

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 786**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 2/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2008 E 08837941 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2212945**

54 Título: **Membranas microporosas y procedimientos para preparar y usar tales membranas**

30 Prioridad:

12.10.2007 US 871584

02.11.2007 US 934491

09.11.2007 US 937956

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

23.12.2013

73 Titular/es:

TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.
(100.0%)

1190-13, Iguchi, Nasushiobara-shi
Tochigi, JP

72 Inventor/es:

KIKUCHI, SHINTARO y
TAKITA, KOTARO

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 435 786 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

Membranas microporosas y procedimientos para preparar y usar tales membranas

5 Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a una membrana microporosa de múltiples capas que tiene un buen equilibrio de propiedades importantes, que incluyen excelente estabilidad electroquímica y bajo encogimiento por calor, además de alta permeabilidad y resistencia al calor, cuando se usa como separador de batería. Esta membrana microporosa de múltiples capas también tiene buena resistencia mecánica, absorción de disolución electrolítica y propiedades de resistencia a la compresión. La invención también se refiere a un procedimiento para producir una membrana microporosa de múltiples capas tal, y a baterías que utilizan separadores de batería que comprenden una membrana microporosa de múltiples capas tal.

15 Antecedentes de la invención

[0002] Las membranas de poliolefina microporosas pueden usarse como separadores de batería en, por ejemplo, baterías de litio primarias y secundarias, baterías de polímero de litio, baterías de níquel-hidrógeno, baterías de níquel-cadmio, baterías de níquel-cinc, baterías secundarias de plata-cinc, etc. Cuando las membranas de poliolefina microporosas se usan para separadores de batería, particularmente separadores de batería de ión litio, el rendimiento de la membrana afecta significativamente las propiedades, productividad y seguridad de las baterías. Por consiguiente, la membrana de poliolefina microporosa debe tener propiedades mecánicas, resistencia al calor, permeabilidad, estabilidad dimensional, propiedades de apagado, propiedades de fusión, etc. adecuadas. Como se sabe, se desea que las baterías tengan una temperatura de apagado relativamente baja y una temperatura de fusión relativamente alta para mejorar las propiedades de seguridad de la batería, particularmente para baterías que se exponen a altas temperaturas durante la fabricación, carga, recarga, uso y/o almacenamiento. La mejora de la permeabilidad del separador generalmente conduce a una mejora en la capacidad de almacenamiento de la batería. Se desea una alta velocidad de apagado para mejorar la seguridad de la batería, particularmente cuando la batería opera bajo condiciones de sobrecarga. Se desea mejorar la resistencia a la perforación por aguja debido a que la rugosidad del electrodo de la batería puede perforar el separador durante la fabricación, conduciendo a un cortocircuito. Se desea uniformidad del espesor mejorada debido a que las variaciones en el espesor conducen a dificultades en la fabricación cuando se enrolla la película sobre un núcleo. Las variaciones en el espesor también pueden conducir a variaciones de temperatura no isotrópicas en la batería, que pueden conducir a puntos calientes en la batería (regiones de mayor temperatura) cuando el separador es relativamente delgado.

[0003] En general, las membranas microporosas que contienen solo polietileno (es decir, la membrana consiste en, o consiste esencialmente en, polietileno) tienen bajas temperaturas de fusión, mientras que las membranas microporosas que contienen solo polipropileno tienen altas temperaturas de apagado. Por consiguiente, se han propuesto membranas microporosas que comprendan polietileno y polipropileno como componentes principales como separadores de batería mejorados. Por tanto, se desea proporcionar membranas microporosas formadas a partir de resinas de polietileno y resinas de polipropileno, y membranas microporosas de múltiples capas que comprendan polietileno y polipropileno.

[0004] El documento JP7-216118A (EP0668156A1), por ejemplo, desvela un separador de batería que tiene una temperatura de apagado y resistencia mecánica adecuadas. La publicación de patente desvela un separador de batería que comprende una película porosa de múltiples capas que tiene dos capas microporosas. Ambas capas pueden contener polietileno y polipropileno, pero en diferentes cantidades relativas. Por ejemplo, el porcentaje del polietileno es del 0 al 20% en peso en la primera capa microporosa y del 21 al 60% en peso en la segunda capa microporosa, basado en el peso combinado de polietileno y polipropileno. La cantidad total de polietileno en ambas capas microporosas es del 2 al 40% en peso, basado en el peso de la membrana microporosa de múltiples capas.

El documento WO2008/026780 (parte del estado de la materia en virtud del Artículo 54(3) del CPE) desvela una membrana de poliolefina microporosa de múltiples capas que comprende principalmente un polietileno y una segunda capa porosa que comprende un polietileno y polipropileno.

El documento US2007/0221568A1 desvela una membrana microporosa que comprende polietileno (PEA) y polipropileno, y que tiene un contenido de componentes que tienen un peso molecular si 10.000 o inferior del 8-60% en peso, una porosidad del 20-95% y un grado de encogimiento por calor a 100 °C del 10% o inferior.

[0005] El documento JP10-195215A desvela un separador de batería relativamente delgado que tiene características de apagado y de tirar de una aguja aceptables. El término "tirar de una aguja" se refiere a la facilidad relativa de tirar de una aguja de metal de un laminado de un separador, una hoja de cátodo y una hoja de ánodo, que está enrollada alrededor de la aguja, para formar un laminado toroidal. La película porosa de múltiples capas contiene polietileno y polipropileno, pero en diferentes cantidades relativas. El porcentaje de polietileno es del 0 al 20% en peso en la capa interna y del 61 al 100% en peso en la capa externa, basado en el peso total del polietileno y polipropileno.

[0006] El documento JP10-279718A desvela un separador diseñado para prevenir aumentos de temperatura inaceptablemente grandes en una batería de litio cuando la batería se sobrecarga. El separador está formado de una película porosa de múltiples capas hechas de polietileno y polipropileno, con diferentes cantidades relativas de polietileno y polipropileno en cada capa. La película tiene una capa pobre en polietileno cuyo contenido de polietileno es del 0 al 20% en peso, basado en el peso de la capa pobre en polietileno. La segunda capa es una capa rica en polietileno que contiene el 0,5% en peso o más de polietileno que tiene un índice de fusión de 3 o más y un contenido de polietileno total del 61 al 100% en peso, basado en el peso de la capa rica en polietileno.

[0007] Es deseable mejorar adicionalmente la permeabilidad, resistencia a la perforación con aguja y velocidad de apagado de las membranas de poliolefina microporosas. Además, es deseable mejorar la uniformidad del espesor de las membranas de poliolefina microporosas con el fin de reducir la probabilidad de cortocircuito cuando se usan como separadores de batería. Particularmente, se desea proporcionar una membrana microporosa que tenga excelente estabilidad electroquímica y bajo encogimiento por calor, además de alta permeabilidad y resistencia al calor, cuando se use como separador de batería.

Resumen de la invención

[0008] La presente invención proporciona una membrana microporosa según la reivindicación 1, una batería según la reivindicación 7 y un procedimiento para producir una membrana microporosa de múltiples capas según la reivindicación 8.

[0009] Así, la invención se refiere a una membrana microporosa de múltiples capas que comprende polietileno y polipropileno y que tiene una resistencia a la perforación por aguja ≥ 3500 mN, una permeabilidad al aire después de la compresión por calor ≤ 700 segundos/cm³ y un encogimiento máximo en el estado fundido \leq de 20%.

[0010] La invención también se refiere a una batería que comprende un separador formado por una membrana microporosa de múltiples capas tal.

[0011] La invención se refiere a una membrana microporosa de múltiples capas que comprende una primera capa y una segunda capa. La primera capa comprende un primer material de capa que puede producirse a partir de una primera disolución de poliolefina. La segunda capa comprende un segundo material de capa que puede producirse a partir de una segunda disolución de poliolefina. La membrana microporosa de múltiples capas comprende al menos estas dos capas y opcionalmente puede comprender capas adicionales. Por ejemplo, la membrana microporosa de múltiples capas puede comprender además una tercera capa en contacto plano con la segunda capa que a su vez está en contacto plano con la primera capa. En otras palabras, la segunda capa puede ser una capa central entre la primera y tercera capas. En esta realización, la primera y tercera capas generalmente comprenden el primer material de capa y la segunda capa generalmente comprende el segundo material de capa. En otra realización más, la membrana microporosa de múltiples capas es una membrana de tres capas en la que la primera capa (que comprende el primer material de capa) es la capa central, comprendiendo la segunda y tercera capas capas externas (o de piel) de la membrana. En esta realización, la segunda y tercera capas pueden ambas comprender el segundo material de capa. En otras realizaciones, la membrana contiene una o más capas que comprenden el primer material de capa y una o más capas que comprenden el segundo material de capa tal como, por ejemplo, una capa que comprende el primer material de capa sobre una o ambas caras de una capa que comprende el segundo material de capa, en la que el primer material de capa comprende polietileno y polipropileno y el segundo material de capa comprende polietileno. Por consiguiente, en una realización, la membrana contiene al menos una capa que comprende un primer material de capa y una segunda capa que comprende un segundo material de capa en la que

(i) el primer material de capa comprende de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 60% de un primer polietileno;

de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 12% de un segundo polietileno; de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 40% de un primer polipropileno; y de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 25% de un segundo polipropileno; porcentajes basados en el peso del primer material de capa;

(ii) el segundo material de capa comprende

de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 85% de un primer polietileno; y de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30% de un segundo polietileno; porcentajes basados en el peso del segundo material de capa.

[0012] En una realización, el primer material de capa comprende (a) de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 65%, por ejemplo, de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 60%, de un primer polietileno que tiene un peso molecular promedio en peso ("Mw") $< 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $4,5 \times 10^5$ a aproximadamente $6,5 \times 10^5$ y una distribución de peso molecular ("MWD" como se define como Mw/Mn) ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 3 a aproximadamente 5, (b) de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15%, por ejemplo, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 12%, de un segundo polietileno que tiene un Mw $\geq 1,0 \times 10^6$, por

ejemplo, en el intervalo de $1,1 \times 10^6$ a aproximadamente 5×10^6 y una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 4 a aproximadamente 6, (c) de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40%, por ejemplo, de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 40%, de un primer polipropileno que tiene un $M_w \geq 0,8 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $0,9 \times 10^6$ a aproximadamente 2×10^6 , una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2, o aproximadamente 2 a aproximadamente 6, y un $\Delta H_m \geq 80$ J/g, por ejemplo, en el intervalo de $105 \leq \Delta H_m \leq 125$, o en el intervalo de 110 J/g a 120 J/g, y (d) de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 30%, por ejemplo, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25%, de un segundo polipropileno que tiene un $M_w < 0,8 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 4×10^5 a aproximadamente $7,5 \times 10^5$, una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, y $\Delta H_m \geq 80$ J/g, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $90 \leq \Delta H_m < 105$, estando el porcentaje basado en el peso del primer material de capa; y el segundo material de capa comprende (a) de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 90%, por ejemplo, de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 85%, de un primer polietileno que tiene un $M_w < 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $4,5 \times 10^5$ a aproximadamente $6,5 \times 10^5$ y una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 3 a aproximadamente 5, y (b) de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 40%, por ejemplo, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30%, de un segundo polietileno que tiene un $M_w \geq 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de $1,1 \times 10^6$ a aproximadamente 5×10^6 y una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 4 a aproximadamente 6, estando el porcentaje basado en el peso del segundo material de capa.

[0013] La membrana microporosa de múltiples capas de la presente invención puede producirse por etapas que comprenden disponer en capas, tal como, por ejemplo, por coextrusión de una o más capas que comprenden el primer material de capa con una o más capas que comprenden el segundo material de capa, comprendiendo las capas el primer material de capa localizado sobre una o ambas caras de las capas que comprenden el segundo material de capa. El primer material de capa se produce (1) combinando una primera composición de poliolefina y al menos un diluyente (por ejemplo, un disolvente, por ejemplo, un disolvente formador de membrana) para formar una primera mezcla (por ejemplo, una disolución de poliolefina), comprendiendo la primera composición de poliolefina (a) de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 65%, por ejemplo, de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 60%, de una primera resina de polietileno que tiene un $M_w < 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $4,5 \times 10^5$ a aproximadamente $6,5 \times 10^5$ y una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 3 a aproximadamente 5, (b) de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15%, por ejemplo, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 12%, de una segunda resina de polietileno que tiene un $M_w \geq 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de $1,1 \times 10^6$ a aproximadamente 5×10^6 y una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 4 a aproximadamente 6, (c) de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40%, por ejemplo, de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 40%, de una primera resina de polipropileno que tiene un $M_w \geq 0,8 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $0,9 \times 10^6$ a aproximadamente 2×10^6 , una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10, o aproximadamente 2 a aproximadamente 6, y un $\Delta H_m \geq 80$ J/g, por ejemplo, en el intervalo de $105 \leq \Delta H_m \leq 125$, o en el intervalo de 110 J/g a 120 J/g, y (d) de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 30%, por ejemplo, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25%, de una segunda resina de polipropileno que tiene un $M_w < 0,8 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 4×10^5 a aproximadamente $7,5 \times 10^5$, una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, y $\Delta H_m \geq 80$ J/g, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $90 \leq \Delta H_m < 105$, estando el porcentaje basado en el peso de la primera composición de poliolefina, (2) extruyendo la primera mezcla a través de una boquilla para formar un extruido, (3) enfriando el extruido para formar un extruido enfriado, (4) estirando el extruido enfriado en al menos una dirección para formar una hoja estirada, (5) eliminando al menos una parte del diluyente o disolvente de la hoja estirada para formar una primera membrana, (6) estirando la membrana a una alta ampliación en al menos una dirección para formar una membrana estirada, y (7) termofijando el producto de membrana de la etapa (6) para formar una primera membrana microporosa que comprende el primer material de capa. El segundo material de capa se produce por etapas que comprenden (1) combinar una segunda composición de poliolefina y al menos un diluyente (por ejemplo, un segundo disolvente, por ejemplo, un segundo disolvente formador de membrana) para formar una segunda mezcla (por ejemplo, una disolución de poliolefina), comprendiendo la segunda composición de poliolefina (a) de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 90%, por ejemplo, de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 85%, de una primera resina de polietileno que tiene un $M_w < 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $4,5 \times 10^5$ a aproximadamente $6,5 \times 10^5$ y una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 3 a aproximadamente 5, y (b) de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 40%, por ejemplo, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30%, de una segunda resina de polietileno que tiene un $M_w \geq 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de $1,1 \times 10^6$ a aproximadamente 5×10^6 y una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 4 a aproximadamente 6, estando el porcentaje basado en el peso de la segunda composición de poliolefina, (2) extruir la segunda mezcla a través de una boquilla para formar un extruido, (3) enfriar el extruido para formar un extruido enfriado, (4) estirar el extruido enfriado en al menos una dirección para formar una hoja estirada, (5) eliminar al menos una parte del diluyente o disolvente de la hoja estirada para formar una segunda membrana, (6) estirar la segunda membrana en al menos una dirección para

formar una membrana estirada, y (7) termofijar el producto de membrana de la etapa (6) para formar una segunda membrana microporosa que comprende el segundo material de capa. Para formar una membrana de múltiples capas, las capas de la membrana que comprenden el primer material de capa (es decir, las capas de la primera membrana) y las capas que comprenden el segundo material de capa (es decir, las capas de la segunda membrana) pueden disponerse en capas entre sí aguas abajo de la etapa (7) anterior, o pueden disponerse en capas entre sí en cualquiera de las etapas (3) a (7), o pueden coextruirse, es decir, extruirse simultáneamente mediante boquillas separadas, en la etapa (2). Identificando las capas microporosas que comprenden el primer material de capa como "a" y las capas que comprenden el segundo material de capa como "b", la membrana microporosa de múltiples capas puede tener la forma de, por ejemplo, a/b, a/b/a, b/a/b, a/b/a/b, b/a/b/a/b, a/b/a/b/a, etc. La relación de la suma de los espesores de las capas que comprenden el primer material de capa con respecto a la suma de los espesores de las capas que comprenden el segundo material de capa puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 10/90 a aproximadamente 75/25, por ejemplo, de aproximadamente 20/80 a aproximadamente 50/50.

