con la excepción de que la relación del espesor de las capas de la primera membrana microporosa/segunda membrana microporosa/primer membrana microporosa es 46,45/7,1/46,4.

Ejemplo Comparativo 1

[0124] Se repite el Ejemplo 1, con la excepción de que no hay una segunda solución de poliolefina; y con la excepción de que la cantidad de PE1 disminuyó, la cantidad de PE2 disminuyó, la temperatura de estiramiento para la lámina gelatinosa disminuyó, y no se usa re-estiramiento. En otras palabras, la membrana es una membrana monocapa producida a partir de la primera solución de poliolefina. Este ejemplo comparativo también difiere del Ejemplo 1 en que la membrana secada no se estira de nuevo.

Ejemplo Comparativo 2

[0125] Se repite el Ejemplo 2, excepto que no hay una primera solución de poliolefina; y excepto que la temperatura de estiramiento para la lámina gelatinosa disminuye, la temperatura durante el re-estiramiento disminuye, y la temperatura de ajuste térmico disminuye. En otras palabras, la membrana es una membrana monocapa producida a partir de la segunda solución de poliolefina.

Ejemplo Comparativo 3

[0126] Se repite el Ejemplo 2, con la excepción de que la relación del espesor de las capas de la primera membrana microporosa/segunda membrana microporosa/primer membrana microporosa es 47/6/47; y con la excepción de que la cantidad relativa de la segunda poliolefina se cambie ligeramente, la temperatura de estiramiento para la lámina gelatinosa disminuya, la temperatura durante el re-estiramiento disminuya, y la temperatura de ajuste térmico disminuya.

Ejemplo Comparativo 4

[0127] Se repite el Ejemplo Comparativo 3, con la excepción de que el contenido de la primera poliolefina en la primera solución de poliolefina se aumenta al 35% y la segunda resina de polipropileno en la segunda composición de poliolefina tiene un Pm de $1,56 \times 10^6$, un Pm/Mn de 3,2 y un ΔH_m de 78,40 J/g.

Ejemplo Comparativo 5

[0128] Se repite el Ejemplo Comparativo 3, con la excepción de que el contenido de la segunda poliolefina en la segunda solución de poliolefina es del 35%, y la segunda resina de polipropileno en la segunda composición de poliolefina tiene un Pm de $2,67 \times 10^6$, un Pm/Mn de 2,6 y un ΔH_m de 99,4, y la cantidad de polipropileno se aumenta al 50%.

5

PROPIEDADES

[0129] Las propiedades de las membranas microporosas multicapas de los ejemplos 1-4 y los Ejemplos Comparativos 1-5 se muestran en las Tablas 1 y 2.

10

Nº	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Composición de la resina				
Primera poliolefina				
PE1 Pm	$3,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$
Pm/Mn	8,6	8,6	8,6	8,6
% en masa	82	82	82	82
PE2 Pm	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$
Pm/Mn	8	8	8	8
% en masa	18	18	18	18
1 ^{er} PP Pm	-	-	-	-
Pm/Mn	-	-	-	-
Calor de fusión (J/g)	-	-	-	-
% en masa	-	-	-	-
% en masa de la conc. del Comp. de PO	25	25	25	25
Segunda poliolefina				
PE1 Pm	$3,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$
Pm/Mn	8,6	8,6	8,6	8,6
% en masa	63,7	68,6	68,6	68,6
PE2 Pm	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$
Pm/Mn	8 1,3	8 1,4	8 1,4	8 1,4
% en masa	$1,10 \times 10^6$	$1,10 \times 10^6$	$1,10 \times 10^6$	$1,10 \times 10^6$
2 ^o PP Pm	5,0	5,0	5,0	5,0
Pm/Mn	114	114	114	114
Calor de fusión (J/g)	35	30	30	30
% en masa	30	30	30	30
% en masa de la conc. del Comp de PO				
Condición de producción				
Extrudado				
Estructura de las capas ⁽²⁾	(1)/(11)/(1)	(1)/(11)/(1)	(1)/(11)/(1)	(1)/(11)/(1)
Relación de espesor de las capas	46,45/7,1/46,45	46,3/7,4/46,3	46,3/7,4/46,3	46,45/7,1/46,45
% en masa del contenido de PP total	2,94	2,63	2,63	2,52
Estiramiento de la lámina gelatinosa				
Temperatura (°C)	119,3	117	117	117
Aumento (MD x DT) ⁽³⁾	5 x 5	5 x 5	5 x 5	5 x 5
Estiramiento de la membrana seca				
Temperatura (°C)	127,3	129	129	129
Aumento (DT)	1,5	1,6	1,6	1,6
Relajación de la membrana re-estirada				
Temperatura (°C)	127,3	129	129	129
Aumento final (DT)	1,3	1,4	1,4	1,4
Tratamiento de ajuste térmico				
Temperatura (°C)	127,3	129	129	129
Tiempo (min)	10	10	10	10
Propiedades				
Espesor medio (µm)	20,0	20,0	20,0	20,1

