

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 219**

51 Int. Cl.:

B29C 55/12 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
C08J 9/18 (2006.01)
B29C 55/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2009 E 09737847 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2274152**

54 Título: **Lámina de membrana monocapa para baterías con función de desconexión**

30 Prioridad:

02.05.2008 DE 102008021994

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

25.04.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 457 219 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).

LÁMINA DE MEMBRANA MONOCAPA PARA BATERÍAS CON FUNCIÓN DE DESCONEXIÓN**DESCRIPCIÓN**

- 5 La presente invención se refiere a una lámina microporosa y a su utilización como separador en baterías.
- Los aparatos modernos precisan de una fuente de energía, como baterías o acumuladores, que permiten una utilización independiente del lugar. Las baterías tienen el inconveniente de que luego hay que deshacerse de ellas ecológicamente. Por ello se utilizan cada vez más acumuladores (baterías secundarias), que pueden cargarse una y otra vez desde la red con ayuda de cargadores. Los acumuladores de níquel-cadmio (acumuladores NiCd) pueden por ejemplo alcanzar unos 1000 ciclos de carga si su utilización es adecuada.
- 10 Las baterías y acumuladores están compuestos siempre por dos electrodos, que se sumergen en una solución de electrolito y un separador, que separa ánodo y cátodo. Los distintos tipos de acumuladores se diferencian en el material utilizado para los electrodos, el electrolito y el separador utilizado. Al cargar, se hace fluir una corriente a través del acumulador. El flujo de corriente inicia la reacción electroquímica en los electrodos. Cuando está cargado el acumulador, puede tomarse corriente del mismo hasta que finaliza la reacción química inversa a la del proceso de carga.
- 15 Un separador de batería tiene la misión de separar espacialmente cátodo y ánodo en baterías, o bien electrodo negativo y positivo en acumuladores. El separador debe ser una barrera que aísla eléctricamente ambos electrodos entre sí, para evitar cortocircuitos internos. Pero a la vez debe ser el separador permeable a los iones, para que puedan transcurrir en la celda las reacciones electroquímicas.
- 20 Un separador de batería debe ser delgado, para que la resistencia interna sea lo más baja posible y pueda lograrse una elevada compacidad. Sólo así son posibles buenos datos de potencia y elevadas capacidades. Adicionalmente es necesario que los separadores absorban el electrolito y que cuando las celdas están llenas, garanticen el intercambio de iones. Mientras hace tiempo se utilizaron entre otros tejidos, se utilizan hoy en día predominantemente materiales de poros finos, como velos sin tejer y membranas.
- 25 Al igual que hay distintos sistemas de baterías, deben ser diferentes también los separadores allí utilizados, por ejemplo en cuanto a los electrolitos a los que están sometidos en el curso de su vida útil. Otro criterio para elegir los separadores es el precio. Los separadores que son estables a lo largo de muchos ciclos de carga-descarga están fabricados a partir de materiales más valiosos que los que se utilizan en baterías desechables económicas.
- 30 En particular en baterías de litio es un problema la aparición de cortocircuitos. Con la carga térmica puede llegarse en las baterías de iones de litio a que se funda el separador de la batería y con ello a un cortocircuito con consecuencias desastrosas. Similares peligros existen cuando las baterías de litio se dañan mecánicamente o se sobrecargan debido a una electrónica defectuosa de los cargadores.
- 35 Para aumentar la seguridad de las baterías de iones de litio, se desarrollaron en el pasado separadores de desconexión (membranas shut down). Estos separadores especiales cierran sus poros en un tiempo muy corto a una determinada temperatura, claramente inferior al punto de fusión o al punto de inflamación del litio. Con ello se evitan en gran medida las consecuencias catastróficas de un cortocircuito en las baterías de litio.
- 40 No obstante a la vez se desea que los separadores tengan también una elevada resistencia mecánica, que queda asegurada utilizando materiales con elevada temperatura de fusión. Así son ventajosas por ejemplo membranas de polipropileno debido a su buena resistencia a la perforación, pero el punto de fusión del polipropileno, a unos 164°C, se encuentra muy próximo al punto de inflamación del litio (170°C).
- 45 Se conoce según el estado de la técnica la combinación de membranas de polipropileno con otras capas, constituidas por materiales con un punto de fusión inferior, por ejemplo de polietileno. Tales modificaciones de los separadores no deberían, naturalmente, influir perjudicialmente sobre las demás características, como por ejemplo la porosidad, y no deberían impedir la migración de los iones. No obstante, la inclusión de capas de polietileno influye sobre la permeabilidad y la resistencia mecánica del separador en su conjunto muy negativamente. Además la adherencia de las capas de polietileno sobre el polipropileno es problemática, con lo que sólo pueden coextrusionarse polímeros especialmente elegidos de ambas clases.
- 50 La tarea de la presente invención consistía en proporcionar un separador para baterías que presente una función de desconexión y una resistencia mecánica sobresaliente. Además debe ser posible fabricar la membrana mediante procedimientos sencillos y económicos.
- 55
- 60
- 65

