

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 738**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2006 E 06781131 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013 EP 1905586**

54 Título: **Membrana microporosa multicapa de poliolefina y separador de batería**

30 Prioridad:

15.07.2005 JP 2005207752

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

20.01.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIKUCHI, SHINTARO;
TAKITA, KOTARO y
KONO, KOICHI**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 438 738 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

Membrana microporosa multicapa de poliolefina y separador de batería.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una membrana microporosa multicapa de poliolefina y a un separador de batería, en particular a una membrana microporosa multicapa de poliolefina que presenta propiedades de apagado y propiedades de fusión bien equilibradas, así como una buena conformabilidad de película, y a un separador de batería.

Antecedentes de la invención

Las membranas microporosas de poliolefina son muy utilizadas en separadores para baterías de litio, etc., separadores de condensadores electrolíticos, prendas impermeables transpirables, diversos filtros, etc. Cuando dichas membranas microporosas de poliolefina se utilizan como separadores de batería, su rendimiento afecta en gran medida al rendimiento, la productividad y la seguridad de las baterías. En particular, es necesario que los separadores de baterías de iones de litio tengan unas propiedades mecánicas y una permeabilidad excelentes, así como una función de cierre de poros en el momento de generación anormal de calor a fin de detener la reacción de la batería [propiedad de apagado (SD)] y una función de mantenimiento de la forma de los separadores incluso a altas temperaturas, a fin de evitar la reacción directa entre los materiales del cátodo y los del ánodo (estabilidad dimensional), evitándose de este modo la generación de calor o la ignición, explosión, etc., de las baterías que se pueden producir por un cortocircuito de los circuitos externos, por sobrecarga, etc.

La patente japonesa 3235669 da a conocer un separador de batería que presenta una estabilidad dimensional y una propiedad SD excelentes, que comprende, por lo menos, una primera capa formada por un polímero seleccionado entre polietileno de baja densidad, un copolímero de etileno-buteno y un copolímero de etileno-hexeno, y por lo menos una segunda capa formada por un polímero seleccionado entre polietileno de alta densidad, polietileno de peso molecular ultraalto y polipropileno.

La patente japonesa 3589778 da a conocer una membrana laminada porosa de tres capas, que comprende una membrana porosa de polipropileno colocada entre membranas porosas formadas por una mezcla de polietileno y polipropileno, siendo la temperatura más elevada de la membrana igual o menor al punto de fusión del polietileno +20°C, cuando su temperatura se eleva a una velocidad de entre 10 y 50°C/segundo por la generación de calor de la resistencia de una solución electrolítica impregnada dentro de la membrana, provocada por la aplicación de voltaje de CA a los electrodos dispuestos en ambas superficies de la membrana impregnada de solución electrolítica, en la que la resistencia de la membrana porosa aumenta hasta el punto de interrumpir la corriente inmediatamente cuando se funde el polietileno.

El documento WO 2004/089627 propone una membrana microporosa de poliolefina con una permeabilidad, una resistencia a la temperatura elevada, una retención a alta temperatura y una seguridad excelentes, así como una baja temperatura de SD y una elevada temperatura de cortocircuito, en la que la membrana comprende polietileno y polipropileno como componentes indispensables y está constituida por dos o más películas de laminado, en la que el contenido de polipropileno, por lo menos, en una capa de superficie es de más del 50% en masa y del 95% o menos en masa, y en la que el contenido de polietileno en toda la membrana está comprendido entre el 50% en masa y el 95% en masa.

Sin embargo, la membrana microporosa que contiene polipropileno, por lo menos, en una capa de superficie, presenta una conformabilidad de película y una uniformidad de grosor deficientes. Específicamente, cuando se practica una hendidura en la membrana microporosa, se desprende una gran cantidad de polvo de polipropileno, lo que da lugar a defectos tales como picaduras y puntos en la membrana microporosa. La utilización de membranas microporosas con una mala uniformidad de grosor como separadores de baterías puede provocar con cierta probabilidad problemas de seguridad, tales como cortocircuitos y una baja resistencia a la compresión, y un bajo rendimiento que da lugar a una escasa productividad de las baterías. Las membranas microporosas que contienen polipropileno en las capas de superficie también adolecen de temperaturas de SD elevadas y velocidades de SD bajas.

El documento JP 2002-194132 A propone una membrana microporosa de poliolefina que contiene polietileno y polipropileno, y que presenta excelentes propiedades de planitud y compresión, en la que la membrana microporosa de poliolefina comprende polipropileno con un MFR de 2,0 o menor, y polipropileno con una relación (peso molecular promedio en masa/peso molecular promedio en peso) comprendida entre 8 y 100, y en la que el contenido de polipropileno es del 20% en masa o menor.

El documento JP 2004-196870 A propone una membrana microporosa de poliolefina que presenta una uniformidad de grosor, unas propiedades mecánicas, una permeabilidad, una estabilidad dimensional y unas propiedades de apagado y de fusión bien equilibradas, en la que la membrana microporosa de poliolefina comprende polietileno y

polipropileno con un peso molecular promedio en masa de 5×10^5 o mayor y un calor de fusión de 90 J/g o mayor, medido por calorimetría diferencial de barrido, y en la que el contenido de polipropileno es del 20% en masa o menor. El documento JP 2004-196871 A propone una membrana microporosa de poliolefina que comprende polietileno y polipropileno con un peso molecular promedio en masa de 5×10^5 o mayor y un punto de fusión de 163°C o mayor, medido por calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de aumento de temperatura de entre 3 y 20°C/min, en la que el contenido de polipropileno es del 20% en masa o menor. Sin embargo, las membranas microporosas de poliolefina de estas referencias no presentan una propiedad de SD suficiente.

El documento JP 2002-321323 A propone una membrana microporosa de poliolefina con una seguridad y una resistencia excelentes, en la que la membrana microporosa de poliolefina tiene una estructura integralmente laminada de tres capas A/B/A o B/A/B, en la que A representa una membrana microporosa que comprende polietileno y polipropileno como componentes indispensables y B representa una membrana microporosa de polietileno. Sin embargo, todos los ejemplos de esta referencia se refieren a membranas microporosas que presentan una estructura de tres capas de tipo A/B/A, y no muestran la estructura de tres capas de tipo B/A/B. Además, dado que el polipropileno de la membrana microporosa A no tiene propiedades optimizadas, esta membrana microporosa de poliolefina no tiene por qué presentar necesariamente una propiedad de SD satisfactoria.

El documento JP 2004-196870 A da a conocer una membrana de poliolefina de poros finos que comprende poliolefina y polipropileno con un peso molecular promedio en peso $\geq 5 \times 10^5$ y un calor de fusión ≥ 90 J/g medido con un calorímetro diferencial de barrido. Los documentos US 5 856 039 A, JP 10 279718 A y US 2002/136945 A1 dan a conocer separadores de baterías compuestos por películas microporosas laminadas que contienen polietileno y polipropileno.

Objetivo de la invención

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer una membrana microporosa multicapa de poliolefina con propiedades de apagado y de fusión bien equilibradas, así como una buena conformabilidad de película, y un separador de batería.

Descripción de la invención

A raíz de una intensa investigación para alcanzar el objetivo anterior, se ha descubierto que, cuando una membrana microporosa multicapa de poliolefina que presenta, por lo menos, tres capas está constituida por dos capas de superficie formadas únicamente por una resina de polietileno, y una capa interior formada por una resina de polietileno y propileno en proporciones controladas, presentando el polipropileno un calor de fusión (ΔH_m) de 90 J/g o más, medido por calorimetría diferencial de barrido, la membrana microporosa multicapa de poliolefina muestra una temperatura de apagado baja, una velocidad de apagado alta y una temperatura de fusión elevada, así como una excelente conformabilidad de película. La presente invención se ha completado sobre la base de dicho descubrimiento. La misma se define en las reivindicaciones independientes.

Así, la membrana microporosa multicapa de poliolefina según la presente invención tiene por lo menos tres capas, que comprenden unas primeras capas microporosas formadas por una resina de polietileno para la constitución, por lo menos, de las dos capas de superficie, y por lo menos una segunda capa microporosa que comprende una resina de polietileno y polipropileno dispuesta entre dichas capas de superficie, siendo el calor de fusión (ΔH_m) del polipropileno, medido por calorimetría diferencial de barrido, de 90 J/g o mayor, y siendo el contenido de polipropileno en la segunda capa microporosa del 50% en masa o menor, con respecto al 100% en masa del total de la resina de polietileno y el polipropileno.

El calor de fusión del polipropileno es preferentemente de 95 J/g o mayor. El contenido de polipropileno en la segunda capa microporosa está comprendido preferentemente entre el 3% y el 45% en masa, más preferentemente entre el 15% y el 45% en masa, con respecto al 100% en masa del total de la resina de polietileno y el polipropileno.

La relación de masa sólida de la primera capa microporosa con respecto a la segunda capa microporosa está comprendida preferentemente entre 90/10 y 10/90, más preferentemente entre 80/20 y 40/60.

Para obtener una membrana microporosa multicapa de poliolefina con excelentes propiedades, la resina de polietileno de la primera y la segunda capas microporosas cumplen preferentemente las siguientes condiciones.

- (1) La resina anterior de polietileno es (a) polietileno de peso molecular ultraalto, (b) una composición del polietileno de peso molecular ultraalto y polietileno distinto del polietileno de peso molecular ultraalto (composición de polietileno), o (c) una composición que comprende cualquiera de los componentes (a) y (b), y una poliolefina que no sea polietileno ni polipropileno, más preferentemente (b) la composición de polietileno.
- (2) La composición de polietileno descrita en el punto anterior (1) comprende preferentemente polietileno de peso molecular ultraalto con un peso molecular promedio en masa de 5×10^5 o mayor, y polietileno con un

peso molecular promedio en masa de 1×10^4 o mayor, y menor de 5×10^5 .

- 5 (3) El polietileno de peso molecular ultraalto de la composición de polietileno descrita en el punto anterior (2) presenta preferentemente un peso molecular promedio en masa comprendido entre 1×10^6 y 15×10^6 , particularmente entre 1×10^6 y 5×10^6 .
- 10 (4) El polietileno de peso molecular ultraalto de la composición de polietileno descrita en el punto anterior (1) es preferentemente un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno- α -olefina que contiene una pequeña cantidad de una α -olefina que no es etileno.
- 15 (5) El polietileno con un peso molecular promedio en masa de 1×10^4 o mayor, y menor de 5×10^5 , que está presente en la composición de polietileno descrita en el punto anterior (2), es preferentemente, como mínimo, uno seleccionado dentro del grupo que comprende polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno ramificado de baja densidad y polietileno lineal de baja densidad.
- 20 (6) El polietileno con un peso molecular promedio en masa de 1×10^4 o mayor, y menor de 5×10^5 , que está presente en la composición de polietileno descrita en el punto anterior (5), es preferentemente polietileno de alta densidad.
- (7) La resina de polietileno anterior tiene preferentemente un peso molecular promedio en masa comprendido entre 1×10^4 y 1×10^7 , y una relación Mw/Mn comprendida entre 5 y 300 en cualquier caso.

25 Para obtener una membrana microporosa multicapa de poliolefina con excelentes propiedades, el polipropileno de la segunda capa microporosa cumple preferentemente las condiciones siguientes.

- 30 (1) El peso molecular promedio en masa del polipropileno anterior está comprendido, preferentemente, entre 1×10^4 y 4×10^6 , más preferentemente entre 1×10^5 y 9×10^5 , particularmente entre 5×10^5 y 9×10^5 .
- (2) Preferentemente, el polipropileno anterior tiene una relación Mw/Mn comprendida entre 1,01 y 100.
- (3) Preferentemente, el punto de fusión del polipropileno anterior está comprendido entre 155°C y 175°C, más preferentemente entre 163°C y 175°C.

35 La membrana microporosa multicapa de poliolefina según la presente invención, que presenta las características anteriores, tiene preferentemente una porosidad comprendida entre el 25% y el 80%, una permeabilidad al aire comprendida entre 20 y 400 segundos/100 cm³ (convertidos al valor para un grosor de 20 μ m), una resistencia a la perforación con aguja de 3000 mN/20 μ m o mayor, una resistencia a la rotura por tracción de 100000 kPa o mayor, un alargamiento a la rotura por tracción del 100% o mayor, una tasa de encogimiento por calor del 10% o menor (tras exponerse a 105°C durante 8 horas), una temperatura de apagado de 140°C o menor, una velocidad de apagado de 10 segundos o menor (135°C) y una temperatura de fusión de 160°C o mayor.