Permeabilidad al Aire Normalizada (s/100 cm ³ /25 µm)	212	350	347	362
% de porosidad	43,0	41,0	41,0	41,0
Peso por unidad de superficie	14,1	14,5	14,5	14,5
Resistencia a la Perforación Normalizada (mN/25 µm)	3430	5022	5000	5242
Termoretracción DM/DT (%)	3,5/1,5	3,0/1,0	2,6/1,0	2,6/0,7
Temp. de cese °C	133	132	132	132
Temp. de ruptura °C	187	183	183	184
% de retracción máxima (TMA)	3	18	18	18
¿Es A ≤0,097P-110?	Sí	Sí	Sí	Sí
(A ≤0,097P-1)	222	377	375	398

Tabla 2

Nº	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
Primera poliolefina					
PE1 Pm	$3,0 \times 10^5$	-	$3,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$
Pm/Mn	8,6	-	8,6	8,6	8,6
% en masa	80	-	80	80	80
PE2 Pm	$2,0 \times 10^6$	-	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$
Pm/Mn	8	-	8	8	8
% en masa	20	-	20	20	20
1 ^{er} PP	-	-	-	-	-
Pm/Mn	-	-	-	-	-
Calor de fusión (J/g)	-	-	-	-	-
% en masa	-	-	-	-	-
% en masa de la conc. de PO	30	-	25	35	25
Segunda poliolefina					
PE1 Pm	-	$3,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^5$
Pm/Mn	-	8,6	8,6	8,6	8,6
% en masa	-	69	69	69	49
PE2 Pm	-	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$
Pm/Mn	-	8	8	8	8
% en masa	-	1	1,10	1	1
2 ^o PP	-	$1,10 \times 10^6$	$\times 10^6$	$1,56 \times 10^6$	$2,67 \times 10^6$
Pm/Mn	-	5,0	5,0	3,2	2,6
Calor de fusión (J/g)	-	114,0	114,0	78,4	99,0
% en masa	-	30	30	30	50
% en masa de la conc. del comp. de PO	-	30	30	30	35
Extrudado					
Estructura de las capas ⁽²⁾	(1)	(11)	(1)/(11)/(1)	(1)/(11)/(1)	(1)/(11)/(1)
Relación de espesor de las capas	100	100	47/6/47	46/8/46	40/20/40
% en masa del contenido de PP total	0	30	1,89	2,08	13,0
Estiramiento de la lámina gelatinosa					
Temperatura (°C)	115	115	115	115	115
Aumento (MD x DT) ⁽³⁾	5 x 5	5 x 5	5 x 5	5 x 5	5 x 5
Estiramiento de la membrana seca					
Temperatura (°C)	-	127	127	127	127
Aumento (DT)	-	1,6 -> 1,4	1,6 -> 1,4	1,6 -> 1,4	1,6 -> 1,4
Valor inicial -> valor relajado					
Tratamiento de ajuste térmico					
Temperatura (°C)	127	127	127	127	127
Tiempo (min)	10	10	10	10	10
Espesor medio (µm)	25,5	24,9	25,1	25,1	24,6
Permeabilidad al Aire Normalizada (s/100 cm ³ /25 µm)	550	446	256	290	460
% de porosidad	38,4	46,1	47,0	46,7	42,6
Peso por unidad de superficie	15,6	13,3	13,2	13,2	14,0
Resistencia a la Perforación Normalizada (mN/25 µm)	5488	4939	5322	5603	5341
Termoretracción DM/DT (%)	5,5/5,0	4,3/1,8	3,4/1,4	3,6/1,5	4,2/2,1
Temp. de cese °C	132	136	132	132	132
Temp. de ruptura °C	150	181	156	164	190
% de retracción máxima (TMA)	32	13	15	18	21
¿Es A ≤0,097P-110?	no	no	sí	sí	no