[0014] En una realización en la que las capas que comprenden el primer material de capa y las capas que comprenden el segundo material de capa se disponen en capas entre sí por coextrusión, la membrana microporosa de múltiples capas de la presente invención puede producirse por ejemplo, por las etapas de (1a) combinar una primera composición de poliolefina y al menos un diluyente, por ejemplo, un disolvente formador de membrana, para formar una primera mezcla, por ejemplo, una disolución de poliolefina, comprendiendo la primera composición de poliolefina (a) de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 65%, por ejemplo, de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 60%, de una primera resina de polietileno que tiene un $M_w < 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $4,5 \times 10^5$ a aproximadamente $6,5 \times 10^5$ y una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 3 a aproximadamente 5, (b) de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15%, por ejemplo, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 12%, de una segunda resina de polietileno que tiene un $M_w \geq 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de $1,1 \times 10^6$ a aproximadamente 5×10^6 y una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 4 a aproximadamente 6, (c) de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40%, por ejemplo, de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 40%, de una primera resina de polipropileno que tiene un $M_w \geq 0,8 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $0,9 \times 10^6$ a aproximadamente 2×10^6 , una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10, o aproximadamente 2 a aproximadamente 6, y un $\Delta H_m \geq 80$ J/g, por ejemplo, en el intervalo de $105 \leq \Delta H_m \leq 125$, o en el intervalo de 110 J/g a 120 J/g, y (d) de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 30%, por ejemplo, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25%, de una segunda resina de polipropileno que tiene un $M_w < 0,8 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 4×10^5 a aproximadamente $7,5 \times 10^5$, una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, y $\Delta H_m \geq 80$ J/g, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $90 \leq \Delta H_m < 105$, estando el porcentaje basado en el peso de la primera composición de poliolefina; (1b) combinar una segunda composición de poliolefina y al menos un segundo diluyente, por ejemplo, un segundo disolvente formador de membrana, para formar una segunda mezcla (por ejemplo, una segunda disolución de poliolefina), comprendiendo la segunda composición de poliolefina (a) de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 90%, por ejemplo, de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 85%, de una primera resina de polietileno que tiene un $M_w < 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $4,5 \times 10^5$ a aproximadamente $6,5 \times 10^5$ y una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 3 a aproximadamente 5, y (b) de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 40%, por ejemplo, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30%, de una segunda resina de polietileno que tiene un $M_w \geq 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de $1,1 \times 10^6$ a aproximadamente 5×10^6 y una MWD ≤ 100 , por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 4 a aproximadamente 6, estando el porcentaje basado en el peso de la segunda composición de poliolefina; (2) extruir simultáneamente la primera y segunda disoluciones de poliolefina a través de boquillas para formar el primer y segundo extruidos de forma que estén en contacto plano entre sí; (3) enfriar por ejemplo, simultáneamente, el primer y segundo extruidos para formar extruidos enfriados; (4) estirar por ejemplo, simultáneamente, los extruidos enfriados en al menos una dirección para formar una hoja estirada que comprende un primer material de capa y un segundo material de capa; (5) eliminar al menos una parte de los diluyentes de la hoja estirada para formar una membrana que comprende un primer material de capa y un segundo material de capa; (6) estirar la membrana a una alta ampliación en al menos una dirección para formar una membrana estirada que comprende una primera capa que comprende el primer material de capa y una segunda capa que comprende el segundo material de capa; y (7) termofijar el producto de membrana estirado de la etapa (6) para formar la membrana microporosa que comprende al menos una capa que comprende el primer material de capa y al menos una capa que comprende el segundo material de capa.

[0015] Por supuesto, la coextrusión puede usarse para producir membranas de múltiples capas de tres o más capas, por ejemplo, una membrana que comprende más de una capa que comprende el primer material de capa y más de una capa que comprende el segundo material de capa. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, a modo de extrusión de cualquier número de disoluciones de poliolefina que comprendan composiciones de poliolefina respectivas de forma que la etapa (2) del procedimiento de la invención produzca simultáneamente la extrusión de diversas disoluciones de poliolefina a través de boquillas para formar extruidos respectivos de forma que estén en contacto plano entre sí. Por ejemplo, los extruidos en contacto plano entre sí pueden comprender una primera capa y una segunda capa; una primera capa, una segunda capa y una primera capa; una primera capa, una segunda

capa, una primera capa y una segunda capa; etc.

Una batería tal puede usarse como fuente de energía para, por ejemplo, vehículos eléctricos y vehículos eléctricos híbridos.

5 **[0016]** La invención también se refiere a una batería que comprende un separador formado por la membrana microporosa de múltiples capas citada en cualquiera de las realizaciones precedentes.

[0017] En realizaciones relacionadas, la membrana microporosa de múltiples capas de la presente invención puede caracterizarse adicionalmente por las siguientes características independientemente seleccionadas, tanto
10 solas como en combinación.

(1) El primer polietileno tiene un Mw en el intervalo de aproximadamente $4,5 \times 10^5$ a aproximadamente $6,5 \times 10^5$ y una MWD en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 5.

15 (2) El segundo polietileno tiene un Mw en el intervalo de $1,1 \times 10^6$ a aproximadamente 5×10^6 y una MWD en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 6.

(3) El primer polietileno está seleccionado de 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.

20 (4) El primer polietileno es al menos uno de (i) un homopolímero de etileno o (ii) un copolímero de etileno y una tercera α -olefina seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, estireno, butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno y 1,9-decadieno.

(5) El segundo polietileno es un polietileno de peso molecular ultra-alto.

25 (6) El segundo polietileno es al menos uno de (i) un homopolímero de etileno o (ii) un copolímero de etileno y una tercera α -olefina seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, estireno, butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno y 1,9-decadieno.

30 (7) El primer y segundo polipropileno son al menos uno o más de (i) un homopolímero de propileno o (ii) un copolímero de propileno y una cuarta olefina seleccionada de una o más de las α -olefinas tales como etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, estireno, butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno y 1,9-decadieno.

(8) El primer polipropileno tiene un Mw en el intervalo de aproximadamente $0,9 \times 10^6$ a aproximadamente 2×10^6 , una MWD en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 y un ΔH_m en el intervalo de 110 J/g a 120 J/g.

35 (9) El segundo polipropileno tiene un Mw en el intervalo de aproximadamente 4×10^5 a aproximadamente $7,5 \times 10^5$, una MWD en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 y ΔH_m en el intervalo de aproximadamente $90 \leq \Delta H_m < 105$.

(10) La membrana microporosa de múltiples capas constituye dos capas, es decir, una capa de piel compuesta por el primer material de capa y una capa de núcleo compuesta por el segundo material de capa.

40 (11) La membrana microporosa de múltiples capas constituye tres capas, por ejemplo, una que tiene una primera capa de espesor E1 que comprende el primer material de capa, una tercera capa de espesor E3 y que comprende el primer material de capa, siendo la primera y tercera capas caras de la superficie plana opuestas de una segunda capa (o de núcleo) que tiene un espesor E2 y que comprende el segundo material de capa, de forma que la relación $(E1 + E3)/E2$ esté en el intervalo de aproximadamente 10/90 a aproximadamente 75/25, por ejemplo, de aproximadamente 20/80 a aproximadamente 50/50.

45 (12) La membrana microporosa de múltiples capas presenta una porosidad de aproximadamente el 25% a aproximadamente el 80%.

(13) La membrana microporosa de múltiples capas presenta una permeabilidad al aire de aproximadamente 20 segundos/100 cm^3 a aproximadamente 400 segundos/100 cm^3 (referida a un valor de permeabilidad al aire para una membrana de poliolefina microporosa que tiene un espesor de 20 μm).

50 (14) La membrana microporosa de múltiples capas presenta una resistencia a la perforación por aguja de al menos aproximadamente 3.000 mN/20 μm , preferentemente 3.500 mN/20 μm .

(15) La membrana microporosa de múltiples capas presenta una resistencia a la tracción de al menos aproximadamente 40.000 kPa, preferentemente 60.000 kPa.

55 (16) La membrana microporosa de múltiples capas presenta un alargamiento a la tracción de al menos aproximadamente el 100%.

(17) La membrana microporosa de múltiples capas presenta una relación de encogimiento por calor de aproximadamente el 12% o menos en las direcciones de la máquina y transversal como se mide después de que la membrana microporosa se haya mantenido a una temperatura de aproximadamente 105 °C durante 8 horas.

60 (18) La membrana microporosa de múltiples capas presenta una relación de la variación del espesor después de la compresión por calor que no supera aproximadamente el 20%.

(19) La membrana microporosa de múltiples capas presenta una temperatura de apagado de aproximadamente 140 °C o inferior.

65 (20) La membrana microporosa de múltiples capas presenta una temperatura de fusión de al menos aproximadamente 150 °C.

(21) La membrana microporosa de múltiples capas presenta un encogimiento máximo en el estado fundido (aproximadamente 140 °C) de aproximadamente el 20% o menos.

Descripción detallada de la invención

5

[0018] La presente invención se refiere al descubrimiento de una membrana microporosa de múltiples capas particular que tiene un buen equilibrio de propiedades importantes, que incluyen excelente estabilidad electroquímica y bajo encogimiento por calor, mientras que mantiene alta permeabilidad y resistencia al calor, con buena resistencia mecánica, resistencia a la compresión y absorción de disolución electrolítica. De particular importancia cuando se usa como separador de batería, la presente membrana microporosa de múltiples capas presenta excelente encogimiento por calor, temperatura de fusión y propiedades mecánicas térmicas, es decir, bajo encogimiento máximo en el estado fundido. La membrana microporosa de múltiples capas de la presente invención se produce disponiendo en capas, tal como, por ejemplo, por coextrusión, una o más primeras capas de membrana microporosa y una o más segunda capas de membrana microporosa, tales como sobre una o ambas caras de una primera capa. La primera capa generalmente comprende o consiste en o consiste esencialmente en un primer material de capa. La segunda capa generalmente comprende o consiste en o consiste esencialmente en el segundo material de capa. Si la membrana comprende tres o más capas, la capa tres, cuatro, etc., puede comprender o consistir en, o consistir esencialmente en, tanto el primer como el segundo material de capa. Por consiguiente, en una realización, la invención se refiere a una membrana microporosa de múltiples capas que tiene permeabilidad, resistencia a la perforación con aguja, temperatura de apagado, velocidad de apagado, temperatura de fusión y uniformidad del espesor adecuadamente bien equilibradas, junto con estabilidad electroquímica potenciada y bajo encogimiento por calor. En otra realización, la invención se refiere a un procedimiento para preparar la membrana microporosa de múltiples capas. "Bien equilibrada" en este contexto significa que una propiedad particular de la membrana (por ejemplo, permeabilidad) no es degradada a un valor no deseable con el fin de mejorar otra propiedad de la membrana (por ejemplo, estabilidad electroquímica y bajo encogimiento por calor).

[1] Composición y estructura de la membrana microporosa de múltiples capas

[0019] En una realización, la membrana microporosa de múltiples capas comprende dos capas. La primera capa comprende un primer material de capa microporoso y la segunda capa comprende un segundo material de capa microporoso. Por ejemplo, la membrana tiene una capa superior plana cuando se ve desde arriba sobre un eje aproximadamente perpendicular a las direcciones transversal y de la máquina de la membrana, estando la capa plana inferior escondida de la vista por la capa superior. En otra realización, la membrana microporosa de múltiples capas comprende tres o más capas, en la que las capas externas (también llamadas las capas de "superficie" o de "piel") comprenden el primer material de capa microporoso y al menos una capa intermedia comprende el segundo material de capa microporoso. En una realización alternativa, la membrana microporosa de múltiples capas comprende tres o más capas, en la que las capas externas comprenden el segundo material de capa microporoso y al menos una capa intermedia comprende el primer material de capa microporoso. En una realización relacionada, en la que la membrana microporosa de múltiples capas comprende dos capas, la primera capa consiste esencialmente en el primer material de capa microporoso y la segunda capa consiste esencialmente en el segundo material de capa microporoso. En otras realizaciones relacionadas, por ejemplo, la membrana microporosa de múltiples capas comprende tres o más capas, en las que las capas externas consisten esencialmente en el primer (o segundo) material de capa microporoso y al menos una capa intermedia consiste esencialmente en el segundo (o primer) material de capa microporoso.

45

[0020] Si la membrana microporosa de múltiples capas tiene tres o más capas, tiene al menos una capa que comprende el primer material de capa microporoso y al menos una capa que comprende el segundo material de capa microporoso.

[0021] Las capas microporosas de la membrana que comprenden el primer material de capa y las capas microporosas que comprenden el segundo material de capa contienen un primer polietileno y un segundo polietileno. El segundo material de capa (que en este contexto también puede llamarse el "segundo material de capa microporoso") puede contener una mayor cantidad del primer polietileno que el primer material de capa (que en este contexto puede denominarse el "primer material de capa microporoso"), y la cantidad total del primer polietileno en la membrana microporosa de múltiples capas puede ser de al menos el 37,5% en peso basado en el peso de la membrana microporosa de múltiples capas. El primer material de capa microporoso también contiene un primer polipropileno y segundo polipropileno.

[0022] En una realización, el primer material de capa microporoso comprende de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 60% en peso del primer polietileno; aproximadamente el 5 a aproximadamente el 12% en peso del segundo polietileno; de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 40% en peso del primer polipropileno; y de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25% en peso del segundo polipropileno; porcentajes basados en el peso del primer material de capa microporoso. El primer polietileno puede ser, por ejemplo, un polietileno de alta densidad ("HDPE") y el segundo polietileno puede ser, por ejemplo, polietileno de peso molecular ultra-alto ("UHMWPE").

65

[0023] El segundo material de capa microporoso comprende el primer polietileno y el segundo polietileno. El segundo material de capa microporoso comprende de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 85% en peso del primer polietileno y de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30% del segundo polietileno, porcentajes basados en el peso del segundo material de capa microporoso. De nuevo, el primer polietileno puede ser, por ejemplo, un polietileno de alta densidad ("HDPE") y el segundo polietileno puede ser, por ejemplo, polietileno de peso molecular ultra-alto ("UHMWPE").

A. El primer polietileno

10 **[0024]** El primer polietileno tiene un $M_w < 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $4,5 \times 10^5$ a aproximadamente $6,5 \times 10^5$ y una $MWD \leq 100$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 3 a aproximadamente 5. Por ejemplo, el primer polietileno puede ser uno o más de un HPDE, un polietileno de densidad media, un polietileno de baja densidad ramificado o un polietileno de baja densidad lineal. En una realización, el primer polietileno es al menos uno de (i) un homopolímero de etileno o (ii) 15 un copolímero de etileno y una tercera α -olefina tal como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, etc., normalmente en una cantidad relativamente pequeña en comparación con la cantidad de etileno. La cantidad de la tercera olefina puede ser inferior al 10% por mol basado en 100% por mol del copolímero entero. Un copolímero tal puede producirse usando un catalizador de un único sitio.

20 B. El segundo polietileno

[0025] El segundo polietileno tiene un $M_w \geq 1,0 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de $1,1 \times 10^6$ a aproximadamente 5×10^6 y una $MWD \leq 100$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 4 a aproximadamente 6. Por ejemplo, el segundo polietileno puede ser un UHMWPE. En una 25 realización, el segundo polietileno es al menos uno de (i) un homopolímero de etileno o (ii) un copolímero de etileno y una tercera α -olefina que está normalmente presente en una cantidad relativamente pequeña en comparación con la cantidad de etileno. La tercera α -olefina puede ser, por ejemplo, una o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo o estireno. La cantidad de la tercera olefina puede ser inferior al 10% por mol basado en 100% por mol del copolímero entero.

30

C. El primer polipropileno

[0026] El primer polipropileno tiene un $M_w \geq 0,8 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $0,9 \times 10^6$ a aproximadamente 2×10^6 , una $MWD \leq 100$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1,5 a 35 aproximadamente 10, o aproximadamente 2 a aproximadamente 6, y un $\Delta H_m \geq 80$ J/g, por ejemplo, en el intervalo de $105 \leq \Delta H_m \leq 125$, o en el intervalo de 110 J/g a 120 J/g. El primer polipropileno puede ser, por ejemplo, uno o más de (i) un homopolímero de propileno o (ii) un copolímero de propileno y una cuarta olefina. El copolímero puede ser un copolímero al azar o de bloques. La cuarta olefina puede ser, por ejemplo, una o más de α -olefinas tales como etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo y 40 estireno, etc.; y diolefinas tales como butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, etc. La cantidad de la cuarta olefina en el copolímero está preferentemente en un intervalo que no afecta adversamente las propiedades de la membrana microporosa de múltiples capas tal como resistencia al calor, resistencia a la compresión, resistencia al encogimiento por calor, etc. Por ejemplo, la cantidad de la cuarta olefina puede ser inferior al 10% por mol basado en 100% por mol del copolímero entero. Opcionalmente, el primer polipropileno tiene una o más de las 45 siguientes propiedades: (i) el polipropileno es isotáctico; (ii) el polipropileno tiene un calor de fusión de al menos aproximadamente 90 J/g, por ejemplo, de aproximadamente 90 a aproximadamente 120 J/g; (iii) el polipropileno tiene un pico de fusión (segunda fusión) de al menos aproximadamente 160 °C; (iv) el polipropileno tiene una relación de Trouton de al menos aproximadamente 15 cuando se mide a una temperatura de aproximadamente 230 °C y una tasa de deformación de 25 s^{-1} ; y/o (v) el polipropileno tiene una viscosidad por tracción de al menos 50 aproximadamente 50.000 Pa·s a una temperatura de 230 °C y una tasa de deformación de 25 s^{-1} .