El separador de batería según la presente invención está formado por la membrana microporosa multicapa de poliolefina anterior.

45 **Breve descripción del dibujo**

La figura 1 es un gráfico que muestra una curva de CDB típica.

50 **Descripción de las formas de realización preferidas**

[1] Membrana microporosa multicapa de poliolefina

55 La membrana microporosa multicapa de poliolefina según la presente invención (que en adelante se puede denominar simplemente "membrana microporosa multicapa") presenta por lo menos tres capas, comprendiendo unas primeras capas microporosas compuestas por una resina de polietileno para la constitución, por lo menos, de dos capas de superficie, y por lo menos una segunda capa microporosa que comprende una resina de polietileno y polipropileno dispuesta entre las dos capas de superficie.

(A) Primera capa microporosa

60 (1) Resina de polietileno

65 La resina de polietileno que forma la primera capa microporosa es, preferentemente, una composición del polietileno de peso molecular ultraalto y polietileno distinto del polietileno de peso molecular ultraalto (composición de polietileno). El polietileno de peso molecular ultraalto tiene un peso molecular promedio en masa (Mw) de 5×10^5 o mayor. El polietileno de peso molecular ultraalto puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno-

5 α -olefina que contiene una pequeña cantidad de otras α -olefinas. Las α -olefinas distintas de etileno son preferentemente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo y estireno. El Mw del polietileno de peso molecular ultraalto está comprendido preferentemente entre 1×10^6 y 15×10^6 , más preferentemente entre 1×10^6 y 5×10^6 . El polietileno de peso molecular ultraalto puede ser un único sustrato o puede ser una mezcla de dos o más tipos de polietileno de peso molecular ultraalto. La mezcla puede estar compuesta por dos o más tipos de polietileno de peso molecular ultraalto con diferentes Mw.

10 El polietileno que no es el polietileno de peso molecular ultraalto tiene un Mw de 1×10^4 o mayor, y menor de 5×10^5 , siendo preferentemente, por lo menos, uno seleccionado dentro del grupo que comprende polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno ramificado de baja densidad y polietileno lineal de baja densidad, más preferentemente polietileno de alta densidad. El polietileno que tiene un Mw de 1×10^4 o mayor, y menor de 5×10^5 , no sólo puede ser un homopolímero de etileno, sino que puede ser un copolímero que contiene una pequeña cantidad de otras α -olefinas, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, etc. Preferentemente, dichos copolímeros se preparan utilizando catalizadores de sitio único. El otro polietileno que no es el polietileno de peso molecular ultraalto no sólo puede ser un único sustrato, sino que puede ser una mezcla de dos o más tipos de polietileno distintos del polietileno de peso molecular ultraalto, aunque esto no resulta crítico. Dicha mezcla puede estar compuesta por dos o más tipos de polietileno de alta densidad con diferentes Mw, tipos similares de polietileno de densidad media, tipos similares de polietileno de baja densidad, etc.

20 El contenido del polietileno de peso molecular ultraalto en la composición de polietileno es preferentemente del 1% o más en masa, más preferentemente de entre el 10% y el 80% en masa, con respecto al 100% en masa de la composición total de polietileno.

25 La resina de polietileno puede ser la composición de polietileno anterior, pero, si es necesario, se puede utilizar sólo el polietileno de peso molecular ultraalto anterior o el polietileno que no es el polietileno de peso molecular ultraalto anterior.

30 Si es necesario, la resina de polietileno puede contener poliolefinas que no sean polietileno ni polipropileno (en adelante denominadas "otras poliolefinas", a menos que se indique lo contrario). La otra poliolefina puede ser, por lo menos, una seleccionada dentro del grupo que comprende 1-polibuteno, 1-polipenteno, 1-polihexeno, 1-polioceteno y un copolímero de etileno- α -olefina, en cada caso con un Mw comprendido entre 1×10^4 y 4×10^6 , y cera de polietileno con un Mw comprendido entre 1×10^3 y 1×10^4 . El 1-polibuteno, 1-polipenteno, 1-polihexeno y 1-polioceteno pueden ser homopolímeros o copolímeros que contienen otras α -olefinas. El contenido de la otra poliolefina es preferentemente del 20% en masa o menor, más preferentemente del 10% en masa o menor, con respecto al 100% en masa de la resina total de polietileno.

40 Aunque no resulta particularmente crítico en ningún caso, el Mw de la resina de polietileno está comprendido preferentemente entre 1×10^4 y 1×10^7 , más preferentemente entre 5×10^4 y 15×10^6 , particularmente entre 1×10^5 y 5×10^6 . Si el Mw de la resina de polietileno es de 15×10^6 o menor, puede resultar fácil llevar a cabo una extrusión en estado fundido.

45 Si la resina de polietileno es la composición de polietileno anterior, el polietileno de peso molecular ultraalto, o un polietileno que no es el polietileno de peso molecular ultraalto, la relación Mw/Mn de la resina de polietileno está comprendida preferentemente entre 5 y 300, más preferentemente entre 10 y 100, aunque esto no resulta crítico. Cuando la relación Mw/Mn es menor de 5, existen demasiados componentes de peso molecular alto, lo que dificulta la extrusión en estado fundido. Cuando la relación Mw/Mn es mayor de 300, existen demasiados componentes de peso molecular bajo, lo que da lugar a una membrana microporosa multicapa con una resistencia disminuida. La relación Mw/Mn es una medida de la distribución de pesos moleculares. Cuanto mayor es este valor, más amplia es la distribución de pesos moleculares. La relación Mw/Mn del polietileno (homopolímero y copolímero de etileno- α -olefina) se puede controlar adecuadamente mediante una polimerización de múltiples etapas. El método de polimerización de múltiples etapas es preferentemente un método de polimerización en dos etapas que comprende la formación de un componente polimérico de peso molecular alto en la primera etapa y la formación de un componente polimérico de peso molecular bajo en la segunda etapa. En el caso de la composición de polietileno, cuanto mayor sea la relación Mw/Mn, mayor es la diferencia de Mw entre el polietileno de peso molecular ultraalto y el otro polietileno, y viceversa. La relación Mw/Mn de la composición de polietileno se puede controlar adecuadamente a través del peso molecular y el porcentaje de cada componente.

(2) Composición de las dos capas de superficie

60 Las primeras capas microporosas que forman las dos capas de superficie pueden tener una composición idéntica o diferente, aunque es preferible que sea la misma.

(3) Número de capas

65 Sólo se necesita disponer las primeras capas microporosas en las dos superficies, pero si es necesario se pueden utilizar tres o más primeras capas microporosas. Por ejemplo, la primera capa microporosa que presenta una

composición diferente de la de las dos capas de superficie puede estar dispuesta entre las capas de superficie junto con la segunda capa microporosa.

(4) Función de la primera capa microporosa

5 Con las dos capas de superficie constituidas por la primera capa microporosa, la membrana microporosa multicapa de poliolefina presenta una temperatura de SD baja y una velocidad de SD alta.

(B) Segunda capa microporosa

10 (1) Composición de poliolefina

La composición de poliolefina que forma la segunda capa microporosa comprende, como componentes indispensables, la resina de polietileno y polipropileno con un calor de fusión de 90 J/g o mayor, medido por calorimetría diferencial de barrido.

(a) Resina de polietileno

20 La resina de polietileno de la segunda capa microporosa puede ser idéntica a la anterior. La composición de la resina de polietileno de la segunda capa microporosa puede ser idéntica o distinta de la de la resina de polietileno de la primera capa microporosa, y se puede seleccionar adecuadamente en función de las propiedades deseadas.

(b) Polipropileno

25 El polipropileno debe tener un calor de fusión ΔH_m de 90 J/g o mayor, medido por calorimetría diferencial de barrido (CDB) según la norma JIS K7122. La velocidad de aumento de la temperatura en el momento de la medición del calor de fusión está comprendida preferentemente entre 3 y 20°C/minuto, o es habitualmente de 10°C/minuto. Cuando el calor de fusión ΔH_m del polipropileno es menor de 90 J/g, la membrana microporosa multicapa tiene malas propiedades de fusión y de resistencia a la perforación con aguja. Además, el polipropileno puede tener una dispersabilidad baja cuando con el mismo se forma una lámina, lo que da lugar a una gran microrrugosidad en la superficie de la segunda capa microporosa, de modo que la membrana microporosa multicapa tiene una gran desviación del grosor. El calor de fusión (ΔH_m) es más preferentemente de 95 J/g o mayor.

35 Mientras se cumpla el requisito anterior referido al calor de fusión, el tipo de polipropileno puede ser un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno y otra α -olefina y/o diolefina, o una mezcla de los mismos, aunque esto no resulta crítico y el tipo de polipropileno es preferentemente un homopolímero. El copolímero puede ser un copolímero aleatorio o un copolímero de bloques. Preferentemente, la α -olefina tiene 8 átomos de carbono o menos. Entre las α -olefinas que presentan 8 átomos de carbono o menos se incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, estireno, etc. Preferentemente, la diolefina tiene entre 4 y 14 átomos de carbono. Entre las diolefinas que presentan entre 4 y 14 átomos de carbono se incluyen, por ejemplo, butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, etc. Preferentemente, el contenido de la otra α -olefina o diolefina es menor del 10% en moles con respecto al 100% en moles del copolímero de propileno.

45 El Mw del polipropileno está comprendido preferentemente entre 1×10^4 y 4×10^6 , más preferentemente entre 1×10^5 y 9×10^5 , particularmente entre 5×10^5 y 9×10^5 . La utilización de polipropileno con un Mw menor de 1×10^4 da lugar a propiedades de fusión bajas. Por otro lado, la utilización de polipropileno con un Mw mayor de 4×10^6 da lugar a un mezclado dificultoso con la resina de polietileno. La distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) del polipropileno está comprendida preferentemente entre 1,01 y 100, más preferentemente entre 1,1 y 50. El punto de fusión del polipropileno está comprendido entre 155°C y 175°C, más preferentemente entre 163°C y 175°C. El punto de fusión se puede medir según la norma JIS K7121.

55 Para mejorar la conformabilidad de película, se puede utilizar polipropileno en polvo. Preferentemente, el polipropileno en polvo tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre 100 y 2000 μm , y una distribución de tamaños de partícula comprendida entre 50 y 3000. El tamaño medio de partícula y la distribución de tamaños de partícula se pueden medir según la norma JIS K0069.

(c) Otros polímeros resistentes al calor

60 Si es necesario, la composición de poliolefina puede contener polímeros resistentes al calor que no sean polipropileno. Los polímeros resistentes al calor que no son polipropileno (en adelante denominados sencillamente "polímero resistente al calor", a menos que se mencione lo contrario) son preferentemente polímeros cristalinos (incluidas resinas parcialmente cristalinas) con un punto de fusión de 150°C o mayor y/o polímeros amorfos con una Tg de 150°C o mayor. La Tg se puede medir según la norma JIS K7121.