La tarea que sirve de base a la invención se resuelve mediante una lámina separadora orientada biaxialmente, monocapa y microporosa con función de desconexión para baterías o acumuladores de homopolímero de propileno y copolímero en bloque de propileno I y agente de nucleación β , conteniendo la capa de 50 a 90% en peso de homopolímero de propileno, de 10 a 50% en peso de copolímero en bloque de propileno I y de 50 ppm a 5% en peso de agente de nucleación β , siendo el contenido en comonomero de etileno del copolímero en bloque de propileno I de entre un 10 y un 25% y comenzando la zona de fusión del copolímero en bloque de propileno a una temperatura en la gama de 50 a 120°C.

Sorprendentemente presenta la lámina correspondiente a la invención, cuando se utiliza como separador, tanto una resistencia mecánica muy buena como también la función de desconexión deseada. La permeabilidad al gas de la lámina se reduce significativamente cuando la lámina se somete a una temperatura más elevada. Por ejemplo aumenta el índice de Gurley en al menos un 30% (referido al valor inicial), preferiblemente en un 40 a 80% después de un tratamiento térmico durante un minuto a 130 °C. En general presenta la lámina correspondiente a la invención tras este tratamiento de temperatura (1min@130°C) un índice de Gurley de al menos 6000 s, preferiblemente de 10.000 a 500.000 s, en particular de 15.000 a 100.000 s. Así puede impedir la lámina con efectividad, cuando se utiliza según la invención como separador en baterías, las consecuencias de un cortocircuito. Si como consecuencia de un cortocircuito resultan temperaturas elevadas en el interior de la batería, se cierran los poros del separador debido a la adición del copolímero en bloque especial I en poco tiempo tal que se impide que continúen pasando los iones y se interrumpe la reacción en cadena.

La lámina contiene como componentes principales un homopolímero de propileno y un copolímero en bloque de propileno I y al menos un agente de nucleación β , así como dado el caso otras poliolefinas en pequeñas cantidades, tal que no influyen negativamente sobre la porosidad y otras características esenciales y dado el caso aditivos usuales, por ejemplo estabilizadores, neutralizantes y/o partículas incompatibles, en cantidades efectivas en cada caso.

En el marco de la invención contiene la capa de un 50 a un 90%, preferiblemente de un 50 a un 80%, en particular de 55 a 75% de homopolímeros de propileno y de 10 a 50% en peso de copolímeros en bloque de propileno I, preferiblemente de 20 a 50% en peso, en particular de 25 a 45% en peso y de 50 ppm a 5% en peso, preferiblemente entre 50-10.000 ppm de al menos un agente de nucleación β , referido al peso de la capa. En el caso de que la capa contenga otras poliolefinas, se reduce correspondientemente la proporción de homopolímeros de propileno. En general la cantidad de polímeros adicionales será de 0 a <30% en peso, preferiblemente de 0 a 20% en peso, en particular de 0,5 a 5% en peso, cuando los mismos estén incluidos adicionalmente. De la misma manera es válido reducir la citada proporción de homopolímeros de propileno cuando se utilizan cantidades mayores de hasta un 5% en peso de agentes de nucleación.