D. El segundo polipropileno

[0027] El segundo polipropileno tiene un $M_w < 0,8 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 4×10^5 55 a aproximadamente $7,5 \times 10^5$, una $MWD \leq 100$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, o aproximadamente 3 a aproximadamente 15, y $\Delta H_m \geq 80$ J/g, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $90 < \Delta H_m < 105$. El segundo polipropileno puede ser, por ejemplo, uno o más de (i) un homopolímero de propileno o (ii) un copolímero de propileno y una cuarta olefina. El copolímero puede ser un copolímero al azar o de bloques. La cuarta olefina puede ser, por ejemplo, una o más de α -olefinas tales como 60 etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 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 de la quinta olefina en el copolímero está preferentemente en un intervalo que no afecta adversamente las propiedades de la membrana microporosa de múltiples capas tales como resistencia al calor, resistencia a la compresión, resistencia al encogimiento por calor, etc. Por ejemplo, la cantidad de la cuarta olefina puede ser inferior al 10% por mol basado

en 100% por mol del copolímero entero. Opcionalmente, el segundo polipropileno tiene una o más de las siguientes propiedades: (i) el polipropileno es isotáctico; (ii) el polipropileno tiene un calor de fusión de al menos aproximadamente 90 J/g, por ejemplo, de aproximadamente 90 a aproximadamente 120 J/g; (iii) el polipropileno tiene un pico de fusión (segunda fusión) de al menos aproximadamente 160 °C; (iv) el polipropileno tiene una relación de Trouton de al menos aproximadamente 15 cuando se mide a una temperatura de aproximadamente 230 °C y una tasa de deformación de 25 s⁻¹; y/o (v) el polipropileno tiene una viscosidad por tracción de al menos aproximadamente 50.000 Pa·s a una temperatura de 230 °C y una tasa de deformación de 25 s⁻¹. En una realización, el segundo polipropileno tiene un ΔHm que es inferior al ΔHm del primer polipropileno.

10 [2] Materiales

A. Resina de polímero usada para producir la primera composición de poliolefina

Poliétileno

15

[0028] El primer material de capa microporoso está hecho de una primera disolución de poliolefina. La primera disolución de poliolefina comprende una primera composición de poliolefina y un diluyente o disolvente. Como el procedimiento produce una membrana microporosa, el diluyente o disolvente puede denominarse un disolvente formador de membrana. La primera composición de poliolefina comprende una primera resina de polietileno, una segunda resina de polietileno, una primera resina de polipropileno y una segunda resina de polipropileno. La cantidad de la primera resina de polietileno en la primera composición de poliolefina es de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 65%, por ejemplo, de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 60%, basado en el peso de la primera composición de poliolefina. La cantidad de la segunda resina de polietileno en la primera composición de poliolefina es de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15%, por ejemplo, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 12%, basado en el peso de la primera composición de poliolefina. La cantidad de la primera resina de polipropileno en la primera composición de poliolefina es de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40%, por ejemplo, de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 40%, basado en el peso de la primera composición de poliolefina. La cantidad de la segunda resina de polipropileno en la primera composición de poliolefina es de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 30%, por ejemplo, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25%, basado en el peso de la primera composición de poliolefina.

[0029] La primera resina de polietileno tiene un Mw < 1,0 x 10⁶, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 4,5 x 10⁵ a aproximadamente 6,5 x 10⁵ y una MWD ≤ 100, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 3 a aproximadamente 5. Un ejemplo no limitante de la primera resina de polietileno para su uso en el presente documento es uno que tiene un Mw en el intervalo de aproximadamente 4,5 x 10⁵ a aproximadamente 6,5 x 10⁵ y una MWD en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 5. La primera resina de polietileno puede ser un homopolímero de etileno, o un copolímero de etileno/α-olefina tal como, por ejemplo, uno que contiene una pequeña cantidad, por ejemplo, aproximadamente el 5% en moles, de una tercera α-olefina. La tercera α-olefina, que no es etileno, es preferentemente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo o estireno, o combinaciones de los mismos. Tal copolímero se produce preferentemente usando un catalizador de un único sitio.

[0030] La segunda resina de polietileno, por ejemplo, una resina de polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE), tiene un Mw ≥ 1,0 x 10⁶, por ejemplo, en el intervalo de 1,1x10⁶ a aproximadamente 5 x 10⁶ y una MWD ≤ 100, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, o aproximadamente 4 a aproximadamente 6. Un ejemplo no limitante de la segunda resina de polietileno para su uso en el presente documento es una que tiene un Mw en el intervalo de 1,1 x 10⁶ a aproximadamente 5 x 10⁶ y una MWD en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 6. La segunda resina de polietileno puede ser un homopolímero de etileno, o un copolímero de etileno/α-olefina tal como, por ejemplo, uno que contiene una pequeña cantidad, por ejemplo, aproximadamente el 5% en moles, de una tercera α-olefina. La tercera α-olefina, que no es etileno, puede ser, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo o estireno, o combinaciones de los mismos. Tal copolímero se produce preferentemente usando un catalizador de un único sitio. Aunque no es crítico, el primer polietileno puede tener insaturación terminal de, por ejemplo, dos o más por 10.000 átomos de carbono en el polietileno. La insaturación terminal puede medirse, por ejemplo, por procedimientos de espectroscopía de infrarrojos o de resonancia magnética nuclear convencionales. MWD es igual a la relación de Mw con el peso molecular promedio en número ("Mn). La MWD de los polímeros usados para producir la membrana microporosa puede controlarse, por ejemplo, por una polimerización de múltiples etapas. La MWD de la composición de polietileno puede controlarse por los pesos moleculares y mezclando relaciones de los componentes de polietileno.

60

[0031] Mw y MWD de los polietilenos se determinan usando un cromatógrafo de exclusión por tamaño de alta temperatura, o "SEC" (GPC PL 220, Polymer Laboratories), equipado con un detector del índice de refracción diferencial (DRI). Se usan tres columnas PLgel Mixed-B (disponibles de Polymer Laboratories). La velocidad de flujo nominal es 0,5 cm³/min y el volumen de inyección nominal es 300 ml. Las líneas de transferencia, columnas y el detector de DRI se contuvieron en un horno mantenido a 145 °C. La medición se hace según el procedimiento

desvelado en "Macromolecules, vol. 34, n° 19, pág. 6812-6820 (2001)".

[0032] El disolvente de GPC usado es 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de calidad reactivo de Aldrich filtrado que contiene aproximadamente 1000 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). El TCB se desgasificó con un desgasificador en línea antes de la introducción en el SEC. Las disoluciones de polímero se prepararon colocando polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada del disolvente TCB anterior, luego calentando la mezcla a 160 °C con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. La concentración de la disolución de UHMWPE fue 0,25 a 0,75 mg/ml. La disolución de muestra se separó por línea de filtración antes de inyectarse a GPC con filtro de 2 µm usando Sample Prep Station modelo SP260 (disponible de Polymer Laboratories).

[0033] La eficiencia de separación del conjunto de columna se calibra con una curva de calibración generada usando diecisiete patrones de poliestireno individuales que oscilan en Mp de aproximadamente 580 a aproximadamente 10.000.000, que se usan para generar la curva de calibración. Los patrones de poliestireno se obtienen de Polymer Laboratories (Amherst, MA). Una curva de calibración (logMp frente al volumen de retención) se genera registrando el volumen de retención en el pico en la señal de DRI para cada patrón de PS y ajustando este conjunto de datos a un polinomio de 2º orden. Las muestras se analizan usando IGOR Pro, disponible de Wave Metrics, Inc.

Polipropileno

[0034] La primera resina de polipropileno tiene un $M_w \geq 0,8 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $0,9 \times 10^6$ a aproximadamente 2×10^6 , una $MWD \leq 100$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10, o aproximadamente 2 a aproximadamente 6, y un $\Delta H_m \geq 80$ J/g, por ejemplo, en el intervalo de $105 \leq \Delta H_m \leq 125$, o en el intervalo de 110 J/g a 120 J/g. La primera resina de polipropileno puede ser, por ejemplo, uno o más de (i) un homopolímero de propileno o (ii) un copolímero de propileno y una cuarta olefina. El copolímero puede ser un copolímero al azar o de bloques. La cuarta olefina puede ser, por ejemplo, una o más de α -olefinas tales como etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 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 de la cuarta olefina en el copolímero está preferentemente en un intervalo que no afecta adversamente las propiedades de la membrana microporosa de múltiples capas tal como resistencia al calor, resistencia a la compresión, resistencia al encogimiento por calor, etc. Por ejemplo, la cantidad de la cuarta olefina puede ser inferior al 10% por mol basado en 100% por mol del copolímero entero.

[0035] La segunda resina de polipropileno tiene un $M_w < 0,8 \times 10^6$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 4×10^5 a aproximadamente $7,5 \times 10^5$, una $MWD \leq 100$, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 15, y $\Delta H_m \geq 80$ J/g, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente $90 \leq \Delta H_m < 105$. La segunda resina de polipropileno puede ser, por ejemplo, una o más de (i) un homopolímero de propileno o (ii) un copolímero de propileno y una cuarta olefina. El copolímero puede ser un copolímero al azar o de bloques. La cuarta olefina puede ser, por ejemplo, una o más de α -olefinas tales como etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 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 de la quinta olefina en el copolímero está preferentemente en un intervalo que no afecta adversamente las propiedades de la membrana microporosa de múltiples capas tales como resistencia al calor, resistencia a la compresión, resistencia al encogimiento por calor, etc. Por ejemplo, la cantidad de la cuarta olefina puede ser inferior al 10% por mol basado en 100% por mol del copolímero entero.

[0036] ΔH_m , M_w y MWD del polipropileno pueden determinarse mediante los procedimientos desvelados en la solicitud de patente US2008/0057389.

50 B. Resinas de polímero usadas para producir la segunda composición de poliolefina

[0037] El segundo material de capa microporoso puede producirse a partir de una segunda disolución de poliolefina que está seleccionada independientemente de la primera disolución de poliolefina. La segunda disolución de poliolefina comprende una segunda composición de poliolefina y un diluyente o disolvente que puede ser el mismo que el diluyente o disolvente usado en la primera disolución de poliolefina. Como es el caso en la primera disolución de poliolefina, este diluyente o disolvente puede denominarse un disolvente formador de membrana. La segunda composición de poliolefina comprende la primera resina de polietileno y la segunda resina de polietileno. La cantidad de la primera resina de polietileno en la segunda composición de poliolefina es de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 90%, por ejemplo, de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 85%, basado en el peso de la segunda composición de poliolefina. La cantidad de la segunda resina de polietileno en la segunda composición de poliolefina es de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 40% en peso, por ejemplo, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30%, basado en el peso de la segunda composición de poliolefina.

[0038] La primera y segunda resinas de polietileno para su uso en la segunda composición de poliolefina pueden ser la misma que aquellas descritas anteriormente para la primera composición de poliolefina, pero esto no es

requerido. En otras palabras, la primera y segunda resinas de polietileno de la segunda composición de poliolefina están seleccionadas independientemente de la primera y segunda resinas de polietileno de la primera composición de poliolefina. Por consiguiente, las primeras resinas de polietileno de la segunda composición de poliolefina están seleccionadas de entre las resinas de polietileno descritas para la primera resina de polietileno de la primera composición de poliolefina. Asimismo, la segunda resina de polietileno de la segunda composición de poliolefina está seleccionada de entre las resinas de polietileno descritas para la segunda resina de polietileno de la primera composición de poliolefina.

C. Otros componentes

10

[0039] Además de los componentes anteriores, la primera y segunda disoluciones de poliolefina pueden contener (a) poliolefina adicional y/o (b) resinas de polímero resistentes al calor que tienen puntos de fusión o temperaturas de transición vítrea (T_g) de aproximadamente 170 °C o superiores, en cantidades que no deterioran las propiedades de la membrana microporosa, por ejemplo, 10% o menos en masa basado en la composición de poliolefina.

15

(a) Poliolefinas adicionales

[0040] La poliolefina adicional puede ser al menos una de (a) poli-1-buteno, poli-1-penteno, poli-4-metil-1-penteno, poli-1-hexeno, poli-1-octeno, poli(acetato de vinilo), poli(metacrilato de metilo), poliestireno y un copolímero de etileno/ α -olefina, cada uno de los cuales puede tener un M_w de 1×10^4 a 4×10^6 , y (b) una cera de polietileno que tiene un M_w de 1×10^3 a 1×10^4 . Poli-1-buteno, poli-1-penteno, poli-4-metil-1-penteno, poli-1-hexeno, poli-1-octeno, poli(acetato de vinilo), poli(metacrilato de metilo) y poliestireno no se limitan a homopolímeros, pero pueden ser copolímeros que todavía contienen otras α -olefinas.

(b) Resinas resistentes al calor

[0041] Las resinas resistentes al calor pueden ser, por ejemplo, (a) resinas amorfas que tienen puntos de fusión de aproximadamente 170 °C o superiores, que pueden ser parcialmente cristalinas, y (b) resinas completamente amorfas que tienen T_g de aproximadamente 170 °C o superiores, y mezclas de las mismas. El punto de fusión y T_g se determinan por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según el procedimiento JIS K7121. Ejemplos específicos de las resinas resistentes al calor incluyen poliésteres tales como poli(tereftalato de butileno) (punto de fusión: aproximadamente 160-230 °C), poli(tereftalato de etileno) (punto de fusión: aproximadamente 250-270 °C), etc., fluororresinas, poliamidas (punto de fusión: 215-265 °C), poli(sulfuro de arileno), poliimididas (T_g : 280 °C o superior), poliamidaimidas (T_g : 280 °C), poliétersulfonas (T_g : 223 °C), poliéter-éter-cetona (punto de fusión: 334 °C), policarbonatos (punto de fusión: 220-240 °C), acetato de celulosa (punto de fusión: 220 °C), triacetato de celulosa (punto de fusión: 300 °C), polisulfona (T_g : 190 °C), poliéterimida (punto de fusión: 216 °C), etc.

[3] Procedimiento de fabricación

[0042] En una realización, la membrana microporosa de múltiples capas de la presente invención es una membrana de dos capas. En otra realización, la membrana microporosa de múltiples capas tiene al menos tres capas. Por brevedad, la producción de la membrana microporosa se describirá principalmente en términos de membranas de dos capas y de tres capas, aunque aquellos expertos en la materia reconocerán que las mismas técnicas pueden aplicarse a la producción de membranas de la presente invención que tiene al menos tres capas. Ejemplos no limitantes de tales membranas de múltiples capas incluirían, mirando de arriba a abajo de la membrana: una capa que comprende el primer material de capa, una capa que comprende el segundo material de capa y una capa que comprende el primer material de capa; una capa que comprende el primer material de capa, una capa que comprende el segundo material de capa, una capa que comprende el primer material de capa y una capa que comprende el segundo material de capa, etc.

50

[0043] En una realización, la membrana microporosa de tres capas comprende una capa del segundo material de capa con capas del primer material de capa sobre cada superficie de y en contacto plano con la capa del segundo material de capa. En una realización, la segunda capa se produce a partir de la segunda disolución de poliolefina y las primeras capas se producen a partir de las primeras disoluciones de poliolefina.

[0044] La cantidad total del polietileno en la membrana microporosa de múltiples capas de la presente invención debe ser al menos aproximadamente el 51% en peso, basado en el peso de la membrana microporosa de múltiples capas. Hay varias opciones para fabricar la presente membrana microporosa de múltiples capas.

[0045] Un procedimiento para producir la membrana microporosa de múltiples capas de la presente invención comprende disponer en capas, tal como, por ejemplo, por coextrusión, una o más capas que comprenden el primer material de capa con una o más capas que comprenden el segundo material de capa, estando las capas que comprenden el primer material de capa sobre una o ambas caras de las capas que comprenden el segundo material de capa. El primer material de capa puede producirse (1) combinando una primera composición de poliolefina y al menos un diluyente para formar una primera mezcla, (2) extruyendo la primera mezcla a través de una boquilla para formar un extruido, (3) enfriando el extruido para formar un extruido enfriado, (4) estirando el extruido enfriado en al

65

menos una dirección para formar una hoja estirada, (5) eliminando al menos una parte del diluyente de la hoja estirada para formar una membrana, (6) estirando la membrana para formar una membrana estirada y (7) termofijando el producto de membrana estirado de la etapa (6) para formar el primer material de capa microporoso. El segundo material de capa puede producirse por etapas que comprenden (1) combinar una segunda composición de poliolefina y al menos un segundo diluyente para formar una segunda mezcla, (2) extruir la segunda mezcla a través de una boquilla para formar un segundo extruido, (3) enfriar el segundo extruido para formar un segundo extruido enfriado, (4) estirar el segundo extruido enfriado en al menos una dirección para formar una hoja estirada, (5) eliminar al menos una parte del diluyente o disolvente de la hoja estirada para formar una membrana, (6) estirar la membrana a una alta ampliación para formar una membrana estirada y (7) termofijar el producto de membrana estirado de la etapa (6) para formar el segundo material de capa microporoso. Las capas que comprenden el primer material de capa microporoso y las capas que comprenden el segundo material de capa pueden disponerse en capas entre sí aguas abajo de la etapa (7) anterior, o pueden disponerse en capas entre sí en cualquiera de las etapas (3) a (7), o pueden coextruirse, es decir, extruirse simultáneamente mediante boquillas separadas, en la etapa (2). La relación de la suma de los espesores de la(s) capa(s) que comprenden el primer material de capa con respecto a la suma de los espesores de la(s) capa(s) que comprenden el segundo material de capa puede estar en el intervalo de, por ejemplo, aproximadamente 10/90 a aproximadamente 75/25, por ejemplo, de aproximadamente 20/80 a aproximadamente 50/50. Esta relación puede calcularse, por ejemplo, a partir de la cantidad (en peso) de la primera disolución de poliolefina extruida a través de la extrusora en comparación con la cantidad de la segunda disolución de poliolefina extruida a través de la extrusora durante la coextrusión.