65 Entre los ejemplos específicos del polímero resistente al calor se incluyen poliésteres, polimetilpenteno [PMP o TPX (polímero transparente X), punto de fusión: 230°C a 245°C], poliamidas (PA, punto de fusión: 215°C a 265°C),

- 5 sulfuros de poliarileno (PAS), fluororresinas, poliestireno (PS, punto de fusión: 230°C), alcohol polivinílico (PVA, punto de fusión: 220°C a 240°C), poliimidias (PI, Tg: 280°C o mayor), poliamidaimidas (PAI, Tg: 280°C), polietersulfona (PES, Tg: 223°C), polieteretercetona (PEEK, punto de fusión: 334°C), policarbonatos (PC, punto de fusión: 220°C a 240°C), acetato de celulosa (punto de fusión: 220°C), triacetato de celulosa (punto de fusión: 300°C), polisulfona (Tg: 190°C), polieterimidias (punto de fusión: 216°C), etc. El polímero resistente al calor no sólo puede ser un único componente de resina, sino que puede estar compuesto por una serie de componentes de resina. Habitualmente, el Mw de la resina resistente al calor está comprendido entre 1×10^3 y 1×10^6 , preferentemente entre 1×10^4 y 7×10^5 , aunque varía en función del tipo de resina.
- 10 Entre los poliésteres se incluyen tereftalato de polibutileno (PBT, punto de fusión: aproximadamente entre 160°C y 230°C), tereftalato de polietileno (PET, punto de fusión: aproximadamente entre 250°C y 270°C), naftalato de polietileno (PEN, punto de fusión: 272°C), naftalato de polibutileno (PBN, punto de fusión: 245°C), etc., siendo el PBT el más preferente. El PBT tiene preferentemente un Mw comprendido entre 2×10^4 y 3×10^5 .
- 15 El PMP es preferentemente un homopolímero de 4-metil-1-penteno. El PMP tiene preferentemente un Mw comprendido entre 3×10^5 y 7×10^5 . La PA es preferentemente, por lo menos, una PA seleccionada del grupo que comprende poliamida 6 (nylon 6), poliamida 66 (nylon 6,6), poliamida 12 (nylon 12) y poliamida amorfa. El PAS es preferentemente sulfuro de polifenileno (PPS, punto de fusión: 285°C).
- 20 Entre las fluororresinas se incluyen fluoruro de polivinilideno (PVDF, punto de fusión: 171°C), politetrafluoroetileno (PTFE, punto de fusión: 327°C), un copolímero de tetrafluoroetileno-éter de perfluoroalquilvinilo (PFA, punto de fusión: 310°C), un copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-perfluoro(éter propilvinílico) (EPE, punto de fusión: 295°C), un copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (FEP, punto de fusión: 275°C), un copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE, punto de fusión: 270°C), etc. Entre éstos, resulta preferente el PVDF.
- 25 (d) Formulación
- El contenido de polipropileno es del 50% en masa o menor, con respecto al 100% en masa del total de la resina de polietileno y el polipropileno. El contenido de polipropileno de más del 50% en masa provoca una temperatura de SD elevada, una velocidad de SD reducida y una conformabilidad de película reducida. En concreto, proporciona una temperatura de SD mayor de 140°C y se desprende una mayor cantidad de polvo de polipropileno cuando se practica una hendidura en la membrana microporosa multicapa. Es probable que una gran cantidad de polvo de polipropileno desprendido provoque defectos como picaduras, puntos, etc., en los productos de membrana microporosa multicapa. Dicho contenido está comprendido preferentemente entre el 3% y el 45% en masa, más preferentemente entre el 15% y el 45% en masa. Cuando dicho contenido es menor del 3% en masa, las propiedades de fusión disminuyen. Preferentemente, el contenido de polímero resistente al calor es del 20% en masa o menor con respecto al 100% en masa del total de la resina de polietileno, el polipropileno y el polímero resistente al calor.
- 30 (2) Número de capas
- Habitualmente, una segunda capa microporosa resulta suficiente, aunque, si es necesario, se puede utilizar más de una. Por ejemplo, se pueden disponer varias segundas capas microporosas con composiciones diferentes.
- 35 (3) Función de la segunda capa microporosa
- Por lo menos una segunda capa microporosa situada entre las dos capas de superficie proporciona una membrana microporosa multicapa de poliolefina con buenas propiedades de fusión.
- 40 (C) Ejemplos de estructuras de capas y proporción entre la primera y la segunda capas microporosas
- Aunque no resulta crítico, la membrana microporosa multicapa de poliolefina presenta preferentemente una estructura de tres capas constituida por la primera capa microporosa, la segunda capa microporosa y la primera capa microporosa. Aunque no resulta crítico, la relación de masa sólida de la primera capa microporosa con respecto a la segunda capa microporosa está comprendida preferentemente entre 90/10 y 10/90, más preferentemente entre 80/20 y 40/60.
- 45 [2] Método de producción de la membrana microporosa multicapa de poliolefina
- 60 (A) Primer método de producción
- Un primer método de producción de la membrana microporosa multicapa de poliolefina según la presente invención comprende una etapa (1) de mezclado en estado fundido de la resina de polietileno anterior y un disolvente formador de membrana a fin de preparar una primera mezcla fundida (primera solución de poliolefina), y de mezclado en estado fundido de la composición de poliolefina anterior y un disolvente formador de membrana a fin de preparar una segunda mezcla fundida (segunda solución de poliolefina), una etapa (2) de extrusión de la primera y la segunda

soluciones de poliolefina en matrices separadas y de enfriamiento de cada extruido a fin de formar una lámina de tipo gel, una etapa (3) de estiramiento de cada lámina de tipo gel, una etapa (4) de eliminación del disolvente formador de membrana, una etapa (5) de secado de la membrana resultante y una etapa (6) de laminación de la primera y la segunda membranas microporosas de poliolefina resultantes. Si es necesario, tras la etapa (6) se pueden llevar a cabo una etapa (7) de estiramiento de una membrana microporosa multicapa, una etapa de tratamiento térmico (8), una etapa de reticulación (9) con radiaciones ionizantes, una etapa de hidrofiliación (10), etc.

(1) Preparación de la solución de poliolefina

(a) Preparación de la primera solución de poliolefina

La resina de polietileno y un disolvente formador de membrana adecuado se mezclan en estado fundido a fin de preparar una primera solución de poliolefina. Si es necesario, dicha primera solución de poliolefina puede contener diversos aditivos, tales como antioxidantes, absorbentes de ultravioleta, antibloqueantes, pigmentos, colorantes, sustancias de relleno inorgánicas, etc., en cantidades que no menoscaben los efectos de la presente invención. Por ejemplo, se puede añadir polvo fino de silicato como agente formador de poros.

El disolvente formador de membrana puede ser líquido o sólido. Los disolventes líquidos pueden ser hidrocarburos alifáticos o cíclicos, tales como nonano, decano, decalina, p-xileno, undecano, dodecano, parafina líquida, etc.; y destilados de aceite mineral con un punto de ebullición correspondiente al de los hidrocarburos anteriores. Para obtener una lámina de tipo gel con un contenido estable de disolvente, resultan preferidos los disolventes líquidos no volátiles, tales como parafinas líquidas. Preferentemente, el disolvente sólido tiene un punto de fusión de 80°C o menor. Dichos disolventes sólidos son cera de parafina, alcohol cerílico, alcohol estearílico, ftalato de dicitclohexilo, etc. El disolvente líquido y el disolvente sólido se pueden utilizar combinados.

La viscosidad del disolvente líquido está comprendida preferentemente entre 30 y 500 cSt, más preferentemente entre 30 y 200 cSt, a una temperatura de 25°C. Cuando esta viscosidad es menor de 30 cSt, la solución de polietileno se extruye de forma desigual a través de una matriz, lo que da lugar a un mezclado dificultoso. Una viscosidad mayor de 500 cSt dificulta la eliminación del disolvente.

Aunque no resulta particularmente crítico, el mezclado uniforme en estado fundido de la primera solución de poliolefina se lleva a cabo preferentemente en un extrusor de doble husillo. El mezclado en estado fundido en una extrusora de doble husillo es adecuado para la preparación de una solución de poliolefina de concentración alta. Cuando la resina de polietileno es una composición de polietileno, la temperatura de mezclado en estado fundido está comprendida preferentemente entre el punto de fusión de la composición de polietileno +10°C y dicho punto de fusión +100°C. Específicamente, la temperatura de mezclado en estado de fusión está comprendida preferentemente entre 140°C y 250°C, más preferentemente entre 170°C y 240°C. El disolvente formador de membrana se puede añadir antes del mezclado o cargarse en la extrusora de doble husillo en una posición intermedia durante el mezclado, aunque resulta preferida esta última posibilidad. En el mezclado en estado fundido, se añade preferentemente un antioxidante a fin de prevenir la oxidación de la resina de polietileno.

El contenido de la resina de polietileno en la primera solución de poliolefina está comprendido preferentemente entre el 10% y el 50% en masa, más preferentemente entre el 20% y el 45% en masa, con respecto al 100% en masa del total de la resina de polietileno y el disolvente formador de membrana. Un contenido menor del 10% en masa de la resina de polietileno provoca un gran hinchamiento y falta de grosor a la salida de la matriz durante la extrusión de la primera solución de poliolefina, lo que provoca una disminución de la conformabilidad y la autosoportabilidad del moldeado extruido (moldeado de tipo gel). Un contenido mayor del 50% en masa de resina de polietileno deteriora la conformabilidad del moldeado de tipo gel.

(b) Preparación de la segunda solución de poliolefina

La segunda solución de poliolefina se prepara mediante mezclado en estado fundido de la composición de poliolefina con el disolvente formador de membrana anterior. La segunda solución de poliolefina se puede preparar del mismo modo que la primera solución de poliolefina, excepto porque si la composición de poliolefina está compuesta por la resina de polietileno y el polipropileno, la temperatura de mezclado en estado fundido está comprendida preferentemente entre el punto de fusión del polipropileno y el punto de fusión +70°C, y porque si la composición de poliolefina está compuesta por la resina de polietileno, el polipropileno y el polímero resistente al calor, la temperatura de mezclado en estado fundido es preferentemente igual o mayor que el punto de fusión del polímero cristalino resistente al calor, o la Tg del polímero amorfo resistente al calor, pudiéndose seleccionar en función del tipo de polímero resistente al calor.

(2) Formación de una lámina de tipo gel

Cada una de entre la primera y la segunda soluciones de poliolefina mezcladas en estado fundido se extruye a través de la matriz de la extrusora directamente o a través de una matriz de otra extrusora, o se enfría una vez en

5 forma de gránulos y se vuelve a extruir a través de una matriz de una extrusora. Aunque habitualmente se utiliza una matriz formadora de lámina con un orificio rectangular, también se pueden utilizar una matriz de doble cilindro, una matriz de inflado, etc. Habitualmente, la matriz formadora de lámina presenta una abertura de matriz comprendida entre 0,1 y 5 mm, y se calienta a una temperatura comprendida entre 140°C y 250°C durante la extrusión. La velocidad de extrusión de la solución calentada está comprendida preferentemente entre 0,2 y 15 m/minuto.

10 El moldeado de tipo gel de cada solución de poliolefina extruida a través de la matriz se enfría para obtener una primera y una segunda láminas de tipo gel. Dicho enfriamiento se lleva a cabo preferentemente a una velocidad de 50°C/minuto o mayor hasta que el moldeado de tipo gel anterior tiene, por lo menos, una temperatura correspondiente a la temperatura de gelificación. El enfriamiento se lleva a cabo preferentemente a 25°C o menos. La separación de microfases de una fase polimérica (una fase de resina de polietileno en la primera lámina de tipo gel y una fase de composición de poliolefina en la segunda lámina de tipo gel) queda fijada, de este modo, por el disolvente formador de membrana. En general, una velocidad de enfriamiento baja proporciona una lámina de tipo gel con una estructura gruesa de orden superior, y grandes unidades de pseudocelda que constituyen la estructura de orden superior, mientras que una velocidad de enfriamiento elevada proporciona unidades de celda densas. Una velocidad de enfriamiento menor de 50°C/minuto aumenta la cristalización del polietileno, por lo que es difícil que se forme una lámina de tipo gel extensible. El enfriamiento se puede llevar a cabo por un método de contacto directo con aire de refrigeración, agua de refrigeración u otros medios refrigerantes, un método de contacto con rodillos refrigerados por un medio refrigerante, etc.

20 (3) Estiramiento de la lámina de tipo gel

25 La primera y la segunda láminas de tipo gel resultantes se estiran, por lo menos, en una dirección. Dado que cada lámina de tipo gel contiene un disolvente formador de membrana, se puede estirar uniformemente. Tras el calentamiento, cada lámina de tipo gel se estira hasta alcanzar un aumento predeterminado por un método de rama tensora, un método de rodillo, un método de hinchado, un método de laminado o una combinación de los mismos. Aunque el estiramiento puede ser monoaxial o biaxial, resulta preferido el estirado biaxial. Dicho estiramiento biaxial puede ser un estiramiento biaxial simultáneo, un estiramiento secuencial o un estiramiento multietapa (por ejemplo, una combinación de estiramiento biaxial simultáneo y estiramiento secuencial), aunque resulta preferido el estiramiento biaxial simultáneo.