[0130] Todas las patentes, procedimientos de prueba y otros documentos citados en este documento, incluyendo documentos prioritarios, se incorporan totalmente por referencia hasta el punto que dicha divulgación no es inconsistente y para todas las jurisdicciones en las que se permite dicha incorporación.

- 5 **[0131]** Aunque las formas ilustrativas desveladas en este documento se han descrito con particularidad, se entenderá que serán evidentes otras diversas modificaciones y que pueden hacerse fácilmente por los expertos en la técnica sin apartarse del espíritu y alcance de la divulgación. Por consiguiente, no se trata de que el alcance de las reivindicaciones adjuntas a la misma esté limitado a los ejemplos y descripciones expuestas en este documento sino más bien de que las reivindicaciones se interpreten como que comprenden todas las características de la
- 10 novedad patentable que reside en la misma, incluyendo todas las características que se tratarán como equivalentes de las mismas por los expertos en la técnica a la que pertenece esta divulgación.

[0132] Cuando se enumeran en este documento límites numéricos inferiores y límites numéricos superiores, se contemplan intervalos desde cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior.

15

REIVINDICACIONES

1. Una membrana microporosa multicapa que tiene una relación de termoretracción medida, después de la exposición a una temperatura de 105 °C durante 8 horas sin carga aplicada, a 105 °C, en la dirección transversal de menos del 2% y una temperatura de ruptura de 180 °C a 195 °C, en la que la temperatura de ruptura se mide como se indica a continuación: una membrana microporosa de 5 cm x 5 cm está intercalada por bloques, teniendo cada uno una abertura circular de 12 mm de diámetro, y se coloca una bola de carburo de tungsteno de 10 mm de diámetro en la membrana microporosa en la abertura circular; al mismo tiempo que se calienta a una velocidad de aumento de temperatura de 5 °C/minuto, se mide la temperatura a la que la membrana microporosa se rompe por fusión y se registra como la temperatura de ruptura,

en la que la membrana comprende una primera y tercera capas microporosas que comprenden polietileno, y una segunda capa microporosa que comprende polipropileno, estando la segunda capa microporosa situada entre la primera y tercera capas microporosas y teniendo el polipropileno un $P_m \geq 6 \times 10^5$, un ΔH_m de 90 J/g o más, como se mide por una calorimetría diferencial de barrido (CDB) de acuerdo con la Norma JIS K7122, y tiene un P_m/M_n en el intervalo de 1,01 a 100, y en la que la cantidad total de polipropileno en la membrana microporosa multicapa está en un intervalo del 2,05% en peso al 5% en peso en base al peso total de la membrana microporosa multicapa.

2. La membrana microporosa de la reivindicación 1, en la que la relación de termoretracción en la dirección transversal es del 1,0% o menor.

3. La membrana microporosa de la reivindicación 1, en la que

(a) la primera y tercera capas microporosas contienen cada una polietileno en una cantidad en el intervalo del 80% en peso al 100% en peso en base al peso de la primera capa microporosa,

(b) la segunda capa microporosa comprende adicionalmente un segundo polietileno.