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

El copolímero en bloque de propileno I de la capa contiene predominantemente, es decir, en más del 50% en peso, unidades de propileno. Son comonomeros adecuados en la cantidad correspondiente, por ejemplo <50% en peso: 1 a 30% en peso; 1 a 10% en peso, etileno, butileno o alquenos homólogos de mayor grado, entre los cuales se prefiere el etileno. Este copolímero de bloque I presenta un comportamiento especial en cuanto a fusión y origina a temperaturas elevadas el cierre de los poros, con lo que desciende claramente la permeabilidad de la lámina microporosa. La lámina tiene así una función de desconexión.

El punto de fusión (máximo de la curva DSC) del copolímero en bloque I se encuentra en general por debajo de 150°C, preferiblemente en una gama de 100 a 145°C. Los copolímeros en bloque II con un punto de fusión más alto de más de 150°C no cierran los poros con la rapidez deseada a temperaturas inferiores a la del punto de inflamación del litio.

Adicionalmente es esencial que el copolímero de bloque I comience a fundirse a temperaturas relativamente bajas, es decir, la zona de fusión según DSC comienza a una temperatura de 50 a 120°C, preferiblemente de 50 a 110°C, en particular comienza la zona de fusión a 55 a 100°C. Esto significa que

la zona de fusión comienza a una temperatura determinada que se encuentra dentro de las citadas gamas de temperatura y que caracteriza el comienzo del proceso de fusión.

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

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

15 Dado el caso puede contener la capa adicionalmente a los homopolímeros de propileno y copolímeros en bloque de propileno I otras poliolefinas. La proporción de estas otras poliolefinas se encuentra por lo general por debajo del 30%, preferiblemente en una gama de 1 a 25% en peso. Otras poliolefinas son por ejemplo copolímeros estadísticos de etileno y propileno con un contenido en etileno del 20% en peso o menos, copolímeros estadísticos de propileno con olefinas C_4C_8 con un contenido en olefinas de 20% en peso o menos, terpolímeros del propileno, etileno y butileno con un contenido en etileno de un 10% en peso o menos y con un contenido en butileno del 15% o menos, o polietilenos, como HOPE, LDPE, VLDPE, MDPE y LLDPE.

25 Dado el caso puede contener adicionalmente la capa otros diversos copolímeros en bloque de propileno II, distintos de los copolímeros en bloque de propileno I descritos de bajo punto de fusión. Tales otros copolímeros en bloque de propileno II tienen un punto de fusión de más de 140 hasta 170°C, preferiblemente de 150 a 165°C, en particular de 150 a 160°C y una zona de fusión que comienza a más de 120°C, preferiblemente en una gama de 120-140°C. El contenido en comonómeros, preferiblemente etileno, es en general inferior al contenido en comonómeros de los copolímeros en bloque I y se encuentra por ejemplo entre 1 y 20% en peso, preferiblemente entre 1 y 10% en peso. El índice de fluidez en caliente de los copolímeros en bloque de propileno II se encuentra en general en una gama de 1 a 20 g/10 min, preferiblemente de 1 a 10 g/10 min. La proporción de los otros copolímeros en bloque de propileno II en la capa se encuentra en general por debajo del 30%, preferiblemente en una gama de 1 a 20% en peso referido al peso de la capa. También aquí se reduce correspondientemente el contenido en homopolímero de propileno.