35 El aumento por estiramiento corresponde preferentemente a un factor de 2 o mayor, más preferentemente a un factor comprendido entre 3 y 30 en caso de estiramiento monoaxial. En caso de estiramiento biaxial, el aumento por estiramiento corresponde, por lo menos, a un factor de 3 en ambas direcciones, con un aumento de superficie correspondiente preferentemente a un factor de 9 veces o mayor, más preferentemente a un factor de 25 o mayor. Un aumento de la superficie en un factor menor que 9 da lugar a un estiramiento insuficiente, lo que no proporciona una membrana microporosa de módulo de estiramiento elevado y resistencia alta. Si el aumento de superficie se produce en un factor mayor de 400, aparecen restricciones en los aparatos de estiramiento, las operaciones de estiramiento, etc. En caso de estiramiento biaxial, el límite superior del aumento por estiramiento corresponde preferentemente a un factor de 10 en ambas direcciones, es decir, a un factor de 100 en cuanto a aumento de superficie.

45 Si cada resina de polietileno de la primera y la segunda láminas de tipo gel es la composición de polietileno, la temperatura de estiramiento es preferentemente el punto de fusión de la composición de polietileno +10°C o menor, y más preferentemente se encuentra dentro de un intervalo comprendido entre la temperatura de dispersión cristalina o mayor y una temperatura menor que el punto de fusión. Si dicha temperatura de estiramiento es mayor que el punto de fusión +10°C, las cadenas moleculares estiradas tienen mala orientación. Si la temperatura de estiramiento es menor que la temperatura de dispersión cristalina, la resina se ablanda insuficientemente, hasta el punto de que es probable que se produzca una ruptura durante el estiramiento, por lo que no se alcanza un gran aumento por estiramiento. La temperatura de dispersión cristalina se determina midiendo las propiedades de temperatura de viscoelasticidad dinámica según la norma ASTM D 4065. El polietileno de peso molecular ultraalto y el polietileno que no es éste tienen temperaturas de dispersión cristalina comprendidas aproximadamente entre 90°C y 100°C, y puntos de fusión comprendidos aproximadamente entre 130°C y 140°C. Por consiguiente, la temperatura de estiramiento está comprendida habitualmente entre 90°C y 140°C, preferentemente entre 100°C y 130°C.

55 Dependiendo de las propiedades que se deseen, el estiramiento se puede llevar a cabo con una distribución de temperatura en la dirección del grosor a fin de proporcionar a la membrana microporosa una mayor resistencia mecánica. Este método se describe específicamente en la patente japonesa 3347854.

60 El estiramiento anterior provoca una escisión entre las láminas cristalinas de polietileno, con lo que las fases de la resina de polietileno son más finas y con un mayor número de fibrillas. Las fibrillas forman una estructura de red tridimensional (estructura de red conectada de forma tridimensional e irregular).

65 (4) Eliminación del disolvente formador de membrana

El disolvente líquido se elimina (por lavado) utilizando un disolvente de lavado. Dado que la fase de polímero (fase

de resina de polietileno en la primera lámina de tipo gel, y fase de composición de poliolefina en la segunda lámina de tipo gel) se separa de la fase de disolvente formador de membrana, la membrana microporosa se obtiene eliminando el disolvente formador de membrana. La eliminación (lavado) del disolvente líquido se puede llevar a cabo utilizando disolventes de lavado conocidos. Los disolventes de lavado pueden ser disolventes volátiles, por ejemplo, hidrocarburos saturados tales como pentano, hexano, heptano, etc.; hidrocarburos clorados, tales como cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, etc.; éteres, tales como éter dietílico, dioxano, etc.; cetonas, tales como metil etil cetona, etc.; fluorocarbonos lineales, tales como trifluoroetano, C₆F₁₄, C₇F₁₆, etc.; hidrofluorocarbonos cíclicos, tales como C₅H₃F₇, etc.; hidrofluoroéteres, tales como C₄F₉OCH₃, C₄F₉OC₂H₅, etc.; y perfluoroéteres, tales como C₄F₉OCF₃, C₄F₉OC₂F₅, etc. Estos disolventes de lavado tienen una tensión superficial baja, por ejemplo, de 24 mN/m o menor a 25°C. La utilización de un disolvente de lavado con una tensión superficial baja impide que una estructura de red formadora de poros se encoja debido a la tensión superficial de las interfases gas-líquido durante el secado después del lavado, con lo que se obtiene una membrana microporosa con una porosidad y una permeabilidad elevadas.

El lavado de cada lámina de tipo gel estirada se puede llevar a cabo por un método de inmersión en el disolvente de lavado, un método de rociado con el disolvente de lavado o una combinación de los mismos. La cantidad de disolvente de lavado que se utiliza está comprendida preferentemente entre 300 y 30000 partes en masa por 100 partes en masa de la membrana estirada. El lavado con el disolvente de lavado se lleva a cabo preferentemente hasta que la cantidad de disolvente formador de membrana restante es menor del 1% en masa con respecto a la cantidad añadida.

(5) Secado de la membrana

A continuación, cada membrana microporosa de poliolefina obtenida por estiramiento y la eliminación del disolvente formador de membrana se seca por un método de secado por calor, un método de secado por aire, etc. Si la resina de polietileno de cada membrana microporosa de poliolefina es la composición de polietileno, la temperatura de secado es preferentemente igual o inferior a la temperatura de dispersión cristalina de la composición de polietileno, particularmente menor en 5°C o más que la temperatura de dispersión cristalina. El secado se lleva a cabo hasta que el porcentaje de disolvente de lavado restante es preferentemente del 5% en masa o menor, más preferentemente del 3% en masa o menor, con respecto al 100% en masa de la membrana microporosa seca. Un secado insuficiente reduce indeseadamente la porosidad de la membrana microporosa en una posterior laminación por calor, lo que da lugar a poca permeabilidad.

(6) Laminación

La primera y la segunda membranas microporosas de poliolefina secas se laminan, de tal modo que por lo menos las dos capas de superficie están constituidas por la primera membrana microporosa de poliolefina, y se dispone por lo menos una segunda membrana microporosa de poliolefina entre dichas dos capas de superficie. Para preparar una membrana microporosa de tres capas, las primeras membranas microporosas de poliolefina secas se laminan sobre las dos superficies de la segunda membrana microporosa de poliolefina.

Aunque no resulta crítico, el método de laminación es preferentemente un método de laminación por calor. Entre dichos métodos de laminación por calor se incluyen un método de sellado por calor, un método de sellado por impulso, un método de unión por ultrasonidos, etc., siendo preferente el método de sellado por calor. Resulta más preferido un método de laminado con rodillos calientes, aunque esto no resulta crítico. En dicho método de laminado con rodillos calientes, la primera y la segunda membranas microporosas de poliolefina laminadas se sellan mediante calor haciéndolas pasar entre un par de rodillos calientes, o entre un rodillo caliente y una placa. La temperatura y la presión de sellado por calor no son particularmente críticas, pero se pueden ajustar adecuadamente, siempre y cuando las membranas microporosas de poliolefina estén completamente unidas para obtener una membrana microporosa multicapa con propiedades satisfactorias. La temperatura de sellado por calor está comprendida, por ejemplo, entre 90°C y 135°C, preferentemente entre 90°C y 115°C. La presión de sellado por calor está comprendida preferentemente entre 0,1 y 50 MPa, aunque no es crítica.

(7) Estiramiento de la membrana microporosa multicapa

La membrana microporosa multicapa obtenida por laminación se estira preferentemente, por lo menos, en una dirección. El estiramiento de la membrana microporosa multicapa se puede llevar a cabo por un método de rodillo, un método de rama tensora, etc., mientras se calienta, tal como se ha descrito anteriormente. El estiramiento de la membrana microporosa multicapa puede ser monoaxial o biaxial. El estiramiento biaxial puede ser un estiramiento biaxial simultáneo o un estiramiento secuencial, aunque resulta preferente el estiramiento biaxial simultáneo.

Si la resina de polietileno de la primera capa microporosa de la membrana microporosa multicapa es la composición de polietileno, la temperatura de estiramiento es preferentemente igual o menor al punto de fusión de la composición de polietileno de la primera capa microporosa, más preferentemente dentro de un intervalo comprendido entre la temperatura de dispersión cristalina y el punto de fusión. Si la temperatura de estiramiento supera el punto de fusión, la resistencia a la compresión disminuye y se produce una gran heterogeneidad de las propiedades (especialmente

de la permeabilidad al aire) en la dirección del grosor cuando se estira en dirección transversal (TD). Si es menor que la temperatura de dispersión cristalina, la resina de polietileno se ablanda insuficientemente, por lo que es probable que la membrana se rompa durante el estiramiento, con lo que no se obtiene un estiramiento uniforme. Específicamente, la temperatura de estiramiento está comprendida habitualmente entre 90°C y 135°C, preferentemente entre 95°C y 130°C.

El aumento por estiramiento de la membrana microporosa multicapa corresponde preferentemente a un factor comprendido entre 1,1 y 2,5 en una dirección, a fin de mejorar la resistencia a la compresión de la membrana microporosa multicapa. En caso de estiramiento monoaxial, por ejemplo, corresponde a un factor comprendido entre 1,1 y 2,5 en MD o en TD. En caso de estiramiento biaxial, corresponde a un factor comprendido entre 1,1 y 2,5 tanto en MD como en TD. En caso de estiramiento biaxial, el aumento por estiramiento puede ser diferente en las dos direcciones MD y TD, siempre y cuando corresponda a un factor comprendido entre 1,1 y 2,5 en MD y TD, aunque resulta preferente el mismo aumento por estiramiento en ambas direcciones. Si dicho aumento se da en un factor menor de 1,1, la resistencia a la compresión no mejora totalmente. Si dicho aumento se da en un factor mayor de 2,5, es muy probable que la membrana se rompa y la estabilidad dimensional disminuya indeseadamente. Más preferentemente, dicho aumento por estiramiento se da en un factor comprendido entre 1,1 y 2,0.

(8) Tratamiento térmico

Preferentemente, la membrana microporosa multicapa laminada o estirada se somete a tratamiento térmico. Dicho tratamiento térmico estabiliza los cristales y uniformiza las láminas. Dicho tratamiento térmico puede ser termofijación y/o recocido. Si la resina de polietileno de la primera capa microporosa es la composición de polietileno, el tratamiento de termofijación se lleva a cabo a una temperatura igual o menor al punto de fusión de la composición de polietileno +10°C, preferentemente a una temperatura comprendida entre la temperatura de dispersión cristalina y el punto de fusión. El tratamiento de termofijación se puede llevar a cabo por un método de rama tensora, un método de rodillos o un método de laminado.

El recocido puede llevarse a cabo utilizando una cinta transportadora o un horno de aire flotante, además del método anterior. Si la resina de polietileno de la primera capa microporosa es la composición de polietileno, el recocido se lleva a cabo a una temperatura igual o menor que el punto de fusión de la composición de polietileno, preferentemente a una temperatura comprendida entre 60°C y el punto de fusión -10°C. Dicho recocido proporciona una membrana microporosa multicapa con una resistencia elevada y buena permeabilidad. La termofijación y el recocido se pueden combinar.

(9) Reticulación de la membrana

La membrana microporosa multicapa laminada o estirada se puede reticular mediante radiación ionizante, tal como rayos α , rayos β , rayos γ , haces de electrones, etc. Preferentemente, el haz de electrones se irradia con una dosis de electrones comprendida entre 0,1 y 100 Mrad y un voltaje de aceleración comprendido entre 100 y 300 kV. El tratamiento de reticulación eleva la temperatura de fusión de la membrana microporosa multicapa de polietileno.

(10) Hidrofilización

La membrana microporosa multicapa laminada o estirada se puede hidrofilizar. El tratamiento de hidrofilización puede ser un tratamiento de injerto de monómero, un tratamiento con tensioactivo, un tratamiento de descarga de corona, etc. El tratamiento de injerto de monómero se lleva a cabo preferentemente tras la reticulación.