4. La membrana microporosa de la reivindicación 1, en la que la primera y tercera capas microporosas consisten básicamente en polietileno, y en la que la membrana microporosa no contiene más del 0,01% en peso de especies inorgánicas, en base al peso de la membrana.

5. La membrana microporosa de la reivindicación 1, en la que la primera y la tercera capas comprenden capas externas de la membrana, y en la que la segunda capa está en contacto plano tanto con la primera como con la tercera capa.

6. La membrana microporosa de la reivindicación 1, en la que la membrana tiene una Permeabilidad al Aire Normalizada ≤ 400 segundos/100 cm³/25 µm, y en la que la segunda capa microporosa tiene un espesor en el intervalo del 4,6% al 50% del espesor total de la membrana microporosa multicapa.

7. La membrana microporosa de la reivindicación 1, en la que la membrana tiene una temperatura de ruptura de 180 °C a 195 °C y una Permeabilidad al Aire Normalizada que satisface la relación $A \leq 0,097P+I$, donde A es la Permeabilidad al Aire Normalizada de la membrana microporosa, P es la Resistencia a la Perforación con Alfiler Normalizada de la membrana, e I está en el intervalo de 110 a 240.

8. Un procedimiento para producir una membrana microporosa como se ha indicado en la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento,

(1) combinar al menos una primera poliolefina y al menos un primer diluyente para formar una primera mezcla,

(2) combinar al menos una segunda poliolefina y al menos un segundo diluyente para formar una segunda mezcla; comprendiendo la segunda poliolefina polipropileno que tiene un peso molecular medio en peso de 6×10^5 o más y un ΔH_m de 90 J/g o más, como se mide por una calorimetría diferencial de barrido (CDB) de acuerdo con la Norma JIS K7122, y tiene un P_m/M_n en el intervalo de 1,01 a 100;

(3) extruir al menos una porción de la primera mezcla y extruir al menos una porción de la segunda mezcla para formar un extrudado multicapa que tiene una primera y tercera capas que contienen la primera mezcla y una segunda capa situada entre la primera y la tercera capas, conteniendo la segunda capa la segunda mezcla, en la que la cantidad de polipropileno en el extrudado es del 2,05% en peso al 5% en peso en base al peso total de

poliolefina en el extrudado;

(4) enfriar el extrudado multicapa para formar un extrudado multicapa enfriado;

5 (5) eliminar al menos una porción del primer y segundo diluyentes del extrudado enfriado para producir la membrana.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, que comprende adicionalmente (6) eliminar al menos una porción de cualquier especie volátil de la membrana de la etapa (5).

10

10. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que

(a) la primera poliolefina contiene polietileno en una cantidad en el intervalo del 50% en peso al 100% en peso en base al peso de la primera poliolefina;

15

(b) el primer diluyente está presente en una cantidad en el intervalo del 25% en peso al 99% en peso en base al peso del peso combinado de la primera poliolefina y el primer diluyente; y

20 (c) el segundo diluyente está presente en una cantidad en el intervalo del 25% en peso al 99% en peso en base al peso combinado de la segunda poliolefina y el segundo diluyente.

11. El procedimiento de la reivindicación 8, que comprende adicionalmente estirar el extrudado enfriado en al menos una dirección antes de la etapa (5).

25 12. El procedimiento de la reivindicación 9, que comprende adicionalmente (7) estirar la membrana de la etapa (6) en al menos una dirección.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el estiramiento de la etapa (7) se realiza mientras que la membrana está expuesta a una temperatura en el intervalo de 90 °C a 135 °C.

30

14. El procedimiento de la reivindicación 11, que comprende adicionalmente (7) estirar la membrana de la etapa (6) en al menos la dirección transversal desde una anchura inicial hasta una anchura intermedia, estando la anchura intermedia en el intervalo de 1,2 a 1,8 veces la anchura inicial; y después reducir la anchura de la membrana en la dirección transversal hasta una anchura final en el intervalo del 1% al 30% de la anchura intermedia.