[0046] Si las capas que comprenden el primer material de capa y las capas que comprenden el segundo material de capa se disponen en capas entre sí por coextrusión para formar la membrana de múltiples capas, la membrana microporosa de múltiples capas puede producirse por las etapas de (1a) combinar una primera composición de poliolefina y al menos un diluyente (por ejemplo, un disolvente) para formar una primera mezcla (por ejemplo, una disolución de poliolefina), (1b) combinar una segunda composición de poliolefina y al menos un segundo diluyente (por ejemplo, un segundo disolvente) para formar una segunda mezcla (por ejemplo, una disolución de poliolefina), (2) simultáneamente extruir la primera y segunda disoluciones de poliolefina a través de boquillas para formar el primer y segundo extruidos de forma que estén en contacto plano entre sí, (3) simultáneamente enfriar el primer y segundo extruidos para formar extruidos enfriados que tienen altos contenidos de poliolefina, (4) simultáneamente estirar los extruidos enfriados en al menos una dirección a una alta temperatura de estiramiento para formar una hoja estirada que comprende un primer material de capa y un segundo material de capa, (5) eliminar al menos una parte del diluyente o disolvente de la hoja estirada para formar una membrana que comprende un primer material de capa y un segundo material de capa, (6) estirar la membrana a una alta ampliación en al menos una dirección para formar una membrana estirada que comprende un primer material de capa y un segundo material de capa, y (7) termofijar el producto de membrana estirado de la etapa (6) para formar la membrana microporosa coextruida que comprende una primera capa que comprende el primer material de capa y una segunda capa que comprende el segundo material de capa.

[0047] Por supuesto, la coextrusión puede comprender más de una capa que comprende el primer material de capa y más de una capa que comprende el segundo material de capa a modo de extruir cualquier número de disoluciones de poliolefina que comprenden composiciones de poliolefina respectivas de forma que la etapa (2) del procedimiento de la invención produzca simultáneamente extruir las diversas disoluciones de poliolefina a través de boquillas para formar extruidos respectivos de forma que estén en contacto plano entre sí. Por ejemplo, los extruidos en contacto plano entre sí pueden comprender una primera capa y una segunda capa; una primera capa, una segunda capa y una primera capa; una primera capa, una segunda capa, una primera capa y una segunda capa; etc.

1a. Preparación de la primera mezcla

[0048] La primera composición de poliolefina comprende resinas de poliolefina como se ha descrito anteriormente que pueden combinarse, por ejemplo, por mezcla en seco o mezcla en fundido, con un primer diluyente o disolvente apropiado, por ejemplo, un disolvente formador de membrana, para producir la primera mezcla. Opcionalmente, la primera mezcla puede contener diversos aditivos tales como uno o más antioxidantes, polvo de silicato fino (material formador de poros), etc., con tal que éstos se usen en un intervalo de concentración que no degrade significativamente las propiedades deseadas de la membrana microporosa de múltiples capas.

[0049] El primer diluyente o disolvente es preferentemente uno que es líquido a temperatura ambiente. Aunque no se desea quedar ligado a teoría o modelo alguno, se cree que el uso de un diluyente líquido o disolvente para formar la primera mezcla hace posible realizar el estiramiento de la hoja similar a gel a una ampliación de estiramiento relativamente alta. En una realización, el primer diluyente o disolvente puede ser al menos uno de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos tales como nonano, decano, decalina, p-xileno, undecano, dodecano, parafina líquida, etc.; destilados de aceite mineral que tienen puntos de ebullición comparables a aquellos de los hidrocarburos anteriores; y ftalatos que son líquidos a temperatura ambiente tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, etc. En una realización en la que se desea obtener una hoja similar a gel de múltiples capas que tiene contenido de disolvente líquido estable pueden usarse disolventes líquidos no volátiles tales como parafina líquida,

tanto solos como en combinación con otros disolventes. Opcionalmente puede usarse un disolvente que sea miscible con polietileno en un estado mezclado fundido, pero sólido a temperatura ambiente, tanto solo como en combinación con un disolvente líquido. Tal disolvente sólido puede incluir, por ejemplo, alcohol estearílico, alcohol cerílico, ceras de parafina, etc. Aunque no es crítico, puede ser más difícil de estirar uniformemente la hoja similar a gel o membrana resultante cuando la disolución contenga disolvente no líquido.

[0050] La viscosidad del disolvente líquido no es crítica. Por ejemplo, la viscosidad del disolvente líquido puede oscilar de aproximadamente $30 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ a aproximadamente $500 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, o de aproximadamente $30 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ a aproximadamente $200 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Si la viscosidad a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ es inferior a aproximadamente $30 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, puede ser más difícil prevenir la espumación de la disolución de poliolefina, que puede conducir a dificultad en la mezcla. Por otra parte, si la viscosidad es superior a aproximadamente $500 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, puede ser más difícil eliminar el disolvente líquido de la membrana de múltiples capas de poliolefina microporosa.

[0051] En una realización, las resinas, etc., usadas para producir la primera composición de poliolefina se mezclan fundidas en, por ejemplo, una extrusora o mezcladora de doble husillo. Por ejemplo, puede usarse una extrusora convencional (o mezcladora o mezcladora-extrusora) tal como una extrusora de doble husillo para combinar las resinas, etc., para formar la primera composición de poliolefina. El diluyente o disolvente puede añadirse a la composición de poliolefina (o alternativamente a las resinas usadas para producir la composición de poliolefina) en cualquier momento conveniente en esta etapa del procedimiento. Por ejemplo, en una realización en la que la primera composición de poliolefina y el primer diluyente o disolvente se mezclan fundidos, el diluyente o disolvente puede añadirse a la composición de poliolefina (o sus componentes) en cualquiera de (i) antes de empezar la mezcla en fundido, (ii) durante la mezcla en fundido de la primera composición de poliolefina, o (iii) después de la mezcla en fundido, por ejemplo, suministrando el primer diluyente o disolvente a la composición de poliolefina mezclada fundida o parcialmente mezclada fundida en una segunda extrusora o zona de extrusora localizada aguas abajo de la zona de extrusora usada para la mezcla en fundido de la composición de poliolefina.

[0052] Si se usa mezcla en fundido, la temperatura de mezcla en fundido no es crítica. Por ejemplo, la temperatura de mezcla en fundido de la primera disolución de poliolefina puede oscilar de aproximadamente $10 \text{ }^\circ\text{C}$ superior al punto de fusión T_{m1} de las resinas de polietileno en la primera composición de poliolefina a aproximadamente $120 \text{ }^\circ\text{C}$ superior a T_{m1} . Por brevedad, un intervalo tal puede representarse como $T_{m1} + 10 \text{ }^\circ\text{C}$ a $T_{m1} + 120 \text{ }^\circ\text{C}$. En una realización en la que las resinas de polietileno en la primera composición de poliolefina tienen un punto de fusión de aproximadamente $130 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $140 \text{ }^\circ\text{C}$, la temperatura de mezcla en fundido puede oscilar de aproximadamente $140 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $250 \text{ }^\circ\text{C}$, o de aproximadamente $170 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

[0053] Si una extrusora tal como una extrusora de doble husillo se usa para mezclar fundidos, los parámetros del husillo no son críticos. Por ejemplo, el husillo puede caracterizarse por una relación L/D de la longitud del husillo L con respecto al diámetro del husillo D en la extrusora de doble husillo que puede oscilar, por ejemplo, de aproximadamente 20 a aproximadamente 100, o de aproximadamente 35 a aproximadamente 70. Aunque este parámetro no es crítico, si L/D es inferior a aproximadamente 20, la mezcla en fundido puede ser más difícil, y si L/D es superior a aproximadamente 100, podrían necesitarse velocidades de la extrusora más rápidas para prevenir el excesivo tiempo de residencia de la disolución de poliolefina en la extrusora de doble husillo (que puede conducir a degradación del peso molecular no deseable). El cilindro (o perforación) de la extrusora de doble husillo puede tener un diámetro interno en el intervalo de, por ejemplo, aproximadamente 40 mm a aproximadamente 100 mm.

[0054] En una realización, la cantidad de la primera composición de poliolefina en la primera disolución de poliolefina puede oscilar de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 75% en peso, basado en el peso de la disolución de poliolefina, por ejemplo, de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 70% en peso. Aunque la cantidad de la primera composición de poliolefina en la primera disolución de poliolefina no es crítica, si la cantidad es inferior a aproximadamente el 1% en peso, puede ser más difícil de producir la membrana de múltiples capas de poliolefina microporosa a una tasa aceptablemente eficaz. Además, si la cantidad es inferior al 1% en peso, puede ser más difícil prevenir el hinchamiento o encogimiento en la salida de la boquilla durante la extrusión, que puede hacer más difícil formar y soportar la hoja similar a gel de múltiples capas, que es un precursor de la membrana formada durante el procedimiento de fabricación. Por otra parte, si la cantidad de la primera disolución de composición de poliolefina es superior a aproximadamente el 75% en peso, puede ser más difícil formar la hoja similar a gel de múltiples capas.

1b. Preparación de la segunda mezcla

[0055] La segunda mezcla puede prepararse por los mismos procedimientos usados para preparar la mezcla. Por ejemplo, la segunda mezcla puede prepararse mezclando fundidos una segunda composición de poliolefina con un segundo diluyente o disolvente. El segundo diluyente o disolvente puede seleccionarse de entre los mismos disolventes que el primer diluyente o disolvente. Mientras que el segundo diluyente o disolvente puede seleccionarse independientemente del primer diluyente o disolvente, el segundo diluyente o disolvente puede ser el mismo que el primer diluyente o disolvente, y puede usarse en la misma concentración relativa que el primer diluyente o disolvente se usa en la primera disolución de poliolefina. Opcionalmente, la segunda disolución de poliolefina puede contener

diversos aditivos tales como uno o más antioxidantes, polvo de silicato fino (material formador de poros), etc., siempre que éstos se usen en un intervalo de concentración que no degrade significativamente las propiedades deseadas de la membrana microporosa de múltiples capas.

5 **[0056]** La segunda composición de poliolefina se selecciona generalmente independientemente de la primera composición de poliolefina. La segunda composición de poliolefina comprende la primera y segunda resinas de polietileno que se usan en la primera composición de poliolefina. Como el primer y segundo materiales de capa microporosos no tienen las mismas composiciones, las resinas y las cantidades relativas de resinas de polietileno usadas para producir la segunda composición de poliolefina son diferentes de las cantidades de la primera y
10 segunda resinas de polietileno usadas para producir la primera composición de poliolefina.

[0057] Aunque no es crítico, las condiciones de mezcla en fundido para la segunda disolución de poliolefina probablemente se diferencian de las condiciones descritas para producir la primera composición de poliolefina en que la temperatura de mezcla en fundido de la segunda disolución de poliolefina puede oscilar de aproximadamente
15 el punto de fusión T_{m2} de las resinas de polietileno en la segunda composición de poliolefina + 10 °C a T_{m2} + 120 °C.

2. Extrusión

20 **[0058]** En una realización, la primera mezcla se conduce de una primera extrusora a una primera boquilla y la segunda mezcla se conduce de una segunda extrusora a una segunda boquilla. Un extruido dispuesto en capas en forma de hoja (es decir, un cuerpo significativamente más grande en las direcciones laterales que en la dirección del espesor) puede extruirse a partir de la primera y segunda boquilla. Opcionalmente, la primera y segunda mezclas se
25 co-extruyen a partir de la primera y segunda boquilla con una superficie plana de una primera capa extruida formada a partir de la primera mezcla en contacto con una superficie plana de una segunda capa extruida formada a partir de la segunda mezcla. Una superficie plana del extruido puede definirse por un primer vector en la dirección de la máquina del extruido y un segundo vector en la dirección transversal del extruido.

[0059] En una realización, un ensamblaje de boquilla se usa cuando el ensamblaje de boquilla comprende la
30 primera y segunda boquilla como, por ejemplo, cuando la primera boquilla y la segunda boquilla comparten una división común entre una primera región en el ensamblaje de boquilla que contiene la primera mezcla y una segunda región en el ensamblaje de boquilla que contiene la segunda mezcla.

[0060] En otra realización se usa una pluralidad de boquillas, con cada boquilla conectada a una extrusora para
35 conducir tanto la primera como la segunda mezcla a la boquilla respectiva. Por ejemplo, en una realización, la primera extrusora que contiene la primera mezcla está conectada a una primera boquilla y una tercera boquilla, y una segunda extrusora que contiene la segunda mezcla está conectada a una segunda boquilla. Como es el caso en la realización precedente, el extruido dispuesto en capas resultante puede coextruirse simultáneamente a partir de la primera, segunda y tercera boquilla para formar un extruido de tres capas que comprende una primera y una tercera
40 capa que constituyen capas superficiales (por ejemplo, capas superior e inferior) producidas a partir de la primera mezcla; y una segunda capa que constituye una capa central o intermedia del extruido situada entre y en contacto plano con ambas capas de superficiales, cuando la segunda capa se produce a partir de la segunda mezcla.

[0061] En otra realización más se usa el mismo ensamblaje de boquilla, pero con la primera y segunda mezclas
45 invertidas, es decir, la segunda extrusora que contiene la segunda mezcla está conectada a la primera boquilla y la tercera boquilla, y la primera extrusora que contiene la primera mezcla está conectada a la segunda boquilla.

[0062] En cualquiera de las realizaciones precedentes, la extrusión en boquillas puede realizarse usando equipo de extrusión en boquillas convencional. Por ejemplo, la extrusión puede realizarse por una boquilla plana o una
50 boquilla de inflado. En una realización útil para la co-extrusión de extruidos en forma de hojas similares a gel de múltiples capas puede usarse extrusión de múltiples colectores, en la que la primera y segunda mezclas se conducen a colectores separados en una boquilla de extrusión de múltiples capas y se laminan en un entrada de los labios de la boquilla. En otra realización tal puede usarse extrusión en bloques, en la que la primera y segunda mezclas se combinan primero en un flujo laminar (es decir, de antemano), conectándose luego el flujo laminar a una
55 boquilla. Debido a que los procedimientos de múltiples colectores y de bloques son conocidos para aquellos expertos en la materia del procesamiento de películas de poliolefina (por ejemplo, como se desvela en los documentos JP06-122142 A, JP06-106599A), se consideran convencionales, y por tanto su operación no se describirá en detalle.

[0063] La selección de la boquilla no es crítica, y puede usarse una boquilla formadora de hojas de múltiples
60 capas, plana o de inflado convencional. El hueco de la boquilla no es crítico. Por ejemplo, la boquilla plana formadora de hojas de múltiples capas puede tener un hueco de boquilla de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 5 mm. La temperatura de la boquilla y la velocidad de extrusión también tampoco son parámetros críticos. Por ejemplo, la boquilla puede calentarse a una temperatura de la boquilla que oscila de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 250 °C durante la extrusión. La velocidad de extrusión puede oscilar, por ejemplo, de
65 aproximadamente 0,2 m/minuto a aproximadamente 15 m/minuto. El espesor de las capas del extruido dispuesto en

capas puede seleccionarse independientemente. Aunque la extrusión se ha descrito en términos de realizaciones que producen extruidos de dos y de tres capas, la etapa de extrusión no se limita a esto. Por ejemplo, puede usarse una pluralidad de boquillas y/o ensamblajes de boquilla para producir extruidos de múltiples capas que tienen cuatro o más capas usando los procedimientos de extrusión de las realizaciones precedentes. En un extruido dispuesto en 5 capas tal, cada superficie o capa intermedia puede producirse usando tanto la primera mezcla como la segunda mezcla.