En caso de tratamiento con tensioactivo, se puede utilizar cualquier tensioactivo no iónico, y también tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos y tensioactivos anfóteros, aunque resultan preferentes los tensioactivos no iónicos. La membrana microporosa multicapa se sumerge en una solución del agente tensioactivo en agua o un alcohol inferior, tal como metanol, etanol, alcohol isopropílico, etc., o se recubre con la solución por un método de cuchilla rascadora.

(B) Segundo método de producción

El segundo método de producción se diferencia del primer método de producción únicamente en el hecho de que el disolvente formador de membrana se elimina después de la termofijación de la primera y/o la segunda láminas de tipo gel estiradas.

(C) Tercer método de producción

El tercer método de producción se diferencia del primer método de producción únicamente por el hecho de que la primera y/o la segunda láminas de tipo gel estiradas sin lavar, y/o la primera y/o la segunda membranas microporosas de poliolefina lavadas se ponen en contacto con un disolvente caliente. Por consiguiente, a continuación sólo se explica el tratamiento con disolvente caliente.

Dicho tratamiento con disolvente caliente se lleva a cabo preferentemente sobre la primera y la segunda láminas de tipo gel estiradas sin lavar. Preferentemente, los disolventes que se pueden utilizar para dicho tratamiento térmico son los mismos que los disolventes formadores de membrana líquidos anteriores, más preferentemente una parafina líquida. Los disolventes de tratamiento térmico pueden ser idénticos o distintos de los utilizados para preparar la primera y la segunda soluciones de poliolefina.

El método de tratamiento con disolvente caliente no está particularmente limitado, siempre y cuando la lámina de tipo gel estirada o membrana microporosa entre en contacto con un disolvente caliente. Incluye, por ejemplo, un método en el que se pone en contacto directamente la lámina de tipo gel estirada o membrana microporosa con un disolvente caliente (en adelante, denominado simplemente "método directo", a menos que se mencione lo contrario), un método en el que la lámina de tipo gel estirada o membrana microporosa se pone en contacto con un disolvente frío y a continuación se calienta (en adelante, denominado simplemente "método indirecto", a menos que se mencione lo contrario), etc. En el método directo se incluyen un método de inmersión de la lámina de tipo gel estirada o membrana microporosa en un disolvente caliente, un método de pulverización de un disolvente caliente sobre la lámina de tipo gel estirada o membrana microporosa, un método de recubrimiento de la lámina de tipo gel estirada o membrana microporosa con un disolvente caliente, etc., siendo preferible el método de inmersión para un tratamiento uniforme. En el método indirecto, la lámina de tipo gel estirada o membrana microporosa se sumerge en un disolvente frío, se rocía con un disolvente frío o se recubre con un disolvente frío y, a continuación, se pone en contacto con un rodillo caliente, calentado en un horno, o se sumerge en un disolvente caliente.

Variando la temperatura de tratamiento y el tiempo en la etapa de tratamiento con disolvente caliente, se pueden modificar el tamaño de poro y la porosidad de la membrana. Cuando la resina de polietileno de la lámina de tipo gel estirada o membrana microporosa es la composición de polietileno, la temperatura del disolvente caliente está comprendida preferentemente entre la temperatura de dispersión cristalina de la composición de polietileno y su punto de fusión +10°C. Específicamente, la temperatura del disolvente caliente está comprendida preferentemente entre 110°C y 140°C, más preferentemente entre 115°C y 135°C. El tiempo de contacto está comprendido preferentemente entre 0,1 segundos y 10 minutos, más preferentemente entre 1 segundo y 1 minuto. Si la temperatura del disolvente caliente es inferior a la temperatura de dispersión cristalina, o si el tiempo de contacto es menor de 0,1 segundos, el tratamiento con disolvente caliente es sustancialmente inefectivo y no consigue mejorar la permeabilidad. Por otro lado, si la temperatura del disolvente caliente es mayor que el punto de fusión +10°C, o si el tiempo de contacto es mayor de 10 minutos, la membrana microporosa pierde resistencia indeseadamente o se rompe.

Tras el tratamiento con disolvente caliente, la lámina de tipo gel estirada o membrana microporosa se lava a fin de eliminar el disolvente de tratamiento térmico restante. Dado que el método de lavado en sí mismo puede ser el mismo que el método anterior de eliminación del disolvente formador de membrana, se omite su descripción. Como es evidente, si el tratamiento con disolvente caliente se lleva a cabo sobre la lámina de tipo gel estirada, el disolvente de tratamiento térmico también se puede eliminar por el método anterior de eliminación del disolvente formador de membrana.

Dicho tratamiento con disolvente caliente proporciona fibrillas formadas por el estiramiento con estructuras de tipo "hoja con nervios" con troncos de fibra relativamente gruesos. Por consiguiente, se puede obtener la membrana microporosa con un tamaño de poro grande y una resistencia y permeabilidad excelentes. El término "fibrillas con estructura de tipo hoja con nervios" se refiere a fibrillas que presentan troncos gruesos con fibras delgadas que se extienden desde los mismos formando una compleja estructura de red. El tratamiento de termofijación antes del lavado se puede llevar a cabo no sólo en el segundo método de producción, sino también en el tercer método de producción. Concretamente, el tratamiento de termofijación puede llevarse a cabo sobre la lámina de tipo gel antes y/o después del tratamiento con disolvente caliente en el tercer método de producción.

(D) Cuarto método de producción

El cuarto método de producción se diferencia del primer método de producción únicamente por el hecho de que la primera y la segunda soluciones de poliolefina se extruyen simultáneamente en una matriz o matrices, porque se forma un extruido laminar, porque dicho extruido laminar se enfría para obtener una lámina de tipo gel multicapa, porque dicha lámina de tipo gel multicapa se estira y se le elimina el disolvente formador de membrana, y porque la membrana microporosa multicapa resultante se seca. El método de estiramiento, el método de eliminación del disolvente formador de membrana y el método de secado pueden ser el mismo que se ha descrito anteriormente. Por consiguiente, únicamente se describe la etapa de formación de una lámina de tipo gel multicapa.

La primera y la segunda soluciones de poliolefina obtenidas por mezclado en estado fundido se extruyen simultáneamente a través de una matriz o matrices directamente en cada extrusora o a través de otra extrusora, o se enfrían para obtener gránulos y a continuación se extruyen simultáneamente en extrusoras a través de una matriz o matrices. En la extrusión simultánea, la primera y la segunda soluciones de poliolefina se pueden combinar de manera laminar en una matriz y a continuación extruirse en forma de lámina (uniéndose dentro de la matriz), o extruirse a partir de matrices separadas en forma de lámina y laminarse fuera de la matriz (uniéndose fuera de la misma), aunque resulta preferente la primera posibilidad.

En la extrusión simultánea, se puede aplicar un método de matriz plana o un método de hinchado. Para lograr la unión dentro de la matriz en cualquiera de estos métodos, se puede aplicar un método que consiste en proporcionar cada solución a cada colector conectado a una matriz de formación de multicapas y laminarlas de modo laminar en una matriz (método de multicolector), o un método que consiste en la laminación de las soluciones de modo laminar y el suministro del laminado resultante a una matriz (método de bloque). Dado que el método de multicolector y el método de bloque son en sí conocidos, se omite su descripción detallada. Por ejemplo, se puede utilizar una matriz plana o de hinchado conocida para formar un extruido multicapas. Preferentemente, la matriz plana de formación de multicapas tiene una abertura comprendida entre 0,1 mm y 5 mm. Si la unión se lleva a cabo fuera de la matriz por el método de matriz plana, las soluciones en forma de lámina extruidas a través de cada matriz se pueden laminar a presión entre un par de rodillos. En cualquiera de los métodos descritos anteriormente, la matriz se calienta a una temperatura comprendida entre 140°C y 250°C durante la extrusión. La velocidad de extrusión de la solución calentada está comprendida preferentemente entre 0,2 y 15 m/minuto. El extruido laminar formado de este modo se enfría para formar una lámina de tipo gel multicapa. La velocidad de enfriamiento, la temperatura y el método de obtención del extruido laminar pueden ser los mismos que en el primer método de producción.

(E) Quinto método de producción

El quinto método de producción se diferencia del cuarto método de producción únicamente por el hecho de que, después de someter a termofijación la lámina de tipo gel multicapa estirada, se elimina el disolvente formador de membrana.

(F) Sexto método de producción

El sexto método de producción se diferencia del cuarto método de producción únicamente por el hecho de que la lámina de tipo gel multicapa estirada sin lavar y/o la membrana microporosa multicapa lavada se ponen en contacto con un disolvente caliente. El método de tratamiento con disolvente caliente puede ser el mismo que en el tercer método de producción.

[3] Propiedades de la membrana microporosa multicapa de poliolefina

La membrana microporosa multicapa de poliolefina obtenida por los métodos anteriores tiene las siguientes propiedades.

(1) Permeabilidad al aire comprendida entre 20 y 400 segundos/100 cm³ (convertidos al valor para un grosor de 20 μm)

Si la permeabilidad al aire está comprendida entre 20 y 400 segundos/100 cm³, las baterías que tienen separadores formados por la membrana microporosa multicapa tienen una gran capacidad y una buena propiedad de ciclo. Si la permeabilidad al aire es menor de 20 segundos/100 cm³, el apagado no se produce del todo cuando la temperatura de las baterías es elevada.

(2) Porosidad de entre el 25% y el 80%

Con una porosidad menor del 25%, la membrana microporosa multicapa no tiene una buena permeabilidad al aire. Si la porosidad excede del 80%, la membrana microporosa multicapa que se utiliza como separador de batería no tiene suficiente resistencia, lo que provoca una elevada probabilidad de cortocircuito entre los electrodos.

(3) Resistencia a la perforación con aguja de 3000 mN/20 μm o mayor

Con una resistencia a la perforación con aguja menor de 3000 mN/20 μm, es probable que una batería que comprenda la membrana microporosa como separador sufra cortocircuitos entre sus electrodos. La resistencia a la perforación con aguja es más preferentemente de 3500 mN/20 μm o más.

(4) Resistencia a la rotura por tracción de 100000 kPa o mayor

Con una resistencia a la rotura por tracción de 100000 kPa o mayor en las dos direcciones longitudinal (MD) y transversal (TD), es poco probable que la membrana se rompa.

(5) Alargamiento a la rotura por tracción del 100% o mayor

Con un alargamiento a la rotura por tracción del 100% o mayor en las dos direcciones longitudinal (MD) y transversal (TD), es poco probable que la membrana se rompa.

(6) Tasa de encogimiento por calor del 10% o menor

Si la tasa de encogimiento por calor supera el 10% en las dos direcciones longitudinal (MD) y transversal (TD) tras exponerse a 105°C durante 8 horas, los separadores de baterías formados por la membrana microporosa multicapa se contraen por el calor generado por las propias baterías, lo que provoca una elevada probabilidad de que se produzcan cortocircuitos en sus extremos. La tasa de encogimiento por calor es preferentemente del 8% o menor en las dos direcciones MD y TD.

(7) Temperatura de apagado de 140°C o menor

Si la temperatura de apagado supera los 140°C, un separador de batería de litio formado por la membrana microporosa multicapa tiene una mala propiedad de respuesta de apagado cuando se sobrecalienta.

(8) Diferencia de temperatura de apagado menor de 10°C

Si la diferencia de temperatura de SD supera los 10°C entre la primera capa microporosa y la segunda capa microporosa, un separador de batería de litio formado por la membrana microporosa multicapa tiene una mala propiedad de respuesta de apagado cuando se sobrecalienta. Preferentemente, esta diferencia es menor de 7°C.

(9) Velocidad de apagado de 10 segundos o menor

Si la velocidad de apagado a 135°C supera los 10 segundos, un separador de batería de litio formado por la membrana microporosa multicapa tiene una mala propiedad de respuesta de apagado cuando se sobrecalienta. Preferentemente, la velocidad de SD es de 7 segundos o menor.

(10) Temperatura de fusión de 160°C o mayor

La temperatura de fusión es preferentemente de 170°C o mayor.

(11) Generación de polvo de 20 g/500 m o menor al cortarse longitudinalmente

Si la cantidad de polvo generado cuando se corta la membrana longitudinalmente es mayor de 20 g/500 m, los productos de membrana microporosa multicapa tienen mucha probabilidad de presentar defectos tales como picaduras, puntos, etc.