35 Como agentes de nucleación β para la capa microporosa son básicamente adecuados todos los aditivos conocidos que favorecen la formación de cristales β del polipropileno al enfriar la masa fundida de polipropileno. Tales agentes de nucleación β , así como también su forma de actuación en una matriz de polipropileno, se conocen de por sí por el estado de la técnica y se describirán a continuación en detalle.

40 Del polipropileno se conocen diversas fases cristalinas. Al enfriar una masa fundida usualmente se forma predominantemente el PP α -cristalino, cuyo punto de fusión se encuentra en unos 158-162°C. Mediante una determinada conducción de la temperatura puede generarse al enfriar una pequeña proporción de fase β -cristalina, que en comparación con la modificación α -monoclina presenta, con 148-150°C, un punto de fusión claramente inferior. Por el estado de la técnica se conocen aditivos que originan un aumento de la proporción de la modificación β al enfriar el polipropileno, por ejemplo α -quinacridona, dihidroquinacridina o sales cálcicas del ácido ftálico.

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

50 Adicionalmente a los agentes de nucleación, es importante mantener una determinada gama de temperaturas y tiempos de permanencia a estas temperaturas al enfriar la película de fusión para alcanzar una elevada proporción de polipropileno β -cristalino. El enfriamiento de la película de fusión se realiza preferiblemente a una temperatura de 60 a 130°C, en particular de 80 a 120°C. Un enfriamiento lento favorece igualmente el crecimiento de la β -cristalita, por lo que la velocidad de extracción, es decir, la velocidad con la que corre la película de fusión sobre el primer cilindro enfriador debe ser lenta, para que los tiempos necesarios de permanencia a las temperaturas elegidas sean suficientemente largos. La velocidad de extracción es preferentemente de menos de 25 m/min, en particular de 1 a 20 m/min.

ES 2 457 219 T3

Las formas de ejecución especialmente preferentes de la lámina microporosa correspondiente a la invención contienen de 50 a 10.000, preferiblemente de 50 a 5000 ppm, en particular de 50 a 2000 ppm de pimelato cálcico o suberato cálcico en la correspondiente capa.

5 La lámina de membrana microporosa es monocapa. El espesor de la lámina de membrana se encuentra en general en una gama de 15 a 100 μm , preferiblemente de 20 a 80 μm . La lámina microporosa puede dotarse de un tratamiento de corona, a la llama o de plasma, para mejorar el llenado con electrolitos.

10 La densidad de la lámina de membrana microporosa se encuentra en general en una gama de 0,2 a 0,6 g/cm^3 , preferiblemente de 0,3 a 0,5 g/cm^3 . Para utilizar la lámina como separador en baterías debe presentar la lámina un índice de Gurley de 100 a 5000 s, preferiblemente de 500 a 2000 s. Éste es evidentemente el índice de Gurley antes del tratamiento térmico. El punto de burbuja de la lámina no debe encontrarse por encima de 350nm, preferiblemente 50 a 300nm y el diámetro medio de los poros debe encontrarse en la gama de 50 a 100 nm, preferiblemente en la gama de 60-80 nm.

15 Bajo "función de desconexión" se entiende en el sentido de la presente invención una permeabilidad al gas reducida bajo la influencia de una temperatura elevada. El índice de Gurley de la lámina se incrementa en al menos un 30%, preferiblemente en un 40-80% respecto al valor inicial cuando se somete la lámina durante un minuto a una temperatura de 130°C. En general presentan las láminas correspondientes a la invención tras este tratamiento térmico (1min@130°C) un índice de Gurley de al menos 6000 s, preferiblemente de 10.000 a 500.000 s, en particular de 15.000 a 100.000 s. La determinación se realiza básicamente según el método descrito para determinar la permeabilidad al gas, en el que se realiza esta medición antes y después de someter la lámina al tratamiento térmico.

25 La lámina porosa correspondiente a la invención se fabrica preferiblemente según el procedimiento de extrusión conocido.