3. Formación de un extruido enfriado de múltiples capas

10 **[0064]** El extruido, por ejemplo, un extruido de múltiples capas, puede formarse en una hoja similar a gel de múltiples capas de alto contenido de poliolefina, por ejemplo, por enfriamiento. La tasa de enfriamiento y la temperatura de enfriamiento no son particularmente críticas. Por ejemplo, la hoja similar a gel de múltiples capas puede enfriarse a una tasa de enfriamiento de al menos aproximadamente 50 °C/minuto hasta que la temperatura de la hoja similar a gel de múltiples capas (la temperatura de enfriamiento) sea aproximadamente igual a la temperatura 15 de gelatina de la hoja similar a gel de múltiples capas (o inferior). En una realización, el extruido se enfría a una temperatura de aproximadamente 25 °C o inferior con el fin de formar la hoja similar a gel de múltiples capas. Aunque no se desea quedar ligado a teoría o modelo alguno, se cree que enfriar el extruido dispuesto en capas fija las microfases de la poliolefina de la primera y segunda disoluciones de poliolefina para separación por el diluyente o disolvente. Se ha observado en general que una tasa de enfriamiento lenta (por ejemplo, inferior a 50 °C/minuto) 20 proporciona la hoja similar a gel de múltiples capas con unidades de pseudocelulares mayores, produciendo una estructura de mayor orden más gruesa. Por otra parte, una tasa de enfriamiento relativamente más rápida (por ejemplo, 80 °C/minuto) produce unidades celulares más densas. Aunque no es un parámetro crítico, si la tasa de enfriamiento del extruido es inferior a 50 °C/minuto, puede producir elevada cristalinidad de la poliolefina en la capa, que puede hacer más difícil procesar la hoja similar a gel de múltiples capas en posteriores etapas de estiramiento. 25 La elección del procedimiento de enfriamiento no es crítico. Por ejemplo, pueden usarse procedimientos de enfriamiento de hojas convencionales. En una realización, el procedimiento de enfriamiento comprende poner en contacto el extruido dispuesto en capas con un medio de enfriamiento tal como aire de enfriamiento, agua de enfriamiento, etc. Alternativamente, el extruido puede enfriarse mediante contacto con rodillos enfriados por una medio de enfriamiento, etc.

30 **[0065]** Por alto contenido de poliolefina los presentes inventores indican que el extruido enfriado comprende al menos aproximadamente el 15%, por ejemplo, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 50%, de poliolefina derivada de las resinas de las composiciones de poliolefina, basado en la masa del extruido enfriado. Los presentes inventores creen que un contenido de poliolefina inferior a aproximadamente el 15% del extruido enfriado hace más 35 difícil formar una estructura de membrana microporosa de la presente invención que presente el excelente conjunto de propiedades. Un contenido de poliolefina superior a aproximadamente el 50% conduce a mayor viscosidad que hace más difícil formar la estructura de membrana deseada. El extruido enfriado tiene preferentemente un contenido de poliolefina de al menos hasta el de la disolución de poliolefina.

40 4. Estiramiento del extruido enfriado

[0066] El extruido enfriado, generalmente en forma de un producto moldeado u hoja similar a gel de alto contenido de poliolefina, se estira entonces en al menos una dirección. Aunque no se desea quedar ligado a teoría o modelo alguno, se cree que la hoja similar a gel puede estirarse uniformemente debido a que la hoja contiene el diluyente o 45 disolvente. La hoja similar a gel se estira preferentemente a una ampliación predeterminada después de calentar, por ejemplo, por un procedimiento con tensor, un procedimiento con rodillos, un procedimiento de inflado o una combinación de los mismos. El estiramiento puede realizarse monoaxialmente o biaxialmente, aunque el estiramiento biaxial es preferible. En el caso del estiramiento biaxial puede usarse cualquiera de estiramiento biaxial simultáneo, estiramiento secuencial o estiramiento de múltiples etapas (por ejemplo, una combinación del 50 estiramiento biaxial simultáneo y el estiramiento secuencial), aunque el estiramiento biaxial simultáneo es preferible. La cantidad de estiramiento en cualquier dirección no necesita ser la misma.

[0067] La ampliación del estiramiento de esta primera etapa de estiramiento puede ser, por ejemplo, 2 veces o más, preferentemente 3 a 30 veces en el caso de estiramiento monoaxial. En el caso de estiramiento biaxial, la 55 ampliación del estiramiento puede ser, por ejemplo, 3 veces o más en cualquier dirección, concretamente 9 veces o más, preferentemente 16 veces o más, más preferentemente 25 veces o más, por ejemplo, 49 veces o más, en ampliación de área. Un ejemplo de esta primera etapa de estiramiento incluiría estirar de aproximadamente 9 veces a aproximadamente 400 veces. Otro ejemplo sería estirar de aproximadamente 16 a aproximadamente 49 veces. De nuevo, la cantidad de estiramiento en cualquier dirección no necesita ser la misma. Con la ampliación de área de 9 60 veces o más mejora la resistencia a la perforación por aguja de la membrana microporosa. Si la ampliación de área es superior a 400 veces, los aparatos de estiramiento, operaciones de estiramiento, etc., implican aparatos de estiramiento de gran tamaño, que puede ser difíciles de operar.

[0068] Para obtener una buena estructura microporosa para la presente membrana de múltiples capas, la 65 temperatura de estiramiento de esta primera etapa de estiramiento es relativamente alta, preferentemente de

aproximadamente la temperatura de dispersión cristalina ("Tcd") del contenido de polietileno combinado del extruido enfriado a aproximadamente la $T_{cd} + 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, por ejemplo, en un intervalo de T_{cd} del contenido de polietileno combinado a $T_{cd} + 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, más específicamente en un intervalo de $T_{cd} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $T_{cd} + 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo más específicamente en un intervalo de $T_{cd} + 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $T_{cd} + 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Si la temperatura de estiramiento es inferior a T_{cd} , se cree que el contenido de polietileno combinado se ablanda tan insuficientemente que la hoja similar a gel se rompe fácilmente por estiramiento, dejando de lograr el estiramiento de alta ampliación.

La temperatura de dispersión cristalina se determina midiendo las características de temperatura de la viscoelasticidad dinámica según ASTM D 4065. Debido a que el contenido de polietileno combinado en el presente documento tiene una temperatura de dispersión cristalina de aproximadamente $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, la temperatura de estiramiento es de aproximadamente $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$; por ejemplo, de aproximadamente $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, más específicamente de $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[0069] El estiramiento anterior produce la escisión entre láminas de poliolefina, por ejemplo, polietileno, haciendo las fases de poliolefina más finas y formando números más grandes de fibrillas. Las fibrillas forman una estructura de red tridimensional. Se cree que el estiramiento mejora la resistencia mecánica de la membrana microporosa y expande sus poros, haciendo la membrana microporosa adecuada para su uso como separador de batería.

[0070] Dependiendo de las propiedades deseadas, el estiramiento puede realizarse con una distribución de temperatura en una dirección del espesor, para proveer la membrana microporosa de resistencia mecánica adicionalmente mejorada. La descripción detallada de este procedimiento se facilita por la patente japonesa 3347854.

5. Eliminación del diluyente o disolvente

[0071] El primer y segundo diluyentes se eliminan (o desplazan) al menos en parte de la hoja similar a gel, por ejemplo, una hoja similar a gel de múltiples capas, con el fin de formar un hoja similar a gel sin disolvente. Un disolvente de desplazamiento (o de "lavado") puede usarse para eliminar (lavar, o desplazar) al menos una parte del primer y segundo diluyentes o disolventes. Aunque no se desea quedar ligado a teoría o modelo alguno, se cree que debido a que las fases de poliolefina en la hoja similar a gel de múltiples capas producidas a partir de la primera disolución de poliolefina y la segunda disolución de poliolefina se separan de la fase de diluyente o disolvente, la eliminación del diluyente o disolvente proporciona una membrana porosa constituida por fibrillas que forman una fina estructura de red tridimensional y que tiene poros que se comunican tridimensionalmente e irregularmente. La elección del disolvente de lavado no es crítica, dado que puede disolver o desplazar al menos una parte del primer y/o segundo diluyente o disolvente. Disolventes de lavado adecuados incluyen, por ejemplo, uno o más de disolventes volátiles tales como hidrocarburos saturados ejemplificados por pentano, hexano, heptano, etc.; hidrocarburos clorados ejemplificados por cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, etc.; éteres ejemplificados por éter dietílico, dioxano, etc.; cetonas ejemplificadas por metiltilcetona, etc.; fluorocarburos lineales ejemplificados por trifluoroetano, C_6F_{14} , C_7F_{16} , etc.; hidrofluorocarburos cíclicos ejemplificados por $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_7$, etc.; hidrofluoroéteres ejemplificados por $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$, etc.; y perfluoroéteres ejemplificados por $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}_3$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_5$, etc.

[0072] El procedimiento para eliminar el diluyente o disolvente no es crítico, y puede usarse cualquier procedimiento que pueda eliminar una cantidad significativa de diluyente o disolvente, que incluye procedimientos convencionales. Por ejemplo, la hoja similar a gel de múltiples capas puede lavarse sumergiendo la hoja en el disolvente de lavado y/o cubriendo la hoja con el disolvente de lavado. La cantidad de disolvente de lavado usada no es crítica, y generalmente dependerá del procedimiento seleccionado para la eliminación del diluyente o disolvente. Por ejemplo, la cantidad de disolvente de lavado usada puede oscilar de aproximadamente 300 a aproximadamente 30.000 partes en masa, basadas en la masa de la hoja similar a gel. Aunque la cantidad de diluyente o disolvente eliminada no es particularmente crítica, generalmente resultará una membrana de mayor calidad (más porosa) cuando se elimine al menos una cantidad mayor del primer y segundo diluyente o disolvente de la hoja similar a gel. En una realización, el diluyente o disolvente se elimina de la hoja similar a gel (por ejemplo, lavando) hasta que la cantidad del diluyente o disolvente restante en la hoja similar a gel de múltiples capas sea inferior al 1% en peso, basado en el peso de la hoja similar a gel.

[0073] La membrana microporosa, por ejemplo, una membrana microporosa de múltiples capas, privada del diluyente o disolvente puede secarse por un procedimiento de secado por calor, un procedimiento de secado al viento (por ejemplo, secado al aire usando aire en movimiento), etc., para eliminar componentes volátiles restantes de la membrana, por ejemplo, disolvente de lavado. Puede usarse cualquier procedimiento de secado que pueda eliminar una cantidad significativa del disolvente de lavado. Preferentemente, sustancialmente todo el disolvente de lavado se elimina durante el secado. La temperatura de secado es preferentemente igual a o inferior a la T_{cd} , más preferentemente $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ o más inferior a la T_{cd} . El secado se realiza hasta que el disolvente de lavado restante sea preferentemente del 5% o menos en masa, más preferentemente el 3% o menos en masa, por 100% en masa (en una base seca) de la membrana microporosa. Un secado insuficiente puede conducir indeseablemente a una disminución en la porosidad de la membrana microporosa por el posterior tratamiento por calor, produciendo mala permeabilidad.

65

6. Estiramiento de la membrana privada de disolvente y/o secada

[0074] La membrana privada de diluyente o disolvente y/o secada se estira en una segunda etapa de estiramiento (re-estira) al menos monoaxialmente a alta ampliación. El re-estiramiento de la membrana puede realizarse, por ejemplo, mientras que se calienta, por un procedimiento con tensador, etc., como en la primera etapa de estiramiento. El re-estiramiento puede ser monoaxial o biaxial. En el caso de estiramiento biaxial puede usarse uno cualquiera del estiramiento biaxial simultáneo o estiramiento secuencial, aunque el estiramiento biaxial simultáneo es preferible. Debido a que el re-estiramiento se realiza normalmente sobre la membrana en una forma de hoja larga, que se obtiene de la hoja similar a gel estirada, las direcciones MD y TD (en la que MD significa "dirección de la máquina", es decir, la dirección de desplazamiento de la membrana durante el procesamiento, y TD significa "dirección transversal", es decir, una dirección ortogonal a tanto la MD como a la superficie horizontal de la membrana) en el re-estiramiento es normalmente la misma que aquellas en el estiramiento del extruido enfriado. Sin embargo, en la presente invención, el re-estiramiento es en realidad algo mayor que el usado en el estiramiento del extruido enfriado. La ampliación del estiramiento en esta etapa es de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,8 veces en al menos una dirección, por ejemplo, de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,6 veces. El estiramiento no necesita ser la misma ampliación en cada dirección. Si el estiramiento en la etapa (4) del presente procedimiento es inferior en el intervalo de aproximadamente 9 a aproximadamente 400, entonces el estiramiento en la etapa (6) del presente procedimiento debe ser mayor en el intervalo de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,8. Asimismo, si el estiramiento en la etapa (4) del presente procedimiento es mayor en el intervalo de aproximadamente 9 a aproximadamente 400, entonces el estiramiento en la etapa (6) del presente procedimiento debe ser inferior en el intervalo de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,8.

[0075] El segundo estiramiento o re-estiramiento se realiza a una segunda temperatura preferentemente igual a T_m o inferior, más preferentemente en un intervalo de T_{cd} a T_m . Si la segunda temperatura de estiramiento es superior a T_m , se cree que la viscosidad del fundido es generalmente demasiado baja para realizar el buen estiramiento, produciendo baja permeabilidad. Si la segunda temperatura de estiramiento es inferior a T_{cd} , se cree que la poliolefina se ablanda insuficientemente, de manera que la membrana podría romperse por estiramiento, es decir, un fallo para lograr el estiramiento uniforme. En una realización, la segunda temperatura de estiramiento es normalmente de aproximadamente 90 a aproximadamente 135 °C, por ejemplo, de aproximadamente 95 a aproximadamente 130 °C.

[0076] La ampliación del estiramiento monoaxial de la membrana en esta etapa, como se ha mencionado anteriormente, es preferentemente de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,8 veces. Una ampliación de 1,1 a 1,8 veces generalmente provee la membrana de la presente invención de una estructura que tiene un mayor tamaño de poro promedio. En el caso de estiramiento monoaxial, la ampliación puede ser de 1,1 a 1,8 veces en una dirección longitudinal o transversal. En el caso de estiramiento biaxial, la membrana puede estirarse a la misma ampliación o ampliaciones diferentes en cada dirección de estiramiento, aunque preferentemente la misma, en tanto que las ampliaciones de estiramiento en ambas estén dentro de 1,1 a 1,8 veces.

[0077] Si la segunda ampliación del estiramiento de la membrana es inferior a 1,1 veces, se cree que la estructura de la membrana de la presente invención tiene peor permeabilidad, absorción de disolución electrolítica y resistencia a la compresión en la membrana. Si la segunda ampliación del estiramiento es superior a 1,8 veces, las fibrillas formadas son demasiado finas, y se cree que se reducen las características de resistencia al encogimiento al calor y la absorción de disolución electrolítica de la membrana. Esta segunda ampliación del estiramiento es preferentemente de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,6 veces.

[0078] La tasa de estiramiento es preferentemente 3%/segundo o más en una dirección de estiramiento. En el caso del estiramiento monoaxial, la tasa de estiramiento es 3%/segundo o más en una dirección longitudinal o transversal. En el caso del estiramiento biaxial, la tasa de estiramiento es 3%/segundo o más en tanto las direcciones longitudinal como transversal. Una tasa de estiramiento inferior al 3%/segundo disminuye la permeabilidad de la membrana y provee la membrana de gran desigualdad en propiedades (particularmente, permeabilidad al aire) en una dirección de anchura cuando se estira en una dirección transversal. La tasa de estiramiento es preferentemente 5%/segundo o más, más preferentemente 10%/segundo o más. Aunque no es particularmente crítico, el límite superior de la tasa de estiramiento es preferentemente 50%/segundo para prevenir la rotura de la membrana.

7. Tratamiento por calor

[0079] El producto de membrana de la etapa (6) del presente procedimiento se trata térmicamente (termofija) para estabilizar cristales y hacer láminas uniformes en la membrana. La termofijación se realiza preferentemente por un procedimiento con tensador o un procedimiento con rodillo. La temperatura de termofijación está preferentemente en un intervalo de T_{cd} a T_m . Se cree que una temperatura de termofijación demasiado baja deteriora la resistencia de la membrana a la perforación con aguja, resistencia a la rotura por tracción, alargamiento a la rotura por tracción y resistencia al encogimiento por calor, mientras que una temperatura de termofijación demasiado alta deteriora la permeabilidad de la membrana.

[0080] Puede realizarse un tratamiento de recocido después de la etapa de termofijación. El recocido es un tratamiento por calor sin carga aplicada a la membrana microporosa de múltiples capas y puede realizarse usando, por ejemplo, una cámara de calentamiento con una cinta transportadora o una cámara de calentamiento de tipo flotación de aire. El recocido también puede realizarse continuamente después de la termofijación con el tensador aflojado. La temperatura de hibridación es preferentemente T_m o inferior, más preferentemente en un intervalo de aproximadamente 60 °C a aproximadamente $T_m - 5$ °C. Se cree que el recocido provee la membrana microporosa de múltiples capas de alta permeabilidad y resistencia. Opcionalmente, la membrana de múltiples capas se recuece sin termofijación previa. En una realización, la termofijación de la etapa (7) es opcional.

10 8. Tratamiento de termofijación de la hoja estirada

[0081] La hoja estirada entre las etapas (4) y (5) puede termofijarse, dado que este termofijado no deteriora las propiedades de la membrana microporosa de múltiples capas. El procedimiento de termofijado puede realizarse de la misma forma que se ha descrito anteriormente para la etapa (7).