[4] Separador de batería

El grosor del separador de batería formado por la membrana microporosa multicapa de poliolefina anterior está comprendido preferentemente entre 3 µm y 200 µm, más preferentemente entre 5 µm y 50 µm, particularmente entre 10 µm y 35 µm, aunque se selecciona adecuadamente en función del tipo de batería.

[5] Batería

La membrana microporosa multicapa de poliolefina según la presente invención se puede utilizar preferentemente como separador para baterías secundarias, tales como baterías de níquel-hidrógeno, baterías de níquel-cadmio, baterías de níquel-cinc, baterías de plata-cinc, baterías secundarias de litio, baterías secundarias de polímero de litio, etc., particularmente como separador para baterías secundarias de litio. La batería secundaria de litio se describe a continuación a título de ejemplo.

La batería secundaria de litio comprende un cátodo y un ánodo laminados a través de un separador que contiene una solución electrolítica (electrolito). El electrodo puede presentar cualquier estructura conocida, no siendo un detalle particularmente crítico. La estructura del electrodo puede ser, por ejemplo, una estructura de tipo moneda, en la que el cátodo y el ánodo, en forma de disco, están dispuestos en posiciones opuestas, una estructura de tipo laminado, en la que el cátodo y el ánodo planos se laminan alternativamente, una estructura de tipo toroidal, en la que el cátodo y el ánodo, en forma de cinta, están arrollados, etc.

Habitualmente, el cátodo comprende un colector de corriente y una capa de material activo catódico capaz de absorber y descargar iones de litio que se forman en el colector de corriente. Los materiales activos catódicos pueden ser compuestos inorgánicos, tales como óxidos de metales de transición, óxidos compuestos de litio y metales de transición (óxidos compuestos de litio), sulfuros de metales de transición, etc. Los metales de transición pueden ser V, Mn, Fe, Co, Ni, etc. Entre los ejemplos preferidos de óxidos compuestos de litio se incluyen níquelato de litio, cobaltato de litio, manganato de litio, óxidos compuestos de litio laminares basados en $\alpha\text{-NaFeO}_2$, etc. El ánodo comprende un colector de corriente y una capa de material activo anódico formado sobre el colector de corriente. Los materiales activos anódicos pueden ser materiales carbonosos, tales como grafito natural, grafito artificial, coques, negro de humo, etc.

Las soluciones electrolíticas se pueden obtener mediante la disolución de sales de litio en disolventes orgánicos. Las sales de litio pueden ser LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, carboxilatos alifáticos inferiores de litio, LiAlCl_4 , etc. Las sales de litio se pueden utilizar solas o combinadas. Los disolventes orgánicos pueden ser disolventes orgánicos con un punto de ebullición elevado y una constante dieléctrica elevada, tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de etilmetilo, γ -butirolactona, etc.; y disolventes orgánicos con un punto de ebullición bajo y una viscosidad baja, tales como tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano, dimetoxietano, dioxolano, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etc. Estos disolventes orgánicos se pueden utilizar solos o combinados. Dado que los disolventes orgánicos que presentan una constante dieléctrica elevada tienen una viscosidad alta, y dado que los que presentan una viscosidad baja tienen una constante dieléctrica baja, preferentemente se utilizan mezclas de los mismos.

Cuando se monta la batería, el separador se puede impregnar con la solución electrolítica, de modo que el separador (la membrana microporosa multicapa) presente permeabilidad a los iones. Habitualmente, el tratamiento de impregnación se lleva a cabo mediante la inmersión de la membrana microporosa multicapa en la solución electrolítica a temperatura ambiente. Cuando se monta una batería cilíndrica, por ejemplo, se laminan una lámina catódica, un separador formado por la membrana microporosa multicapa y una lámina anódica por este orden, y el laminado resultante se enrolla a un elemento de electrodo de tipo toroidal. El elemento de electrodo resultante se puede cargar en una caja de batería e impregnarse con la solución electrolítica anterior. El elemento de electrodo resultante se puede cargar en una caja de batería e impregnarse con la solución electrolítica anterior. Se puede disponer una tapa de batería que actúa como terminal catódico equipado con una válvula de seguridad en la caja de batería mediante una junta a fin de producir una batería.

La presente invención se describe con mayor detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos, sin intención de limitar el alcance de la misma.

Ejemplo 1

(1) Obtención de la primera membrana microporosa de poliolefina

Se mezclaron en seco 100 partes en masa de una composición de polietileno que comprendía un 20% en masa de polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE) con un peso molecular promedio en masa (M_w) de $2,0 \times 10^6$ y un 80% en masa de polietileno de alta densidad (HDPE) con un M_w de $3,5 \times 10^5$, y 0,2 partes en masa de tetraquis[metilen-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato]metano como antioxidante a fin de preparar una mezcla. La composición de polietileno (PE) que comprendía UHMWPE y HDPE, tenía un punto de fusión de 135°C y una temperatura de dispersión cristalina de 100°C .

Los M_w del UHMWPE y el HDPE se midieron por un método de cromatografía de permeación sobre gel (GPC) en las condiciones siguientes.

Aparato de medición: GPC-150C, disponible a través de Waters Corporation,

Columna: Shodex UT806M, disponible a través de Showa Denko K. K.,

Temperatura de la columna: 135°C ,

Disolvente (fase móvil): o-diclorobenceno,

Caudal de disolvente: 1,0 ml/minuto,

Concentración de la muestra: 0,1% en peso (disuelta a 135°C durante 1 hora),

Cantidad inyectada: 500 μl ,

Detector: Refractómetro diferencial (detector RI), disponible a través de Waters Corp., y

Curva de calibración: Producida a partir de una curva de calibración de una muestra de poliestireno estándar de dispersión única utilizando una constante de conversión predeterminada.

Se cargaron 30 partes en masa de la mezcla en una extrusora de doble husillo de mezclado intenso con un diámetro interior de 58 mm y una L/D de 42, y se suministraron 70 partes en masa de parafina líquida [35 cSt (40°C)] a la extrusora de doble husillo a través de su alimentador lateral. Se llevó a cabo el mezclado en estado fundido a 230°C y 250 rpm a fin de preparar una primera solución de poliolefina. La primera solución de poliolefina resultante se pasó de la extrusora de doble husillo a una matriz en T, se extruyó a partir de dicha matriz en T, se pasó por rodillos de enfriamiento con la temperatura controlada a 20°C y se enfrió a una velocidad de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{segundo}$ para obtener una lámina de tipo gel.

Utilizando una máquina de estiramiento de rama tensora, la lámina de tipo gel se estiró simultánea y biaxialmente a 115°C, de modo que el aumento por estiramiento correspondió a un factor de 5 en las dos direcciones longitudinal (MD) y transversal (TD). La membrana estirada se sumergió, fijada en un marco de aluminio de 20 cm x 20 cm, en cloruro de metileno a una temperatura controlada de 25°C y se lavó con una vibración de 100 rpm durante 3 minutos. La membrana resultante se secó al aire a temperatura ambiente, obteniéndose una primera membrana microporosa de poliolefina.

(2) Obtención de la segunda membrana microporosa de poliolefina

Se mezclaron en seco 100 partes en masa de una composición de poliolefina que comprendía un 15% en masa de UHMWPE, un 65% en masa de HDPE y un 20% en masa de un homopolímero de propileno (PP) con un Mw de $5,3 \times 10^5$ y un calor de fusión de 96 J/g, y 0,2 partes en masa del antioxidante anterior a fin de preparar una mezcla. La composición de polietileno (PE) que comprende UHMWPE y HDPE tenía un punto de fusión de 135°C y una temperatura de dispersión cristalina de 100°C. El Mw del PP se midió por un método de GPC, como anteriormente.

El calor de fusión ΔH_m del polipropileno (PP) se midió según la norma JIS K7122 del modo siguiente. Se colocó una muestra de polipropileno en un soporte de muestras de un calorímetro diferencial de barrido (DSC-System 7, disponible a través de Perkin Elmer, Inc.), se sometió a tratamiento térmico a 190°C durante 10 minutos en atmósfera de nitrógeno, se enfrió a 40°C a 10°C/minuto, se mantuvo a 40°C durante 2 minutos y se calentó a 190°C a una velocidad de 10°C/minuto. Tal como se muestra en la figura 1, se trazó una línea recta como línea de base que pasaba por los puntos correspondientes a 85°C y 175°C en una curva de CDB (curva de fusión) obtenida por un proceso de elevación de la temperatura, y se calculó el área S de una zona rayada delimitada por la línea de base y la curva de CDB como cantidad de calor. El calor de fusión ΔH_m (unidades: J/g) se obtuvo dividiendo la cantidad de calor (unidades: J) por la masa (unidades: g) de la muestra.

Se cargaron 25 partes en masa de la mezcla en otra extrusora de doble husillo del mismo tipo que el anterior, y se suministraron 75 partes en masa de parafina líquida [35 cSt (40°C)] a la extrusora de doble husillo a través de su alimentador lateral. Se llevó a cabo un mezclado en estado fundido en las mismas condiciones que anteriormente para preparar una segunda solución de poliolefina. Con dicha segunda solución de poliolefina se formó una segunda membrana microporosa de poliolefina del mismo modo que anteriormente.

(3) Laminación, estiramiento y recocido

Se colocaron dos primeras membranas microporosas de poliolefina sobre las dos superficies de la segunda membrana microporosa de poliolefina y se hicieron pasar a través de un par de rodillos calentados a una temperatura de 110°C para efectuar una laminación a una presión de 0,5 MPa. La membrana microporosa multicapa resultante se estiró en un factor de 1,6 en la dirección MD mediante rodillos de calentamiento multietapa a una temperatura de 110°C, y en un factor de 1,6 en la dirección TD mediante una máquina de estiramiento de rama tensora a una temperatura de 110°C. A continuación, la membrana estirada se fijó sobre una rama tensora y se sometió a recocido a una temperatura de 125°C durante 10 minutos a fin de obtener una membrana microporosa de poliolefina de tres capas con un grosor de 24,9 μm .

Ejemplo 2

Se obtuvo una membrana microporosa de poliolefina de tres capas de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la primera membrana microporosa de poliolefina se preparó utilizando una composición de polietileno (punto de fusión: 135°C, temperatura de dispersión cristalina: 100°C) que comprendía un 30% en masa de UHMWPE y un 70% en masa de HDPE.

Ejemplo 3

Se preparó una membrana microporosa de poliolefina de tres capas de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque la segunda solución de poliolefina a una concentración del 30% en masa se preparó utilizando una composición de poliolefina que comprendía un 5% en masa de UHMWPE, un 55% en masa de HDPE y un 40% en masa de PP (comprendiendo la composición de PE un UHMWPE y un HDPE con un punto de fusión de 135°C y una temperatura de dispersión cristalina de 100°C), y con ella se formó la segunda membrana microporosa de poliolefina.

Ejemplo 4

Se preparó una membrana microporosa de poliolefina de tres capas de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque la primera y la segunda láminas de tipo gel estiradas simultánea y biaxialmente se termofijaron a una temperatura de 123°C durante 10 minutos y a continuación se lavaron.

Ejemplo 5

La primera y la segunda soluciones de poliolefina se prepararon en extrusoras de doble husillo independientes de la misma manera que en el ejemplo 1, y se suministraron a una matriz en T formadora de película de tres capas de cada extrusora de doble husillo, y se extruyeron a fin de obtener un extruido laminado con el orden: primera solución de poliolefina, segunda solución de poliolefina, primera solución de poliolefina. El extruido se enfrió mediante rodillos a una temperatura controlada de 0°C con estirado a fin de obtener una lámina de tipo gel de tres capas. Utilizando una máquina de estiramiento de rama tensora, la lámina de tipo gel de tres capas se estiró simultánea y biaxialmente a 115°C, de tal modo que se produjo un aumento por estiramiento en un factor de 5 en dirección longitudinal (MD) y en dirección transversal (TD). La lámina de tipo gel de tres capas estirada se lavó del mismo modo que anteriormente, se secó al aire, se fijó sobre una rama tensora y se sometió a recocido a una temperatura de 125°C durante 10 minutos a fin de obtener una membrana microporosa de poliolefina de tres capas con un grosor de 24,8 µm.