35

Fig. 1

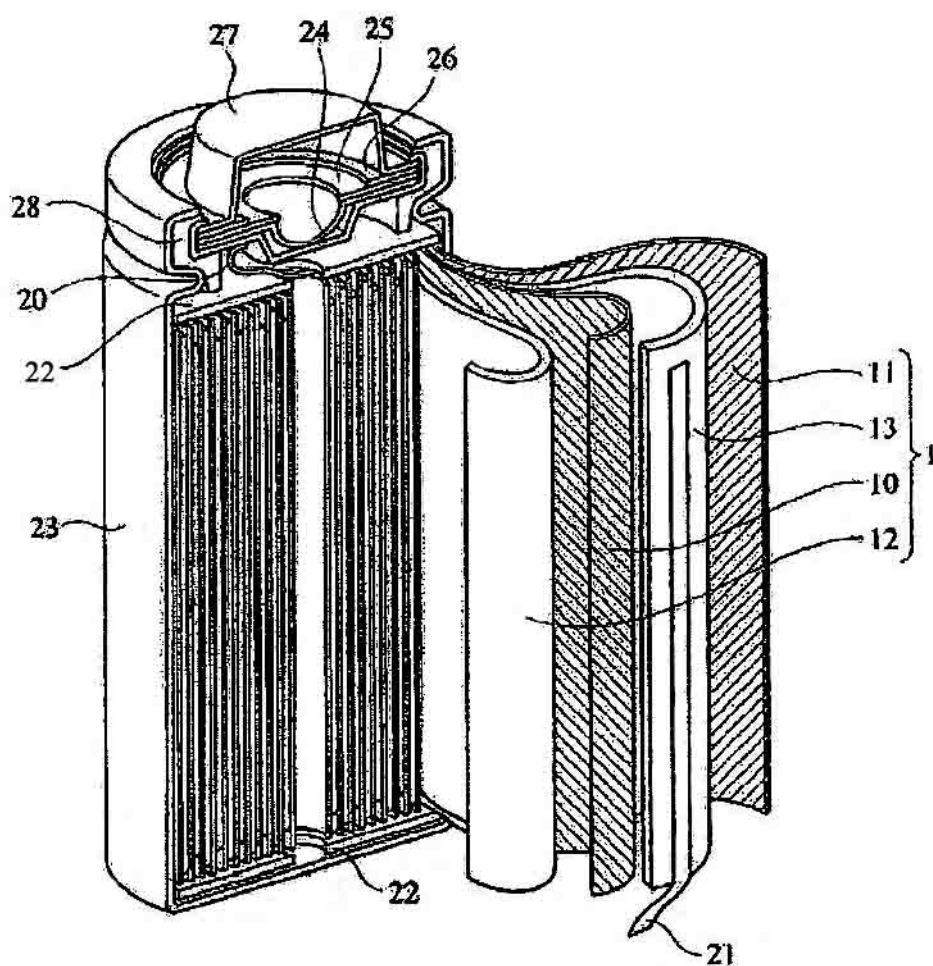


Fig. 2