15

9. Tratamiento con rodillos de calor

[0082] Al menos una superficie de la hoja estirada de la etapa (4) puede ponerse en contacto con uno o más rodillos de calor siguiendo cualquiera de las etapas (4) a (7). La temperatura de los rodillos está preferentemente en un intervalo de $T_{cd} + 10$ °C a T_m . El tiempo de contacto del rodillo de calor con la hoja estirada es preferentemente de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 1 minuto. El rodillo de calor puede tener una superficie lisa o rugosa. El rodillo de calor puede tener una funcionalidad de succión para eliminar el disolvente. Aunque no es particularmente crítico, un ejemplo de un sistema de calentamiento por rodillos puede comprender contener aceite calentado en contacto con una superficie del rodillo.

20

25 10. Tratamiento con disolvente caliente

[0083] La hoja estirada puede ponerse en contacto con un disolvente caliente entre las etapas (4) y (5). Un tratamiento con disolvente caliente dobla la fibrillas formadas por estiramiento a una forma de vena de hoja con troncos de fibra relativamente gruesos, proveyendo la membrana microporosa de múltiples capas con gran tamaño de poro y resistencia y permeabilidad adecuada. El término "forma de vena de hoja" significa que las fibrillas tienen troncos de fibra gruesos y fibras delgadas que se extienden en una complicada estructura de red desde los troncos. Los detalles del procedimiento de tratamiento con disolvente caliente se describen en el documento WO 2000/20493.

30

35 11. Termofijación de membrana que contiene disolvente de lavado

[0084] La membrana microporosa que contiene un disolvente de lavado entre las etapas (5) y (6) puede termofijarse a un grado que no deteriore las propiedades de la membrana microporosa de múltiples capas. El procedimiento de termofijación puede ser el mismo que se ha descrito anteriormente en la etapa (7).

40

12. Reticulación

[0085] La membrana microporosa de múltiples capas termofijada puede reticularse por rayos de radiación ionizante tales como rayos α , rayos β , rayos γ , haces de electrones, etc. En el caso de irradiar haces de electrones, la cantidad de haces de electrones es preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 Mrad, y el voltaje de aceleración es preferentemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 kV. El tratamiento de reticulación eleva la temperatura de fusión de la membrana microporosa de múltiples capas.

45

50 13. Tratamiento de hidrofiliación

[0086] La membrana microporosa de múltiples capas termofijada puede someterse a un tratamiento de hidrofiliación (un tratamiento que hace la membrana más hidrófila). El tratamiento de hidrofiliación puede ser un tratamiento de injerto de monómeros, un tratamiento con tensioactivos, un tratamiento de descarga de corona, etc. El tratamiento de injerto de monómeros se realiza preferentemente después del tratamiento de reticulación.

55

[0087] En el caso de tratamiento con tensioactivos que hidrofiligen la membrana microporosa termofijada, puede usarse cualquiera de los tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos y tensioactivos anfóteros, y se prefieren los tensioactivos no iónicos. La membrana microporosa puede sumergirse en una disolución del tensioactivo en agua o un alcohol inferior tal como metanol, etanol, alcohol isopropílico, etc., o recubrirse con la disolución por un procedimiento de cuchilla Doctor Blade.

60

14. Tratamiento de recubrimiento superficial

[0088] Aunque no se requiere, la membrana microporosa termofijada resultante de la etapa (7) puede recubrirse

65

con polipropileno poroso, fluororresinas porosas tales como poli(fluoruro de vinilideno) y politetrafluoroetileno, poliimididas porosas, poli(sulfuro de fenileno) poroso, etc., para mejorar las propiedades de fusión cuando la membrana se usa como separador de batería. El polipropileno usado para el recubrimiento tiene preferentemente Mw de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 500.000, y una solubilidad de aproximadamente 0,5 gramos o más en 100 gramos de tolueno a 25 °C. Tal polipropileno tiene más preferentemente una fracción de diada racémica de aproximadamente 0,12 a aproximadamente 0,88, siendo la diada racémica una unidad estructural en la que dos unidades de monómero adyacentes son isómeros especulares entre sí. La capa de recubrimiento superficial puede aplicarse, por ejemplo, aplicando una disolución de la resina de recubrimiento anterior en un buen disolvente a la membrana microporosa, eliminando parte del disolvente para aumentar una concentración de resina, formando así una estructura en la que una fase de resina y una fase de disolvente se separan, y eliminando el resto del disolvente. Ejemplos de buenos disolventes para este fin incluyen compuestos aromáticos, tales como tolueno o xileno.

[4] Laminación

[0089] La elección de la técnica o procedimiento de laminación no es particularmente crítica, y pueden usarse procedimientos de laminación convencionales tales como laminación inducida por calor para laminar la hoja similar a gel de múltiples capas. Procedimientos de laminación adecuados incluyen, por ejemplo, termosellado, sellado por impulsos, unión ultrasónica, etc., tanto solos como en combinación. El termosellado puede realizarse usando, por ejemplo, uno o más pares de rodillos calentados en los que las hojas similares a gel son conducidas por al menos un par de los rodillos calentados. Aunque la temperatura y presión de termosellado no son particularmente críticos, deben aplicarse calentamiento y presión suficientes durante un tiempo suficiente para garantizar que las hojas similares a gel se unan apropiadamente para proporcionar una membrana microporosa de múltiples capas con propiedades relativamente uniformes y poca tendencia a la deslaminación. En una realización, la temperatura de termosellado puede ser, por ejemplo, aproximadamente 90 °C a aproximadamente 135 °C, o de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 115 °C. En una realización, la presión de termosellado puede ser de aproximadamente 0,01 MPa a aproximadamente -50 MPa. El espesor de las capas formadas a partir de la primera y segunda disoluciones de poliolefina (es decir, las capas que comprenden el primer o segundo materiales de capa microporosa) puede controlarse ajustando el espesor de la primera y segunda hojas similares a gel y por la cantidad de estiramiento (ampliación de estiramiento y ampliación de estiramiento en seco) cuando se usan una o más etapas de estiramiento. Opcionalmente, la etapa de laminación puede combinarse con una etapa de estiramiento pasando las hojas similares a gel a través de múltiples etapas de rodillos calentados.

[5] Propiedades de la membrana microporosa de múltiples capas

[0090] La membrana microporosa final comprende generalmente el polímero usado para producir el extruido. Una pequeña cantidad de diluyente u otras especies introducidas durante el procesamiento también pueden estar presentes, generalmente en cantidades inferiores al 1% en peso basado en el peso de la membrana de poliolefina microporosa. Podría producirse una pequeña cantidad de degradación del peso molecular del polímero durante el procesamiento, pero esto es aceptable. En una realización, la degradación del peso molecular durante el procesamiento, si la hay, hace que el valor de MWD de los polímeros en la membrana se diferencie de la MWD de los polímeros usados para producir la membrana no más de, por ejemplo, aproximadamente el 10%, o no más de aproximadamente el 1%, o no más de aproximadamente el 0,1%.

[0091] El espesor de la membrana final está generalmente en el intervalo de 3 µm a 200 µm. Por ejemplo, la membrana puede tener un espesor en el intervalo de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 50 µm, por ejemplo, de aproximadamente 15 µm a aproximadamente 30 µm. El espesor de la membrana microporosa puede medirse, por ejemplo, por un medidor del espesor de contacto a intervalos longitudinales de 1 cm sobre la anchura de 10 cm, y luego promediarse para dar el espesor de membrana. Son adecuados medidores de espesor tales como Litematic disponible de Mitsutoyo Corporation. También son adecuados procedimientos de medición del espesor sin contacto, por ejemplo, procedimientos de medición del espesor ópticos.

[0092] La membrana microporosa tiene las siguientes propiedades (c), (h) y (m). En una realización, la membrana microporosa de múltiples capas también tiene una o más de las otras siguientes propiedades:

(a) Permeabilidad al aire ≤ 700 segundos/100 cm³ (convertida al valor a 20 µm)

[0093] La permeabilidad al aire de la membrana se mide según JIS P8117. En una realización, la permeabilidad al aire de la membrana está en el intervalo de 20 a 600 segundos/100 cm³. Si se desea, la permeabilidad al aire P_1 medida en una membrana microporosa que tiene un espesor E_1 según JIS P8117 puede convertirse en permeabilidad al aire P_2 a un espesor de 20 µm por la ecuación de $P_2 = (P_1 \times 20)/E_1$. En una realización, la permeabilidad al aire de la membrana es ≤ 400 segundos/100 cm³, por ejemplo, en el intervalo de 100 segundos/100 cm³ a 400 segundos/100 cm³, o 150 segundos/100 cm³ a 300 segundos/100 cm³.

(b) Porosidad de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 80%

[0094] La porosidad de la membrana se mide convencionalmente comparando el peso actual de la membrana con el peso de una membrana no porosa equivalente de 100% de polietileno (equivalente en el sentido de que tiene la misma longitud, anchura y espesor). La porosidad se determina entonces usando la fórmula: % de porosidad = $100 \times (p_2 - p_1) / p_2$, en la "p1" es el peso actual de la membrana microporosa y "p2" es el peso de una membrana no porosa equivalente de 100% de polietileno que tiene el mismo tamaño y espesor.

(c) Resistencia a la perforación por aguja ≥ 3500 mN (convertida al valor equivalente para una membrana que tiene un espesor de 20 μm)

10

[0095] La resistencia a la perforación por aguja de la membrana (convertida al valor al espesor de membrana de 20 μm) se representa por la carga máxima medida cuando la membrana microporosa se pincha con una aguja de 1 mm de diámetro con una superficie del extremo esférica (radio R de curvatura: 0,5 mm) a una velocidad de 2 mm/segundo. En una realización, la resistencia a la perforación por aguja de la membrana (convertida a 20 μm) está

15

[0096] La carga máxima se mide cuando cada membrana microporosa que tiene un espesor E_1 es pinchada con una aguja de 1 mm de diámetro con una superficie del extremo esférica (radio R de curvatura: 0,5 mm) a una velocidad de 2 mm/segundo. La carga máxima medida C_1 se convierte en la carga máxima C_2 a un espesor de 20 μm por la ecuación de $C_2 = (C_1 \times 20) / E_1$, y se define como la resistencia a la perforación con aguja.

20

(d) Resistencia a la tracción en MD y TD ≥ 40.000 kPa

[0097] Una resistencia a la tracción de 40.000 kPa o más en tanto direcciones longitudinal como transversal (medida usando un espécimen de prueba de 10 mm de ancho según ASTM D-882) es característica de membranas microporosas duraderas adecuadas, particularmente cuando se usan como separadores de batería. La resistencia a la tracción en MD está, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 80.000 a 150.000 kPa y la resistencia a la tracción en TD está, por ejemplo, en el intervalo de 80.000 a 150.000 kPa.

25

30 (e) Alargamiento a la tracción $\geq 100\%$

[0098] Un alargamiento a la tracción del 100% o más en tanto direcciones longitudinal como transversal (medido según ASTM D-882) es característico de membranas microporosas adecuadamente duraderas, particularmente cuando se usan como separadores de batería.

35

(f) Relación de encogimiento por calor en TD a 105 °C $\leq 12\%$ y relación de encogimiento por calor en MD a 105 °C $\leq 12\%$

[0099] La relación de encogimiento de las direcciones planas ortogonales de la membrana microporosa (por ejemplo, dirección de la máquina o dirección transversal) a 105 °C se mide del siguiente modo:

40

(i) Medir el tamaño de un espécimen de prueba de membrana microporosa a temperatura ambiente en tanto la dirección de la máquina como la dirección transversal, (ii) equilibrar el trozo de prueba de la membrana microporosa a una temperatura de 105 °C durante 8 horas sin carga aplicada, y luego (iii) medir el tamaño de la membrana en tanto las direcciones de la máquina como transversales. La relación de encogimiento por calor (o "térmico") en tanto las direcciones de la máquina como transversales puede obtenerse dividiendo el resultado de medición (i) entre el resultado de medición (ii) y expresando el cociente resultante como porcentaje.

45

[0100] En una realización, la membrana microporosa tiene una relación de encogimiento por calor en TD a 105 °C $\leq 10\%$, por ejemplo, en el intervalo del 1% al 9,5%, y una relación de encogimiento por calor en MD a 105 °C $\leq 8\%$, por ejemplo, en el intervalo del 1% al 7,5%.

50

(g) Relación de la variación de espesor $\leq 20\%$ después de la compresión por calor (expresada como valor absoluto)

[0101] La relación de variación del espesor después de la compresión por calor a 90 °C bajo una presión de 2,2 MPa durante 5 minutos es generalmente el 20% o menos por 100% del espesor antes de la compresión. Las baterías que comprenden separadores de membrana microporosa con una relación de variación del espesor del 20% o menos tienen capacidad adecuadamente grande y buena ciclabilidad. En una realización, la relación de variación del espesor de la membrana después de la compresión por calor está en el intervalo del 10% al 20%.

55

[0102] Para medir la relación de variación del espesor después de la compresión por calor, una muestra de membrana microporosa se sitúa entre un par de placas altamente planas y se comprime por calor por una máquina prensa bajo una presión de 2,2 MPa (22 kgf/cm^2) a 90 °C durante 5 minutos, para determinar un espesor promedio del mismo modo que antes. Un relación de variación del espesor se calcula por la fórmula de (espesor promedio después de la compresión - espesor promedio antes de la compresión) / (espesor promedio antes de la compresión)

60

65

x 100.

[0103] En una realización, la variación de espesor después de la compresión por calor es $\leq 10\%$, por ejemplo, en el intervalo del 1% al 10%.

5

(h) Permeabilidad al aire después de la compresión por calor ≤ 700 s/100 cm³

[0104] La membrana de poliolefina microporosa cuando se comprime por calor bajo las condiciones anteriores generalmente tiene permeabilidad al aire (valor de Gurley) de 700 s/100 cm³ o menos. Las baterías que usan tales membranas tienen capacidad y ciclabilidad adecuadamente grande. La permeabilidad al aire es preferentemente 600 s/100 cm³ o menos, por ejemplo, en el intervalo de 200 s/100cm³ a 550 s/cm³.

10

[0105] La permeabilidad al aire después de la compresión por calor se mide según JIS P8117.

15 (i) Rugosidad superficial 3×10^2 nm o más

[0106] La rugosidad superficial de la membrana medida por un microscopio de fuerza atómica (AFM) en un modo de fuerza dinámica es generalmente 3×10^2 nm o más (medida como la diferencia de altura máxima promedio a través de la membrana). La rugosidad superficial de la membrana es preferentemente $3,5 \times 10^2$ nm o más, por ejemplo, en el intervalo de 400 nm a 700 nm.

20

(j) Velocidad de absorción de disolución electrolítica de 1,5 o superior

[0107] Usando un aparato de medición de la tensión superficial dinámica (DCAT21 con equilibrio electrónico de alta precisión, disponible de Eko Instruments Co., Ltd.), una muestra de membrana microporosa se sumerge en una disolución electrolítica durante 600 segundos (electrolito: 1 mol/l de disolvente LiPF₆; carbonato de etileno/carbonato de dimetilo a una relación de volumen de 3/7) mantenida a 18 °C, para determinar una velocidad de absorción de disolución electrolítica por la fórmula de [peso (en gramos) de la membrana microporosa después de la inmersión / peso (en gramos) de la membrana microporosa antes de la inmersión]. La velocidad de absorción de disolución electrolítica se expresa por un valor relativo, que supone que la tasa de absorción de disolución electrolítica en la membrana microporosa del Ejemplo comparativo 8 es 1. En una realización, la velocidad de absorción de disolución electrolítica de la membrana está en el intervalo de 2,5 a 6.

30

(k) Temperatura de apagado de 140 °C o menos

[0108] La temperatura de apagado de la membrana es ≤ 140 °C, por ejemplo, en el intervalo de 130 °C a 139 °C. La temperatura de apagado de la membrana microporosa se mide por un analizador termomecánico (TMA/SS6000 disponible de Seiko Instruments, Inc.) del siguiente modo: se corta una muestra rectangular de 3 mm x 50 mm de la membrana microporosa de 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 de la máquina. La muestra se fija 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 encierran en un tubo que puede calentarse. Empezando a 30 °C, la temperatura dentro del tubo se eleva a una tasa de 5 °C/minuto y el cambio de la longitud de la muestra bajo la carga de 19,6 mN se mide a intervalos de 0,5 segundo y se registra como aumenta la temperatura. La temperatura aumenta a 200 °C. "Temperatura de apagado" se define como la temperatura del punto de inflexión observado en aproximadamente el punto de fusión del polímero que tiene el menor punto de fusión entre los polímeros usados para producir la membrana.

40

45

(l) Temperatura de fusión de 150 °C o superior

50

[0109] La temperatura de fusión se mide por el siguiente procedimiento: se corta una muestra rectangular de 3 mm x 50 mm de la membrana microporosa de forma que el eje largo de la muestra esté alineado con la dirección transversal de la membrana microporosa como se produce en el procedimiento y el eje corto esté alineado con la dirección de la máquina. La muestra se fija en el analizador termomecánico (TMA/SS6000 disponible de Seiko Instruments, Inc.) 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 encierran en un tubo que puede calentarse. Empezando a 30 °C, la temperatura dentro del tubo se eleva a una tasa de 5 °C/minuto y el cambio de la longitud de la muestra bajo la carga de 19,6 mN se mide a intervalos de 0,5 segundos y se registra como aumenta la temperatura. La temperatura aumenta a 200 °C. La temperatura de fusión de la muestra se define como la temperatura a que la muestra se rompe, generalmente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 145 °C a aproximadamente a 200 °C.