15 Ejemplo comparativo 1

(1) Obtención de la membrana microporosa de poliolefina A

Se preparó una segunda solución de poliolefina que contenía una composición de poliolefina A que comprendía un 15% en masa de UHMWPE, un 65% en masa de HDPE y un 20% en masa de PP de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la concentración al 30% en masa, y con ella se formó una membrana microporosa de poliolefina A para una capa de superficie de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Obtención de la membrana microporosa de poliolefina B

Se preparó una primera solución de poliolefina que contenía una composición de poliolefina B que comprendía un 20% en masa de UHMWPE y un 80% en masa de HDPE de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la concentración al 25% en masa, y con ella se formó una membrana microporosa de poliolefina B para una capa interior de la misma manera que en el ejemplo 1.

(3) Obtención de la membrana microporosa de tres capas

Se preparó una membrana microporosa de poliolefina de tres capas de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se laminaron dos membranas microporosas de poliolefina A para las capas de superficie sobre las dos superficies de la membrana microporosa de poliolefina B para una capa interior.

Ejemplo comparativo 2

(1) Obtención de la membrana microporosa de poliolefina A

Se preparó una solución de poliolefina con una concentración del 30% en masa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se utilizó una composición de poliolefina A que comprendía un 8% en masa de UHMWPE, un 32% en masa de HDPE y un 60% en masa de PP (una composición de PE que comprendía un UHMWPE y un HDPE con un punto de fusión de 135°C y una temperatura de dispersión cristalina de 100°C). Con la solución de poliolefina se formó una membrana microporosa de poliolefina A de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Obtención de la membrana microporosa de poliolefina B

Se preparó una primera solución de poliolefina que contenía una composición de poliolefina B que comprendía un 20% en masa de UHMWPE y un 80% en masa de HDPE de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la concentración al 25% en masa, y con ella se formó una membrana microporosa de poliolefina B para una capa interior de la misma manera que en el ejemplo 1.

(3) Obtención de la membrana microporosa de tres capas

Se preparó una membrana microporosa de poliolefina de tres capas de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se laminaron dos membranas microporosas de poliolefina A para las capas de superficie sobre las dos superficies de la membrana microporosa de poliolefina B para una capa interior.

60 Ejemplo comparativo 3

Se prepararon unas membranas microporosas de poliolefina A y B de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. Se preparó una membrana microporosa de poliolefina de dos capas de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se laminaron una membrana microporosa de poliolefina A y una membrana microporosa de poliolefina B.

Ejemplo comparativo 4

5 (1) Obtención de la membrana microporosa de poliolefina A

Se preparó una primera solución de poliolefina que contenía una composición de poliolefina A que comprendía un 20% en masa de UHMWPE y un 80% en masa de HDPE, y con ella se formó una membrana microporosa de poliolefina A para una capa de superficie de la misma manera que en el ejemplo 1.

10 (2) Obtención de la membrana microporosa de poliolefina B

Se preparó una solución de poliolefina con una concentración del 25% en masa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se utilizó una composición de poliolefina B que comprendía un 8% en masa de UHMWPE, un 32% en masa de HDPE y un 60% en masa de PP, una composición de PE que comprendía un UHMWPE y un HDPE con un punto de fusión de 135°C y una temperatura de dispersión cristalina de 100°C. Con la solución de poliolefina se formó una membrana microporosa de poliolefina B para una capa interior de la misma manera que en el ejemplo 1.

20 (3) Obtención de la membrana microporosa de tres capas

Se preparó una membrana microporosa de poliolefina de tres capas de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se laminaron dos membranas microporosas de poliolefina A para las capas de superficie sobre las dos superficies de la membrana microporosa de poliolefina B para una capa interior.

Ejemplo comparativo 5

25 (1) Obtención de la membrana microporosa de poliolefina A

Se preparó una solución de poliolefina con una concentración del 30% en masa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se utilizó una composición de poliolefina A que comprendía un 10% en masa de UHMWPE, un 40% en masa de HDPE y un 50% en masa de PP (una composición de PE que comprendía un UHMWPE y un HDPE con un punto de fusión de 135°C y una temperatura de dispersión cristalina de 100°C). Con la solución de poliolefina se formó una membrana microporosa de poliolefina A de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se estiró la lámina de tipo gel en un factor de 1,6 en la dirección MD y de 1,0 en la dirección TD.

35 (2) Obtención de la membrana microporosa de poliolefina B

Se preparó una solución de poliolefina con una concentración del 25% en masa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se utilizó únicamente PP, y con ella se formó una membrana microporosa de poliolefina B de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se estiró la lámina de tipo gel en un factor de 1,6 en la dirección MD y de 1,0 en la dirección TD.

(3) Obtención de la membrana microporosa de dos capas

45 Se preparó una membrana microporosa de poliolefina de dos capas de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se laminaron una membrana microporosa de poliolefina A y una membrana microporosa de poliolefina B.

Ejemplo comparativo 6

50 (1) Obtención de la membrana microporosa de poliolefina A

Se preparó una primera solución de poliolefina que contenía una composición de poliolefina A que comprendía un 20% en masa de UHMWPE y un 80% en masa de HDPE, y con ella se formó una membrana microporosa de poliolefina A para una capa de superficie de la misma manera que en el ejemplo 1.

(2) Obtención de la membrana microporosa de poliolefina B

60 Se preparó una solución de poliolefina con una concentración del 25% en masa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se utilizó una composición de poliolefina B que comprendía un 15% en masa de UHMWPE, un 65% en masa de HDPE y un 20% en masa de PP, con un Mw de $4,9 \times 10^5$ y un calor de fusión de 70 J/g, una composición de PE que comprendía un UHMWPE y un HDPE con un punto de fusión de 135°C y una temperatura de dispersión cristalina de 100°C. Con la solución de poliolefina se formó una membrana microporosa de poliolefina B para una capa interior de la misma manera que en el ejemplo 1.

(3) Obtención de la membrana microporosa de tres capas

Se preparó una membrana microporosa de poliolefina de tres capas de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se laminaron dos membranas microporosas de poliolefina A para las capas de superficie sobre las dos superficies de la membrana microporosa de poliolefina B para una capa interior.

Las propiedades de cada membrana microporosa multicapa de poliolefina obtenida en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6 se midieron mediante los métodos siguientes. La temperatura de apagado se midió no sólo en las membranas microporosas multicapa, sino también en la primera y la segunda membranas microporosas de poliolefina de los ejemplos 1 a 5 y las membranas microporosas de poliolefina A y B de los ejemplos comparativos 1 a 6. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

(1) Grosor medio (μm)

El grosor de la membrana microporosa multicapa se midió en una posición longitudinal arbitraria y en intervalos de 5 mm a lo largo de una longitud de 30 cm en dirección transversal (TD) mediante un medidor del grosor de contacto, y el grosor medido se promedió.

(2) Permeabilidad al aire ($\text{s}/100 \text{ cm}^3/20 \mu\text{m}$)

La permeabilidad al aire P_1 de la membrana microporosa multicapa que tiene un grosor T_1 se midió según la norma JIS P8117 y se convirtió a la permeabilidad al aire P_2 para un grosor de 20 μm mediante la fórmula $P_2 = (P_1 \times 20)/T_1$.

(3) Porosidad (%)

Se midió por un método másico.

(4) Resistencia a la perforación con aguja ($\text{mN}/20 \mu\text{m}$)

Se midió la carga máxima al pinchar una membrana microporosa multicapa de grosor T_1 con una aguja de 1 mm de diámetro con una superficie final esférica (radio de curvatura R: 0,5 mm) a una velocidad de 2 mm/segundo. La carga máxima L_1 medida se convirtió en la carga máxima L_2 para un grosor de 20 μm mediante la fórmula $L_2 = (L_1 \times 20)/T_1$, y se consideró este valor como la resistencia a la perforación con aguja.

(5) Resistencia a la rotura por tracción y alargamiento a la rotura por tracción

Se midieron utilizando una pieza de ensayo rectangular de 10 mm de ancho según la norma ASTM D882.

(6) Tasa de encogimiento por calor (%)

Se midió tres veces la tasa de encogimiento de la membrana microporosa multicapa tras exponerla a 105°C durante 8 horas, en dirección longitudinal (MD) y en dirección transversal (TD), y los 3 valores obtenidos se promediaron.

(7) Temperatura de apagado

Mediante un analizador de calor/tensión/deformación (TMA/SS6000, disponible a través de Seiko Instruments, Inc.), se calentó una pieza de ensayo de 10 mm (TD) x 3 mm (MD) a una velocidad de 5°C/minuto desde la temperatura ambiente a la vez que se estiraba longitudinalmente bajo una carga de 2 g. La temperatura en un punto de inflexión observado cerca del punto de fusión se consideró una temperatura de apagado.

(8) Velocidad de apagado

Cada muestra de membrana microporosa multicapa se mantuvo en contacto con una placa a una temperatura controlada de 135°C durante diversos períodos a fin de medir su permeabilidad al aire. Los datos obtenidos se utilizaron para determinar el período (segundos) hasta que la permeabilidad al aire alcanzó los 100000 segundos/ 100 cm^3 (convertido al valor para un grosor de 20 μm), que se consideró una velocidad de SD.

(9) Temperatura de fusión (°C)

Utilizando el analizador de calor/tensión/deformación anterior, se calentó una pieza de ensayo de 10 mm (TD) x 3 mm (MD) a una velocidad de 5°C/minuto desde la temperatura ambiente, a la vez que se estiraba longitudinalmente bajo una carga de 2 g, a fin de medir la temperatura a la que la pieza de ensayo se rompía por fusión.

(10) Conformabilidad de película

Se arrolló una membrana microporosa multicapa de 500 m de longitud alrededor de un carrete, se colocó en una

ES 2 438 738 T3

cortadora longitudinal y se cortó por la mitad a lo largo de la dirección de avance a la vez que se desenrollaba a una velocidad de 50 m/minuto, y cada una de las láminas cortadas de 500 m de longitud se colocó en una barra fija y se arrolló alrededor de un carrete. Se recuperó el polvo fijado sobre la barra fija y se midió su masa.

5 Tabla 1

No.	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Composición de la resina					
Composición de polietileno					
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾	2,10x10 ⁶	2,10x10 ⁶	2,10x10 ⁶	2,10x10 ⁶
	% en peso	20	30	30	20
HDPE	Mw ⁽¹⁾	3,5x10 ⁵	3,5x10 ⁵	3,5x10 ⁵	3,5x10 ⁵
	% en peso	80	70	70	80
Composición de poliolefinas					
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾	2,10x10 ⁶	2,10x10 ⁶	2,10x10 ⁶	2,10x10 ⁶
	% en peso	15	15	5	15
HDPE	Mw ⁽¹⁾	3,5x10 ⁵	3,5x10 ⁵	3,5x10 ⁵	3,5x10 ⁵
	% en peso	65	65	55	65
PP	Mw ⁽¹⁾	5,3x10 ⁵	5,3x10 ⁵	5,3x10 ⁵	5,3x10 ⁵
	% en peso	20	20	40	20
	Calor de fusión (J/g)	96	96	96	96
Condiciones de producción					
Conc. de composición de PE (% en peso)		30	30	30	25
Conc. de composición de PO (% en peso)		25	25	30	25
Coextrusión					
Estructura de capas ⁽²⁾	-	-	-	-	(I)/(II)/(I)
Relación de masa ⁽³⁾	-	-	-	-	33,5/33/33,5
Estiramiento de la lámina de tipo gel					
Aumento (MD x TD) ⁽⁴⁾ /Temp. (°C)	5x5/115	5x5/115	5x5/115	5x5/115	5x5/115
Termofijación de lámina de tipo gel					
Temp. (°C)/tiempo (min)	-/-	-/-	-/-	123/10	-/-
Laminación					
Temperatura (°C)	110	110	110	110	-
Presión (MPa)	0,5	0,5	0,5	0,5	-
Estructura de capas ⁽⁵⁾	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	-
Relación de masa ⁽⁶⁾	33,5/33/33,5	33,5/33/33,5	33,5/33/33,5	33,5/33/33,5	-
Estiramiento ⁽⁷⁾					
Aumento (MD x TD) ⁽⁴⁾ /Temp. (°C)	1,6x1,6/110	1,6x1,6/110	1,6x1,6/110	1,6x1,6/110	-/-
Recocido ⁽⁸⁾					
Temp. (°C)/tiempo (min)	125/10	125/10	125/10	125/10	125/10
Propiedades					
Grosor promedio (µm)	24,9	24,8	25,0	24,9	24,8
Permeabilidad al aire (s/100 cm ³ /20 µm)	300	300	310	280	290
Porosidad (%)	44	43	40	48	43
Resistencia a la perforación con aguja ⁽⁹⁾	410/4.018	450/4.410	400/3.920	440/4.312	430/4.214
Resistencia a la rotura por tracción ⁽¹⁰⁾					
MD	1.350/132.300	1.400/137.200	1.320/129.360	1.370/134.260	1.370/134.260
TD	1.220/119.560	1.290/126.420	1.210/118.580	1.260/123.480	1.280/125.440
Alargamiento a la rotura por tracción (%) MD/TD	170/210	200/250	160/200	180/210	190/220
Tasa de encogimiento por calor (%) MD/TD	2/3	3/4	3/4	2/3	2/2
Temperatura de SD (°C) ⁽¹¹⁾	135/132/135	135/132/135	136/132/136	135/132/135	135/132/135
Velocidad de SD (s)	3	4	5	3	3
Temperatura de MD (°C)	175	178	180	175	175
Conformabilidad de película					
Polvo desprendido (g)	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas

Nota:

10 (1) Mw representa un peso molecular promedio en masa.