30 En el marco de este procedimiento se procede tal que las mezclas de homopolímero de propileno, copolímero en bloque de propileno I y agentes de nucleación β de la capa se funden en un extrusor y se extrusionan a través de una boquilla plana sobre un cilindro de extracción, sobre el que se solidifica la película de fusión formando la β -cristalita y se enfría. Las temperaturas de enfriamiento y los tiempos de enfriamiento se eligen tal que resulta una proporción lo más alta posible de polipropileno β -cristalino en la lámina preliminar. Esta lámina preliminar con una elevada proporción en polipropileno β -cristalino se estira a continuación biaxialmente tal que al estirla se realiza una transformación de la β -cristalita en α -polipropileno. La lámina estirada biaxialmente se fija térmicamente al final y dado el caso se somete sobre una superficie a un tratamiento de corona, de plasma o de llama.

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

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

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

55 El estiraje longitudinal se realiza convenientemente con ayuda de dos cilindros que marchan a distinta velocidad, en función de la relación de estiraje que se pretende y el estiraje transversal con ayuda del correspondiente marco tensor biaxial.

Al estiraje biaxial de la lámina le sigue en general su termofijación (tratamiento térmico), manteniéndose la lámina durante unos 0,5 a 10 s a una temperatura de 110 a 130°C. A continuación se enrolla la lámina de la forma usual con un equipo para bobinar.

60 Dado el caso y tal como antes se ha indicado, tras el estiraje biaxial se trata a la corona, el plasma o la llama una superficie de la lámina según uno de los métodos conocidos.

Para caracterizar las materias primas y las láminas se utilizaron los siguientes métodos de medida:

65 Índice de fluidez en caliente

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

Puntos de fusión y comienzo de la zona de fusión

5 Los polímeros termoplásticos semicristalinos como por ejemplo polímeros de propileno no poseen, debido a las distintas zonas o fases cristalinas, un punto de fusión fijo, sino una zona de fusión. Por lo tanto el punto de fusión y la zona de fusión son valores que se deducen de una forma exactamente definida de una curva DSC del correspondiente polímero. Durante la medición DSC se aporta al polímero, con una determinada velocidad de calentamiento, una cierta cantidad de calor por unidad de tiempo y se registra el flujo de calor en función de la temperatura, es decir, se mide la variación de la entalpía como evolución del flujo de calor distinto de la de la curva de base. Bajo curva de base se entiende la parte (lineal) de la curva en la que no hay ninguna transformación de fase. Aquí existe una relación lineal entre la cantidad de calor aportada y la temperatura. En la zona en la que tienen lugar los procesos de fusión aumenta el flujo de calor en la cantidad de energía de fusión necesaria y la curva DSC asciende. En la zona en la que funden la mayoría de las cristalitas pasa la curva por un máximo y cae de nuevo una vez que se han fundido todas las cristalitas hasta la línea de base. El punto de fusión es en el sentido de la presente invención el máximo de la curva DSC. El comienzo de la zona de fusión es en el sentido de la presente invención aquella temperatura a la que la curva DSC se desvía de la curva de base y comienza el ascenso de la curva DSC.

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

25 Contenido en β de la lámina preliminar

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

35 Densidad

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

Permeabilidad (índice de Gurley)

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

45 Función de desconexión

50 La función de desconexión se determina mediante mediciones de Gurley antes y después de un tratamiento térmico a una temperatura de 130°C. El índice de Gurley de la lámina se mide tal como antes se ha descrito. A continuación se somete la lámina durante un minuto en el horno a la temperatura de 130°C. A continuación se determina de nuevo el índice de Gurley tal como se ha descrito. La función de desconexión resulta cuando la lámina presenta tras el tratamiento térmico un índice de Gurley que ha aumentado en al menos un 30% y/o cuando el índice de Gurley es tras el tratamiento térmico de al menos 6000 s.