55

60

[0110] En una realización, la temperatura de fusión está en el intervalo de 168 °C a 185 °C, o 170 °C a 190 °C, o 174 °C a 185 °C.

65

(m) Encogimiento máximo en estado fundido $\leq 20\%$

[0111] El encogimiento máximo en el estado fundido en una dirección plana de la membrana se mide por el siguiente procedimiento: 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 encoge, y la distancia entre los mandriles disminuye a medida que se encoge la membrana. El encogimiento máximo 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) dividida entre L1, es decir, $[L1-L2]/L1 \cdot 100\%$. La muestra rectangular de 3 mm x 50 mm usada se corta de la membrana microporosa de forma que el eje largo de la muestra esté alineado con la dirección transversal de la membrana microporosa a medida que se produce en el procedimiento y el eje corto esté alineado con la dirección de la máquina.

[0112] En una realización se observa que el encogimiento en TD máximo de la membrana en el estado fundido (procedimiento de TMA anterior) se produce a aproximadamente 140 °C. En una realización, el encogimiento en TD máximo en el estado fundido está en el intervalo del 2% al 15%.

(n) Relación de recuperación de la capacidad $\geq 75\%$

[0113] La relación de recuperación de la capacidad es una propiedad de la membrana que está relacionada con la estabilidad electroquímica de la membrana cuando la membrana se usa como separador de batería en una batería de ión litio. La relación de recuperación de la capacidad se expresa como porcentaje y está relacionada con la cantidad de capacidad de almacenamiento de la batería que se pierde después de guardar la batería a una temperatura elevada durante treinta días. Para baterías de automóviles, tales como aquellas usadas para arrancar o propulsar medios motores para mover un vehículo eléctrico o vehículo eléctrico híbrido, y para baterías de herramientas eléctricas se desea una relación de recuperación de la capacidad $\geq 75\%$, ya que aquellas aplicaciones de alta capacidad de potencia relativamente alta son particularmente sensibles a cualquier pérdida en la capacidad de la batería para guardar carga eléctrica. El término baterías “de alta capacidad” generalmente significa baterías que pueden suministrar 1 amperio-hora (1 Ah) o más, por ejemplo, 2,0 Ah a 3,6 Ah.

[0114] Para medir la relación de recuperación de la capacidad de la membrana, una membrana que tiene una longitud (MD) de 70 mm y una anchura (TD) de 60 mm se dispone entre el ánodo y el cátodo que tienen las mismas dimensiones planas que la membrana. El ánodo está hecho de grafito natural y el cátodo está hecho de LiCoO_2 . Se prepara un electrolito disolviendo LiPF_6 en una mezcla de carbonato de etileno (EC) y carbonato de metileno (EMC) (4/6, v/v) como disolución 1 M. El electrolito se impregna en la membrana en la región entre el ánodo y el cátodo para completar la batería.

[0115] La relación de recuperación de la capacidad de carga se mide cargando y luego descargando la batería a una temperatura de 23 °C y registrando la cantidad de carga suministrada por la batería durante la descarga (“capacidad de carga inicial”). La batería se expone entonces a una temperatura de 80 °C durante treinta días y luego se enfría a 23 °C. Después de enfriarse, la capacidad de carga vuelve a medirse (“capacidad de carga final”). La relación de recuperación de la capacidad se define como la capacidad de carga final dividida entre la capacidad de carga inicial por 100%.

[0116] En una realización, la relación de recuperación de la capacidad de la membrana $\geq 77\%$, por ejemplo, en el intervalo del 78% al 100%, o del 79% al 85%.

[6] Separador de batería

[0117] Un separador de batería formado de cualquiera de las membranas microporosas de múltiples capas anteriores de la presente invención tiene un espesor de aproximadamente 3 a aproximadamente 200 μm , o de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 μm , o de aproximadamente 7 a aproximadamente 35 μm , aunque el espesor más adecuado se selecciona adecuadamente dependiendo del tipo de batería que vaya a fabricarse.

[7] Batería

[0118] La membrana microporosa de múltiples capas de la presente invención puede usarse como separador para baterías primarias y secundarias tales como baterías de ión litio, baterías secundarias de polímero de litio, baterías secundarias de níquel-hidrógeno, baterías secundarias de níquel-cadmio, baterías secundarias de níquel-cinc, baterías secundarias de plata-cinc, y particularmente para baterías secundarias de ión litio. A continuación se darán explicaciones sobre las baterías secundarias de ión litio.

[0119] La batería secundaria de ión litio comprende un cátodo, un ánodo y un separador localizado entre el ánodo y el cátodo. El separador contiene generalmente una disolución electrolítica (electrolito). La estructura del electrodo no es crítica, y pueden usarse estructuras de electrodos convencionales. La estructura del electrodo puede ser, por

ejemplo, un tipo moneda en la que un cátodo con forma de disco y ánodo están enfrentados, un tipo laminado en la que un cátodo y ánodo planos están alternativamente laminados con al menos un separador situado entre el ánodo y el cátodo, un tipo toroidal en el que el cátodo con forma de cinta y el ánodo están enrollados, etc.

5 **[0120]** El cátodo generalmente comprende un colector de corriente y una capa de material activo catódico que puede absorber y descargar iones litio, que se forma sobre el colector de corriente. Los materiales activos catódicos pueden ser, por ejemplo, compuestos inorgánicos tales como óxidos de metales de transición, óxidos de material compuesto de litio y metales de transición (óxidos de material compuesto de litio), sulfuros de metales de transición, etc. Los metales de transición pueden ser, por ejemplo, V, Mn, Fe, Co, Ni, etc. En una realización, los óxidos de material compuesto de litio son niquelato de litio, cobaltato de litio, manganato de litio, óxidos de material compuesto de litio laminar basados en α -NaFeO₂, etc. El ánodo generalmente comprende un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre el colector de corriente. Los materiales activos de electrodo negativo pueden ser, por ejemplo, materiales carbonáceos tales como grafito natural, grafito artificial, coques, negro de carbón, etc.

15 **[0121]** Las disoluciones electrolíticas pueden obtenerse disolviendo sales de litio en disolventes orgánicos. La elección del disolvente y/o sal de litio no es crítica, y pueden usarse disolventes y sales convencionales. Las sales de litio pueden ser, por ejemplo, LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, Li₂B₁₀Cl₁₀, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiPF₄(CF₃)₂, LiPF₃(C₂F₅)₃, carboxilatos alifáticos inferiores de litio, LiAlCl₄, etc. Las sales de litio pueden usarse solas o en combinación. Los disolventes orgánicos pueden ser disolventes orgánicos que tienen puntos de ebullición relativamente altos (en comparación con la temperatura de apagado de la batería) y altas constantes dieléctricas. Disolventes orgánicos adecuados incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de etilmetilo, γ -butirolactona, etc.; disolventes orgánicos que tienen bajos puntos de ebullición y baja viscosidad tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetoxietano, dioxolano, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y similares, que incluyen mezclas de los mismos. Debido a que los disolventes orgánicos que tienen constantes dieléctricas generalmente altas también tienen generalmente una alta viscosidad, y viceversa, pueden usarse mezclas de disolventes de alta y baja viscosidad.

20 **[0122]** Cuando la batería se ensambla, el separador se impregna generalmente con la disolución electrolítica, de manera que el separador (membrana microporosa de múltiples capas) esté provista de permeabilidad a iones. La elección del procedimiento de impregnación no es crítica y pueden usarse procedimientos de impregnación convencionales. Por ejemplo, el tratamiento de impregnación puede realizarse sumergiendo la membrana microporosa de múltiples capas en una disolución electrolítica a temperatura ambiente.

35 **[0123]** El procedimiento seleccionado para ensamblar la batería no es crítico y pueden usarse procedimientos de ensamblaje de baterías convencionales. Por ejemplo, cuando se ensambla una batería cilíndrica, una hoja de cátodo, un separador formado por la membrana microporosa de múltiples capas y una hoja de ánodo se laminan en este orden, y el laminado resultante se enrolla en un ensamblaje de electrodo tipo toroidal. Podría necesitarse un segundo separador para prevenir el cortocircuito de los bobinados toroidales. El ensamblaje de electrodo resultante puede depositarse en un envase de batería y luego impregnarse con la disolución electrolítica anterior, y la tapa de la batería que actúa de terminal del cátodo provista de una válvula de seguridad puede enmasillarse al envase de batería mediante una junta para producir una batería. La velocidad de absorción de disolución electrolítica del separador debe estar en el intervalo de 3,0 o más, o 3,5 o más, cuando el valor de la velocidad de absorción de disolución electrolítica se normaliza a la velocidad de absorción de disolución electrolítica medida para el separador del Ejemplo comparativo 8 (es decir, el valor de la velocidad de absorción de disolución electrolítica del separador del Ejemplo comparativo 1 se define como 1,0).

[8] Ejemplos

50 **[0124]** La presente invención se explicará en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

(1) Preparación de la primera disolución de poliolefina

55 **[0125]** Se prepara por mezcla en seco una primera composición de poliolefina que comprende (a) 40% de la primera resina de polietileno que tiene un Mw de $5,6 \times 10^5$ y una MWD de 4,05, (b) 10% de la segunda resina de polietileno que tiene un peso molecular promedio en peso de $1,9 \times 10^6$ y una distribución de peso molecular de 5,09, (c) 37,5% de la primera resina de polipropileno que tiene un peso molecular promedio en peso de $1,1 \times 10^6$, un calor de fusión de 114 J/g y una distribución de peso molecular de 5, y (d) 12,5% de la segunda resina de polipropileno que tiene un peso molecular promedio en peso de $6,6 \times 10^5$, un calor de fusión de 103,3 J/g y una distribución de peso molecular de 11,4, porcentajes en peso de la primera composición de poliolefina. La resina de polietileno en la composición tiene un punto de fusión de 135 °C y una temperatura de dispersión cristalina de 100 °C.

65 **[0126]** Veinticinco partes en peso de la primera composición de poliolefina resultante se cargan en una extrusora

de doble husillo de mezcla fuerte que tiene un diámetro interno de 58 mm y L/D de 42, y 75 partes en masa de parafina líquida (50 cst a 40 °C) se suministran a la extrusora de doble husillo mediante un alimentador lateral. La mezcla del fundido se realiza a 210 °C y 200 rpm para preparar una primera disolución de poliolefina.

5 (2) Preparación de la segunda disolución de poliolefina

[0127] Se prepara una segunda disolución de poliolefina del mismo modo que antes, excepto lo siguiente. Se prepara por mezcla en seco una segunda composición de poliolefina que comprende (a) 80% de la primera resina de polietileno que tiene un Mw de $5,6 \times 10^5$ y una MWD de 4,05, y (b) 20% de la segunda resina de polietileno que tiene un Mw de $1,9 \times 10^6$ y una MWD de 5,09, porcentajes en peso de la segunda composición de poliolefina. La resina de polietileno en la composición tiene un punto de fusión de 135 °C y una temperatura de dispersión cristalina de 100 °C.

[0128] Treinta partes en peso de la segunda composición de poliolefina resultante se cargan en una extrusora de doble husillo de mezcla fuerte que tiene un diámetro interno de 58 mm y L/D de 42, y 70 partes en masa de parafina líquida (50 cst a 40 °C) se suministran a la extrusora de doble husillo mediante un alimentador lateral. La mezcla del fundido se realiza a 210 °C y 200 rpm para preparar una segunda disolución de poliolefina.

20 (3) Producción de membrana

[0129] La primera y segunda disoluciones de poliolefina se suministran desde sus extrusoras de doble husillo respectivas a una boquilla en T extrusora de tres capas, y se extruyen de la misma para formar un extruido (también llamado un laminado) de la primera capa de disolución de poliolefina/segunda capa de disolución de poliolefina/primer capa de disolución de poliolefina a una relación de espesor de capa de 10/80/10. El extruido se enfría mientras que pasa a través de rodillos de enfriamiento controlados a 20 °C para formar una hoja similar a gel de tres capas, que se estira simultáneamente biaxialmente a 115 °C a una ampliación de 5 veces en tanto las direcciones de la máquina (longitudinales) como transversales por una máquina de estiramiento con tensador. La hoja similar a gel de tres capas 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 por flujo de aire a temperatura ambiente. La membrana seca se vuelve a estirar por una máquina de estiramiento de lotes a una ampliación de 1,4 veces en una dirección transversal a 125 °C. La membrana re-estirada, que sigue fija a la máquina de estiramiento de lotes, se termofija a 125 °C durante 10 minutos para producir una membrana microporosa de tres capas.

35 Ejemplo 2

[0130] El Ejemplo 1 se repite, excepto que la primera y segunda membranas de poliolefina microporosas se laminaron en un orden de primera membrana microporosa/segunda membrana microporosa/primer membrana microporosa a una relación de espesor de capa de 25/50/25.

40 Ejemplo 3

[0131] El Ejemplo 1 se repite, excepto que la primera composición de poliolefina de la primera disolución de poliolefina comprende 50% de la primera resina de polietileno, 5% de la segunda resina de polietileno, 30% de la primera resina de polipropileno y 15% de la segunda resina de polipropileno, porcentajes en peso de la primera composición de poliolefina.

Ejemplo 4

[0132] El Ejemplo 1 se repite, excepto que la primera composición de poliolefina de la primera disolución de poliolefina comprende 40% de la primera resina de polietileno, 15% de la segunda resina de polietileno, 25% de la primera resina de polipropileno y 20% de la segunda resina de polipropileno, porcentajes en peso de la primera composición de poliolefina.

55 Ejemplo 5

[0133] El Ejemplo 1 se repite, excepto que la segunda resina de polipropileno en la primera composición de poliolefina tiene un peso molecular promedio en peso de $5,7 \times 10^5$, un calor de fusión de 94,6 J/g y una distribución de peso molecular de 5,9.

60 Ejemplo 6

[0134] El Ejemplo 1 se repite, excepto que la primera resina de polipropileno en la primera composición de poliolefina tiene un peso molecular promedio en peso de $0,9 \times 10^6$, un calor de fusión de 106 J/g y una distribución de peso molecular de 4,5.

Ejemplo comparativo 1

5 [0135] El Ejemplo 1 se repite, excepto que la primera composición de poliolefina de la primera disolución de poliolefina comprende 50% de la primera resina de polietileno, no se añade segunda resina de polietileno, 37,5% de la primera resina de polipropileno y 12,5% de la segunda resina de polipropileno, porcentajes en peso de la primera composición de poliolefina, y la primera y segunda membranas de poliolefina microporosas se laminan en un orden de primera membrana microporosa/segunda membrana microporosa/primera membrana microporosa a una relación de espesor de capa de 40/20/40.

10 **Ejemplo comparativo 2**

[0136] El Ejemplo comparativo 1 se repite, excepto que la primera y segunda membranas de poliolefina microporosas se laminan en un orden de segunda membrana microporosa/primera membrana microporosa/segunda membrana microporosa a una relación de espesor de capa de 10/80/10.

15

Ejemplo comparativo 3

20 [0137] El Ejemplo comparativo 1 se repite, excepto que la primera y segunda membranas de poliolefina microporosas se laminan en un orden de primera membrana microporosa/segunda membrana microporosa/primera membrana microporosa a una relación de espesor de capa de 10/80/10 y que no hay re-estiramiento de la membrana secada.

Ejemplo comparativo 4

25 [0138] El Ejemplo 1 se repite, excepto que la primera composición de poliolefina de la primera disolución de poliolefina comprende 50% de la primera resina de polietileno y 50% de la primera resina de polipropileno, porcentajes en peso de la primera composición de poliolefina. No hay segunda resina de polipropileno o segunda resina de polietileno en esta primera composición de poliolefina.

30 **Ejemplo comparativo 5**

35 [0139] El Ejemplo 1 se repite, excepto que la primera composición de poliolefina de la primera disolución de poliolefina comprende 50% de la primera resina de polietileno y 50% de la segunda resina de polipropileno, porcentajes en peso de la primera composición de poliolefina. No hay primera resina de polipropileno ni segunda resina de polietileno en esta primera composición de poliolefina.

Ejemplo comparativo 6

40 [0140] El Ejemplo 1 se repite, excepto que la primera composición de poliolefina de la primera disolución de poliolefina comprende 12,5% de la primera resina de polipropileno y 37,5% de la segunda resina de polipropileno junto con el 50% de la primera resina de polietileno, porcentajes en peso de la primera composición de poliolefina. No hay segunda resina de polietileno en esta primera composición de poliolefina.