- (2) (I) representa una primera solución de poliolefina y (II) representa una segunda solución de poliolefina.
- (3) Relación de masas de contenido sólido de capa de superficie/capa interior/capa de superficie.
- (4) MD representa una dirección longitudinal y TD representa una dirección transversal.
- (5) (I) representa una primera membrana microporosa de poliolefina y (II) representa una segunda membrana microporosa de poliolefina.
- (6) Relación de masas de capa de superficie/capa interior/capa de superficie.
- (7) Estiramiento de una membrana microporosa multicapa.
- (8) Recocido de una membrana microporosa multicapa.
- (9) Las unidades son g/20 μm y mN/20 μm .
- (10) Las unidades son kg/cm² y kPa.
- (11) Las temperaturas de SD (°C) de una membrana microporosa multicapa, una primera membrana microporosa de poliolefina y una segunda membrana microporosa de poliolefina.

Tabla 2

No.	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6
Composición de la resina						
Composición de PO A						
UHMWPE Mw ⁽¹⁾	2,0x10 ⁶					
% en peso	15	8	15	20	10	20
HDPE Mw ⁽¹⁾	3,5x10 ⁵					
% en peso	65	32	65	80	40	80
PP Mw ⁽¹⁾	5,3x10 ⁵	5,3x10 ⁵	5,3x10 ⁵	-	5,3x10 ⁵	-
% en peso	20	60	20	-	50	-
Calor de fusión (J/g)	96	96	96	-	96	-
Composición de PO B						
UHMWPE Mw(1)	2,0x10 ⁶	2,0x10 ⁶	2,0x10 ⁶	2,0x10 ⁶	-	2,0x10 ⁶
% en peso	20	20	20	20	-	15
HDPE Mw(1)	3,5x10 ⁵	3,5x10 ⁵	3,5x10 ⁵	3,5x10 ⁵	-	3,5x10 ⁵
% en peso	80	80	80	80	-	65
PP Mw(1)	-	-	-	-	5,3x10 ⁵	4,9x10 ⁵
% en peso	-	-	-	-	100	20
Calor de fusión (J/g)	-	-	-	-	96	70
Condiciones de producción						
Conc. de composición de PO A (% en peso)	30	30	30	30	30	30
Conc. de composición de PO B (% en peso)	25	25	25	25	25	25
Estiramiento de la lámina de tipo gel Aumento (MD x TD) ⁽²⁾ /Temp. (°C)	5x5/115	5x5/115	5x5/115	5x5/115	1,6x1,0/115	5x5/115
Termofijación de lámina de tipo gel Temp. (°C)/tiempo (min)	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
Laminación Temperatura (°C)	110	110	110	110	110	110
Presión (MPa)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Estructura de capas ⁽³⁾	A/B/A	A/B/A	A/B	A/B/A	A/B	A/B/A
Relación de masa ⁽⁴⁾	33,5/33/33,5	33,5/33/33,5	50/50	33,5/33/33,5	50/50	33,5/33/33,5
Estiramiento ⁽⁵⁾ Aumento (MD x TD) ⁽²⁾ /Temp. (°C)	1,6x1,6/110	1,6x1,6/110	1,6x1,6/110	1,6x1,6/110	1,6x1,6/110	1,6x1,6/110

ES 2 438 738 T3

No.	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6
Composición de la resina						
Recocido ⁽⁶⁾						
Temp. (°C)/tiempo (min)	125/10	125/10	125/10	125/10	125/10	125/10
Propiedades						
Grosor promedio (µm)	24,8	25,0	24,9	24,9	25,1	24,9
Permeabilidad al aire (s/100 cm ³ /20 µm)	350	400	340	380	450	350
Porosidad (%)	38	36	39	38	34	38
Resistencia a la perforación con aguja ⁽⁷⁾	350/3.430	320/3.136	370/3.626	360/3.528	300/2.940	350/3.430
Resistencia a la rotura por tracción ⁽⁸⁾						
MD	1.250/112.500	1.200/117.600	1.230/120.540	1.260/123.480	1.190/116.620	1.240/121.520
TD	1.170//114.660	1.110/108.780	1.150/112.700	1.170/114.660	1.100/107.800	1.190/116.620
Alargamiento a la rotura por tracción (%) MD/TD	145 190	120 180	130 170	110 150	100/100	160/200
Tasa de encogimiento por calor (%) MD/TD	6/4	8/7	6/4	7/8	12/13	6/5
Temperatura de SD (°C) ⁽⁹⁾	140/140/133	170/170/132	140/140/132	165/132/165	170/145/170	135/132/135
Velocidad de SD (s)	15	45	11	42	75	3
Temperatura de MD (°C)	175	180	175	180	185	159
Conformabilidad de película						
Polvo desprendido (g)	46	50	30	Trazas	27	Trazas

Nota:

- 5 (1) Mw representa un peso molecular promedio en masa.
- (2) MD representa una dirección longitudinal, y TD representa una dirección transversal.
- 10 (3) A representa una membrana microporosa de poliolefina A, y B representa una membrana microporosa de poliolefina B.
- (4) Relación de masas de capa de superficie/capa interior/capa de superficie.
- (5) Estiramiento de una membrana microporosa multicapa.
- 15 (6) Recocido de una membrana microporosa multicapa.
- (7) Las unidades son g/20 µm y mN/20 µm.
- 20 (8) Las unidades son kg/cm² y kPa.
- (9) Las temperaturas de SD (°C) de una membrana microporosa multicapa, una membrana microporosa PO A y una membrana microporosa PO B.

25 Resulta evidente a partir de la tabla 1 que, debido a que cada membrana microporosa multicapa de poliolefina de los ejemplos 1 a 5 comprendía una capa interior y capas de resina de polietileno en las dos superficies de la capa interior, estando formada la capa interior por una resina de polietileno y por polipropileno con un calor de fusión (ΔH_m) de 90 J/g o mayor, siendo el contenido de polipropileno del 50% en masa o menor con respecto al 100% en masa del total de la resina de polietileno y el polipropileno de la capa interior, tenía una temperatura de SD de sólo 136°C o menor, siendo la diferencia de temperatura de SD entre la capa de superficie y la capa interior menor o igual que 4°C, y exhibió una velocidad de SD de 5 segundos o menos, una temperatura de fusión de hasta 175°C o mayor, y una buena conformabilidad de película (desprendimiento de polipropileno extremadamente bajo durante el corte longitudinal), así como unas propiedades mecánicas, una permeabilidad y una estabilidad dimensional excelentes.

35 Por otro lado, dado que las membranas de los ejemplos comparativos 1 y 2 contenían polipropileno no en la capa interior, sino en la capa exterior, tenían temperaturas de SD más elevadas, velocidades de SD más bajas, un mayor desprendimiento de polvo de polipropileno y una resistencia mecánica y una estabilidad dimensional peores que las de los ejemplos 1 a 5. Dado que la membrana del ejemplo comparativo 2 contenía mucho más polipropileno en la

capa exterior, tenía una temperatura de SD de hasta 170°C, una baja velocidad de SD de 45 segundos, una diferencia de temperatura de SD de hasta 38°C entre la capa de superficie y la capa interior, y mala permeabilidad.

5 Dado que la membrana de dos capas del ejemplo comparativo 3 tenía una capa que contenía polipropileno, exhibió una temperatura de SD más elevada, una velocidad de SD más baja y mayor desprendimiento de polvo de polipropileno que en los ejemplos 1 a 5.

También tenía una resistencia mecánica y una estabilidad dimensional peores que en los ejemplos 1 a 5.

10 La membrana del ejemplo comparativo 4 contenía polipropileno únicamente en la capa interior, siendo el contenido de polipropileno mayor del 50% en masa con respecto al 100% en masa del total de la resina de polietileno y el polipropileno de la capa interior. Por consiguiente, a pesar de su aceptable conformabilidad de película, tenía una temperatura de SD de hasta 165°C, una baja velocidad de SD de 42 segundos y una diferencia de temperatura de SD de hasta 33°C entre la capa de superficie y la capa interior. Además, tenía una resistencia mecánica y una
15 estabilidad dimensional peores que en los ejemplos 1 a 5.

Dado que la membrana de dos capas del ejemplo comparativo 5 tenía una capa de polipropileno, tenía una temperatura de SD de hasta 170°C, una baja velocidad de SD de 75 segundos, una diferencia de temperatura de SD de hasta 25°C entre la capa de superficie y la capa interior, y un mayor desprendimiento de polvo de polipropileno que en los ejemplos 1 a 5. Además, tenía una permeabilidad, una resistencia mecánica y una estabilidad
20 dimensional peores que en los ejemplos 1 a 5.

Dado que la capa interior de la membrana del ejemplo comparativo 6 contenía polipropileno con un calor de fusión (ΔH_m) menor de 90 J/g, tenía una temperatura de fusión de 159°C, menor que las de los ejemplos 1 a 5 (de 175°C a 180°C).
25

Efecto de la invención

30 La membrana microporosa multicapa de poliolefina según la presente invención presenta una temperatura de apagado baja, una velocidad de apagado elevada y una alta temperatura de fusión elevada, así como una conformabilidad de película, unas propiedades mecánicas, una permeabilidad y una estabilidad dimensional excelentes. La utilización de estas membranas microporosas de poliolefina multicapa para separadores proporciona baterías con una seguridad (resistencia al calor, resistencia a la compresión, etc.) y una productividad excelentes.

REIVINDICACIONES

5 1. Membrana de poliolefina microporosa multicapa que presenta por lo menos tres capas, que comprende unas primeras capas microporosas realizadas en una resina de polietileno para constituir por lo menos ambas capas de superficie, y por lo menos una segunda capa microporosa, que comprende una resina de polietileno y polipropileno y está dispuesta entre ambas capas de superficie, incluyendo la resina de polietileno en las primeras capas microporosas un polietileno de peso molecular ultraalto, siendo el calor de fusión (ΔH_m) del polipropileno medido por calorimetría diferencial de barrido de 90 J/g o superior, y siendo el contenido de polipropileno en la segunda capa microporosa de 50% en masa o inferior sobre la base de 100% en masa del total de la resina de polietileno y el polipropileno.

15 2. Separador de batería formado por una membrana de poliolefina microporosa multicapa que presenta por lo menos tres capas, comprendiendo la membrana de poliolefina microporosa multicapa unas primeras capas microporosas realizadas en una resina de polietileno para constituir por lo menos ambas capas de superficie, y por lo menos una segunda capa microporosa que comprende una resina de polietileno y polipropileno dispuesta entre ambas capas de superficie, incluyendo la resina de polietileno en las primeras capas microporosas un polietileno de peso molecular ultraalto, siendo el calor de fusión (ΔH_m) del polipropileno medido por calorimetría diferencial de barrido de 90 J/g o superior, siendo el contenido de polipropileno en la segunda capa microporosa de 50% en masa o inferior sobre la base de 100% en masa del total de la resina de polietileno y el polipropileno.

20

Fig. 1