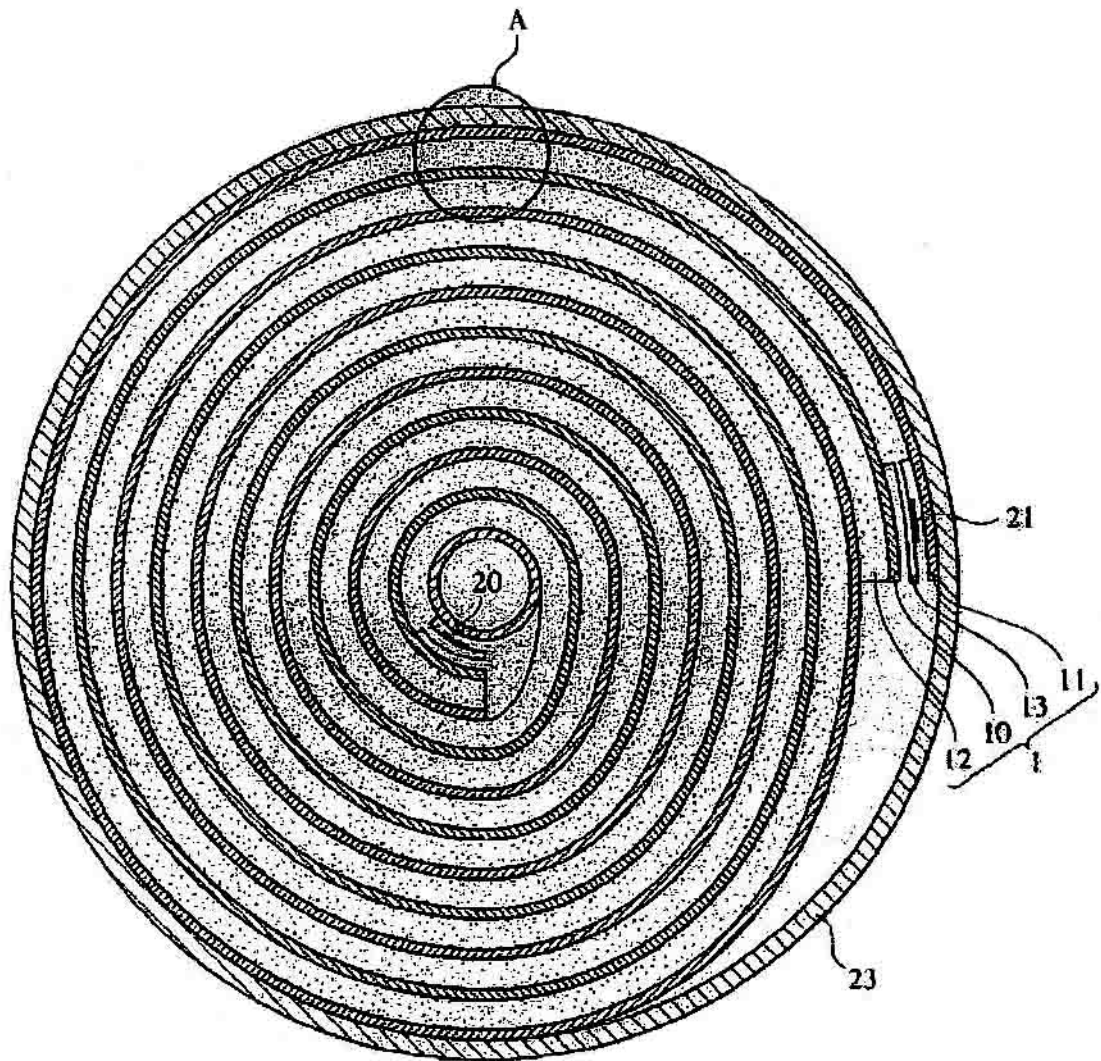


Fig. 3

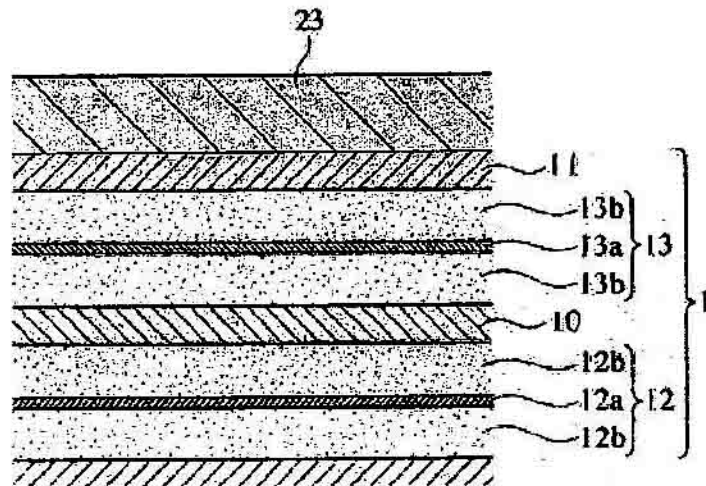