Ejemplo comparativo 7

45

[0141] El Ejemplo 1 se repite, excepto que la primera composición de poliolefina de la primera disolución de poliolefina comprende 25% de la primera resina de polietileno y 25% de la segunda resina de polietileno que tiene un peso molecular promedio en peso de $2,0 \times 10^6$ y una distribución de peso molecular de 8, porcentajes en peso de la primera composición de poliolefina.

50

Ejemplo comparativo 8

55 [0142] El Ejemplo 1 se repite, excepto que con la primera composición de poliolefina de la primera disolución de poliolefina que comprende 80% de la primera resina de polietileno y 20% de la segunda resina de polietileno, porcentajes en peso de la primera composición de poliolefina, y sin re-estiramiento de la membrana de tres capas secada. No hay primera ni segunda resinas de polipropileno en esta primera composición de poliolefina.

PROPIEDADES

60 [0143] Las propiedades de las membranas microporosas de múltiples capas de los Ejemplos 1-6 y Ejemplos comparativos 1-8 se muestran en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1

PROPIEDADES	Ej 1	Ej 2	Ej 3	Ej 4	Ej 5	Ej 6
Espesor μm	18,0	18,1	17,9	18,0	18,2	18,1
Perm. al aire	250	240	230	240	250	240
% de porosidad	53,6	54,9	55,1	54,6	53,8	53,5
Resistencia a la perforación	4018	4195	3826	4203	4000	4025
Resistencia a la tracción MD//TD	111720 112700	115100 116200	110000 109000	112000 113000	111000 112000	111900 112900
Alargamiento a la tracción MD//TD	140 140	130 135	130 130	140 145	140 140	140 140
Encogimiento por calor MD//TD	6,0 8,9	6,5 9,3	5,5 8,3	5,8 8,7	6,0 8,8	5,9 8,8
Rugosidad superficial ($\times 10^2$ nm)	4,2	4,1	4,0	4,1	4,2	4,2
Veloc. de abs. de disol. electr.	3,5	3,9	4,2	4,3	3,6	3,6
% de var. del espesor después de la compr. por calor	-9	-7	-6	-6	-10	-9
Perm. al aire después de la compr. por calor	500	480	460	480	500	480
Temp. de fusión $^{\circ}\text{C}$	177	179	176	175	176	177
% de encogimiento máx. *	14,2	14,9	12,3	14,9	14,3	14,4
% de relación de recuperación de la cap.	80	82	83	81	80	79
Temp. de apagado $^{\circ}\text{C}$	135	135	135	135	135	135
*Encogimiento máximo en estado fundido (% a aproximadamente 140°C)						

Tabla 2

PROPIEDADES	Ej comp 1	Ej comp 2	Ej comp 3	Ej comp 4	Ej comp 5	Ej comp 6	Ej comp 7	Ej comp 8
Espesor μm	17,8	18,2	18,3	18,4	18,2	18,0	18,1	18,2
Perm. al aire	420	440	360	280	230	250	270	490
% de porosidad	56,7	57,3	45,2	50,3	55,2	54,8	54,2	38,3
Resistencia a la perforación	2842	2646	3724	4214	2842	3136	3724	5292
Resistencia a la tracción MD//TD	72520 73500	68600 69580	78400 116620	117600 118580	73500 74480	75460 77420	98000 98980	179340 141120
Alargamiento a la tracción MD//TD	125 125	125 125	190 140	150 145	130 130	130 130	140 140	140 240
Encogimiento por calor MD//TD	5,3 8,2	3,3 5,9	8,0 5,0	7,1 10,1	6,2 8,9	6,5 8,7	6,3 9,4	6,0 5,5
Rugosidad superficial ($\times 10^2$ nm)	3,3	2,3	3,3	3,2	3,3	15	3,4	2,2
Veloc. de abs. de disol. electr.	4	1,1	2,9	2,3	4,8	4,6	3,4	1
% de var. del espesor después de la compr. por calor	-6	-15	-15	-8	-16	-8	-8	-20
Perm. al aire después de la compr. por calor	800	1210	1010	780	550	630	520	1020
Temp. de fusión $^{\circ}\text{C}$	179	175	173	179	162	169	177	148
% de encogimiento máx. *	11,1	8,8	4,8	15,8	4,3	5,2	35,1	32,0
% de relación de recuperación de la cap.	81	70	79	79	80	80	77	63
Temp. de apagado $^{\circ}\text{C}$	135	135	135	135	135	135	135	135
*Encogimiento máximo en Estado fundido (% at aproximadamente 140°C)								

- 5 **[0144]** Se observa de la Tabla 1 que la membrana microporosa de múltiples capas de la presente invención tiene propiedades bien equilibradas, que incluyen permeabilidad al aire, resistencia a la perforación con aguja, resistencia a la tracción, alargamiento a la tracción, temperatura de apagado y temperatura de fusión, además de excelente absorción de disolución electrolítica, con poca variación del espesor y permeabilidad al aire después de la
- 10 **[0145]** Por otra parte, los productos de membrana microporosa de los ejemplos comparativos presentan un peor equilibrio de propiedades. Esto es especialmente cierto con respecto al equilibrio del encogimiento por calor en TD medido a 105 °C (una medición convencional) y el encogimiento al calor en TD máximo en el estado fundido, un parámetro que se considera que es una mejor medida de la estabilidad dimensional de la membrana en o próxima a la temperatura de fusión.
- 15 **[0146]** Un modo de fallo de la batería implica el ablandamiento a alta temperatura de membranas usadas como película separadora de batería que conducen a una pérdida de la estabilidad dimensional especialmente próxima a los bordes (particularmente los bordes en TD) de la membrana. Si la anchura (TD) de la membrana debe disminuir a una temperatura por encima de la temperatura de apagado de la membrana (generalmente muy superior a 105 °C), la estrecha separación entre el ánodo, el cátodo y el separador puede conducir a un cortocircuito interno en la
- 20 batería. Esto es particularmente el caso en baterías prismáticas, en las que incluso un pequeño cambio en la anchura de la membrana puede producir contacto ánodo-cátodo en o próximo a las caras opuestas de la batería. Como la membrana no se ablanda generalmente suficientemente a 105 °C para presentar este efecto, el rendimiento de encogimiento por calor de la membrana a 105 °C no es siempre un indicador fidedigno de las posibilidades de este modo de fallo. A diferencia, el encogimiento por calor en TD máximo de la membrana en el estado fundido se
- 25 mide a una temperatura que está por encima de la temperatura de apagado de la membrana, y es así un mejor indicador de este tipo de cortocircuito interno. Como puede apreciarse de la Tabla 1 y la Tabla 2, el encogimiento por calor en TD máximo en el estado fundido no puede predecirse basándose en el rendimiento del encogimiento por calor de la membrana a 105 °C. Membranas que tienen encogimiento por calor en TD a 105 °C del 12% o menos pueden tener un encogimiento por calor en TD máximo en el estado fundido superior al 30%. Véanse, por ejemplo,
- 30 los Ejemplos comparativos 7 y 8. La invención se basa en parte en el descubrimiento de una clase de membranas, como se describe en el presente documento, que tienen un equilibrio mejorado de propiedades de encogimiento por calor.
- 35 **[0147]** Mientras que las formas ilustrativas desveladas en el presente documento se han descrito con particularidad, se entenderá que diversas otras modificaciones serán evidentes para y pueden hacerse fácilmente por aquellos expertos en la materia.
- [0148]** Cuando se enumeran límites inferiores numéricos y límites superiores numéricos en el presente documento, se contemplan intervalos de cualquier límite inferior a cualquier límite superior.

REIVINDICACIONES

1. Una membrana microporosa de múltiples capas que comprende polietileno y polipropileno y que tiene una resistencia a la perforación por aguja ≥ 3500 mN, una permeabilidad al aire después de la compresión por calor ≤ 700 segundos/cm³ y un encogimiento máximo en el estado fundido $\leq 20\%$, en la que la membrana comprende al menos una primera capa de membrana microporosa y al menos una segunda capa de membrana microporosa en contacto plano entre sí, y en la que la primera capa comprende (a) del 30 al 65% de un primer polietileno, teniendo el primer polietileno un $M_w < 1,0 \times 10^6$, (b) del 5 al 15% de un segundo polietileno, teniendo el segundo polietileno un $M_w \geq 1,0 \times 10^6$ (c) del 20 al 40% de un primer polipropileno, teniendo el primer polipropileno un $M_w \geq 0,8 \times 10^6$ y un $\Delta H_m \geq 80$ J/g, y (d) del 10 al 30% de un segundo polipropileno, teniendo el segundo polipropileno un $M_w < 0,8 \times 10^6$ y un $\Delta H_m \geq 80$ J/g, estando los porcentajes basados en el peso de la primera capa de membrana microporosa; y en la que la segunda capa comprende (a) del 60 al 90% de un primer polietileno, teniendo el primer polietileno de la segunda capa un $M_w < 1,0 \times 10^6$, y (a') del 10 al 40% de un segundo polietileno, teniendo el segundo polietileno un $M_w \geq 1,0 \times 10^6$, estando los porcentajes basados en el peso de la segunda capa de membrana microporosa.
2. La membrana microporosa de múltiples capas de la reivindicación 1, en la que la primera capa de membrana microporosa comprende (a) del 35 al 60% del primer polietileno, teniendo el primer polietileno un M_w en el intervalo de $4,5 \times 10^5$ a $6,5 \times 10^5$ y una MWD en el intervalo de 2 a 10, (b) del 5 al 12% del segundo polietileno, teniendo el segundo polietileno un M_w en el intervalo de $1,1 \times 10^6$ a 5×10^6 y una MWD en el intervalo de 2 a 10, (c) del 25 al 40% del primer polipropileno, teniendo el primer polipropileno un M_w en el intervalo de $0,9 \times 10^6$ a 2×10^6 , una MWD en el intervalo de 1,5 a 10 y un ΔH_m en el intervalo de $105 \leq \Delta H_m \leq 125$, y (d) del 10 al 25% del segundo polipropileno, teniendo el segundo polipropileno un M_w en el intervalo de 4×10^5 a $7,5 \times 10^5$, una MWD en el intervalo de 2 a 20 y un ΔH_m en el intervalo de $90 \leq \Delta H_m < 105$, los porcentajes basados en el peso de la primera capa de membrana microporosa; y la segunda capa de membrana microporosa comprende (a) del 70 al 85% del primer polietileno, teniendo el primer polietileno de la segunda capa un M_w en el intervalo de $4,5 \times 10^5$ a $6,5 \times 10^5$ y una MWD en el intervalo de 2 a 10, y (a') del 15 al 30% del segundo polietileno, teniendo el segundo polietileno de la segunda capa un M_w en el intervalo de $1,1 \times 10^6$ a 5×10^6 y una MWD en el intervalo de 2 a 10, los porcentajes basados en el peso de la segunda capa de membrana microporosa.
3. La membrana microporosa de múltiples capas de la reivindicación 1 o 2, en la que la membrana comprende además una tercera capa microporosa, estando la segunda capa microporosa localizada entre la primera y tercera capas microporosas, y comprendiendo la tercera capa (a) del 30 al 65% de un primer polietileno, teniendo el primer polietileno un $M_w < 1,0 \times 10^6$, (b) del 5 al 15% de un segundo polietileno, teniendo el segundo polietileno un $M_w \geq 1,0 \times 10^6$ (c) del 20 al 40% de un primer polipropileno, teniendo el primer polipropileno un $M_w \geq 0,8 \times 10^6$ y un $\Delta H_m \geq 80$ J/g, y (d) del 10 al 30% de un segundo polipropileno, teniendo el segundo polipropileno un $M_w < 0,8 \times 10^6$ y un $\Delta H_m \geq 80$ J/g, estando el porcentaje basado en el peso de la tercera capa de membrana microporosa.
4. La membrana microporosa de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que la membrana es una membrana de dos capas o de tres capas.
5. La membrana microporosa de múltiples capas de la reivindicación 4, en la que la primera capa de membrana microporosa y la segunda capa de membrana microporosa están en contacto plano entre sí en el siguiente orden: primera/segunda; primera/segunda/primer; primera/segunda/primer/segunda; o primera/segunda/primer/segunda/primer.
6. La membrana microporosa de múltiples capas de la reivindicación 5, en la que la segunda capa de membrana microporosa contiene una mayor cantidad del primer polietileno que la primera capa de membrana microporosa y la cantidad total del primer polietileno en la membrana microporosa de múltiples capas es al menos el 37,5% en peso basado en el peso de la membrana microporosa de múltiples capas.
7. Una batería que comprende al menos un ánodo, al menos un cátodo, un electrolito y un separador de batería localizado entre el ánodo y el cátodo, comprendiendo el separador de batería una membrana microporosa de múltiples capas de la reivindicación 1.
8. Un procedimiento para producir una membrana microporosa de múltiples capas, que comprende: (1 a) combinar una primera composición de poliolefina y al menos un diluyente para formar una primera mezcla, comprendiendo la primera composición de poliolefina (a) del 30 al 65% de una primera resina de polietileno que tiene un $M_w < 1,0 \times 10^6$, (b) del 5 al 15% de una segunda resina de polietileno que tiene un $M_w \geq 1,0 \times 10^6$, (c) del 20 al 40% de una primera resina de polipropileno que tiene un $M_w \geq 0,8 \times 10^6$ y un $\Delta H_m \geq 80$ J/g, y (d) del 10 al 30% de una segunda resina de polipropileno que tiene un $M_w < 0,8 \times 10^6$ y un $\Delta H_m \geq 80$ J/g, porcentajes basados en el peso de la primera composición de poliolefina, (1 b) combinar una segunda composición de poliolefina y al menos un diluyente para formar una segunda mezcla, comprendiendo la segunda composición de poliolefina (a) del 60 al 90% de una primera resina de polietileno que tiene un $M_w < 1,0 \times 10^6$, y (a') del 10 al 40% de una segunda resina de polietileno que tiene un $M_w \geq 1,0 \times 10^6$, porcentajes basados en el peso de la segunda composición de poliolefina, (2) extruir la primera y segunda mezclas a través de una boquilla o boquillas para producir un extruido dispuesto en capas que

tiene al menos una primera capa que comprende la primera mezcla y una segunda capa que comprende la segunda mezcla que está en contacto plano con la primera capa, (3) enfriar el extruido para formar un extruido enfriado, (4) estirar el extruido enfriado en al menos una dirección a una alta temperatura de estiramiento para formar una hoja estirada, (5) eliminar al menos una parte del diluyente de la hoja estirada para formar una membrana, (6) estirar la membrana en al menos una dirección para formar una membrana estirada, y (7) termofijar el producto de membrana estirado de la etapa (6) para formar la membrana microporosa de múltiples capas.

9. El procedimiento de la reivindicación 8 que comprende además una etapa de tratamiento de termofijación (4i) entre las etapas (4) y (5), en el que la hoja estirada se termofija a una temperatura de la temperatura de estiramiento ± 5 °C, una etapa de tratamiento con rodillo de calor (4ii) tras la etapa (4i) y antes de la etapa (5) en la que la hoja estirada se pone en contacto con un rodillo calentado a una temperatura de la temperatura de dispersión cristalina de la composición de poliolefina al punto de fusión $+10$ °C de la composición de poliolefina, y una etapa de tratamiento con disolvente caliente (4iii) tras la etapa (4ii) y antes de la etapa (5) en la que la hoja estirada se pone en contacto con un disolvente caliente.

10. El procedimiento de la reivindicación 8 o 9, en el que (a) el primer polietileno es uno o más de homopolímero de etileno o copolímero de etileno/ α -olefina que tiene un Mw en el intervalo de $4,5 \times 10^5$ a $6,5 \times 10^5$ y una MWD en el intervalo de 2 a 10, (b) el segundo polietileno es uno o más de homopolímero de etileno o copolímero de etileno/ α -olefina que tiene un Mw en el intervalo de $1,1 \times 10^6$ a 5×10^6 y una MWD en el intervalo de 2 a 10, (c) el primer polipropileno es uno o más de homopolímero de propileno o copolímero de propileno/ α -olefina que tiene un Mw en el intervalo de $0,9 \times 10^6$ a 2×10^6 , una MWD en el intervalo de 1,5 a 10 y un ΔH_m en el intervalo de $105 \leq \Delta H_m \leq 125$, y (d) el segundo polipropileno es uno o más de homopolímero de propileno o copolímero de propileno/ α -olefina que tiene un Mw en el intervalo de 4×10^5 a $7,5 \times 10^5$, una MWD en el intervalo de 2 a 20 y un ΔH_m en el intervalo de $90 \leq \Delta H_m < 105$.

25

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden 5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- 10 • JP7216118A [0004]
- EP 0668156 A1 [0004]
- WO 2008026780 A [0004]
- US 20070221568 A1 [0004]
- JP 10195215 A [0005]
- 15 • JP 10279718 A [0006]
- US 20080057389 A [0036]
- JP 6122142 A [0062]
- JP 6106599 A [0062]
- JP 3347854 B [0070]
- WO 200020493 A [0083]

Literatura diferente de patentes citadas en la descripción

- 20 • Macromolecules, 2001, vol. 34 (19), 6812-6820 [0031]