Fig. 4

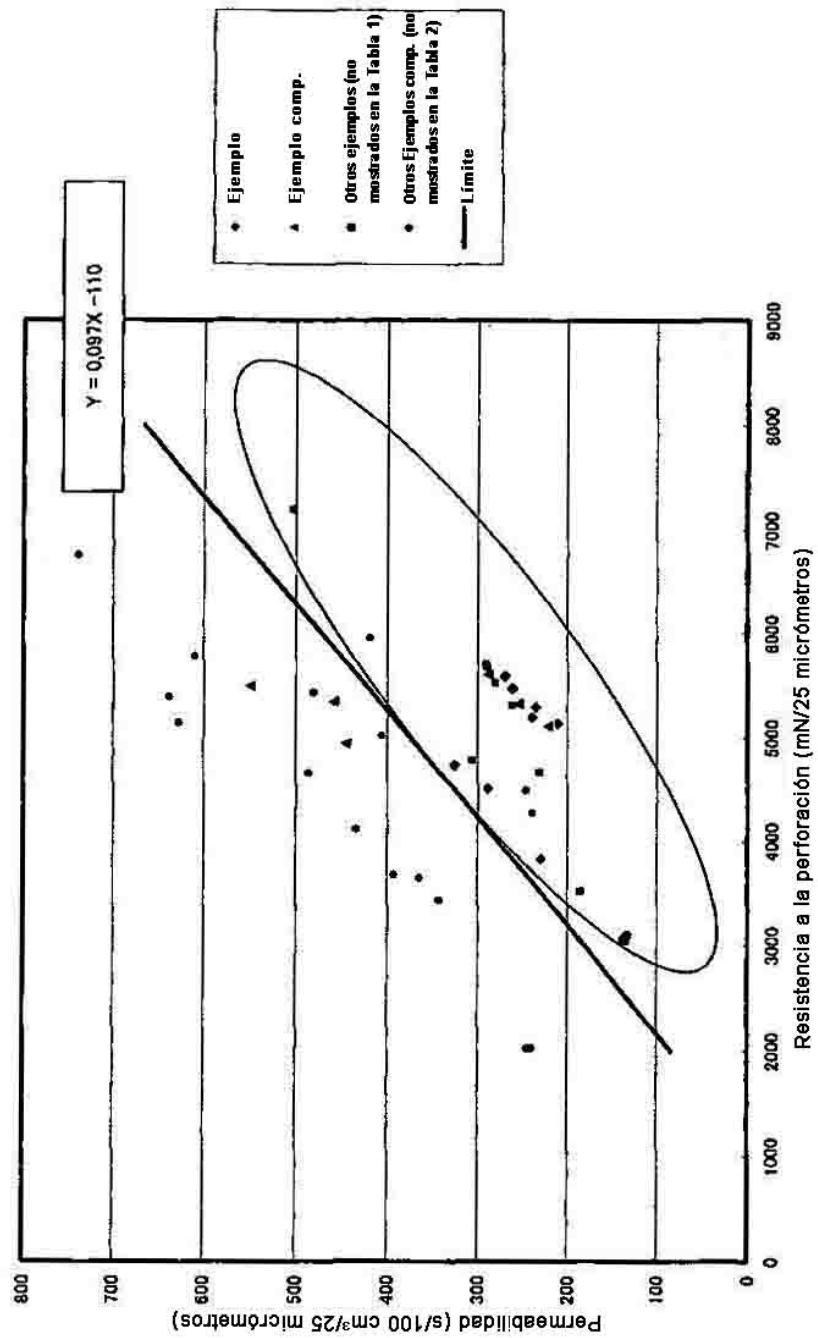


Fig. 5