55 La invención se describirá ahora mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo comparativo 1

60 Según el procedimiento de extrusión se extrusionó a partir de una boquilla de ranura ancha, para una temperatura de extrusión de 240 a 250°C, una lámina preliminar de una sola capa. Esta lámina preliminar se estiró primeramente sobre un cilindro enfriador y se enfrió. A continuación se orientó la lámina preliminar en las direcciones longitudinal y transversal y finalmente se fijó. La lámina tenía la siguiente composición:

65 Aproximadamente un 80% en peso de homopolimerizado de propileno muy isotáctico (PP) con una isotacticidad ¹³C-NMR del 97% y un componente soluble en n-heptano del 2,5% en peso (referido a

ES 2 457 219 T3

100% de PP) y un punto de fusión de 165°C; y un índice de fusión en caliente de 2,5 g/10 min a 230°C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y aproximadamente 20% en peso de copolímero en bloque de propileno-etileno II con un MFI (230°C y 2,16 kg) de 5,0 g/10 min y un punto de fusión de 164°C, comenzando la zona de fusión a 130°C (DSC)
0,2% en peso de pimelato de Ca como agente de nucleación β

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

10 La mezcla de polímeros fundida se extrajo tras la extrusión sobre un primer cilindro de extracción y otro trío de cilindros y se solidificó, a continuación se estiró longitudinalmente, se estiró transversalmente y se fijó, eligiéndose en detalle las siguientes condiciones:

15 Extrusión: temperatura de extrusión 235°C
Cilindro de extracción: temperatura 113°C, tiempo de permanencia sobre el cilindro de estiraje 48 seg
Estiraje longitudinal: cilindro de estiraje T = 90°C
Estiraje longitudinal en el factor 3,0
Estiraje transversal: paneles de calentamiento T = 143°C
20 Paneles de estiraje T = 130°C
Estiraje transversal en el factor 3,0.

La lámina porosa así fabricada tenía aproximadamente 37 μm de espesor y presentaba una densidad de 0,46 g/cm³ y tenía un aspecto blanco opaco uniforme. El índice de Gurley era de 700 s. Tras el tratamiento térmico en el horno a 130°C durante 1 min no se observó cambio alguno en el índice de Gurley.

Ejemplo comparativo 2

30 Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo comparativo 1. A diferencia del ejemplo comparativo 1 se incrementó la proporción de copolímero en bloque II del 20% en peso al 40% en peso y se redujo la correspondiente proporción en homopolímero del 80% al 60%. El índice de Gurley era de 1000s. Tampoco esta membrana mostró tras el tratamiento térmico en el horno a 130°C durante 1 min ninguna alteración.

35 Ejemplo 1

Según el procedimiento de extrusión se extrusionó a partir de una boquilla de ranura ancha, a una temperatura de extrusión de 240 a 250°C, una lámina preliminar monocapa. Esta lámina preliminar se extrajo primeramente sobre un cilindro enfriador y se enfrió. A continuación se orientó la lámina preliminar longitudinal y transversalmente y finalmente se fijó. La lámina tenía la siguiente composición:

45 Aproximadamente 60% en peso de homopolimerizado de propileno muy isotáctico (PP) con una isotacticidad ¹³C-NMR del 97% y un componente soluble en n-heptano del 2,5% en peso (referido a 100% de PP) y un punto de fusión de 165°C y un índice de fusión en caliente de 2,5 g/10 min a 230°C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y aproximadamente 40% en peso de copolimerizado en bloque de propileno-etileno I con un contenido en etileno del 18% en peso referido al copolímero de bloque y un MFI (230°C y 2,16 kg) de 0,8 g/10 min y un punto de fusión de 144°C, comenzando la zona de fusión a 70°C (DSC)
50 0,2% en peso de pimelato de Ca como agente de nucleación β

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

55 La mezcla de polímeros fundida se extrajo tras la extrusión a través de un primer cilindro de estiraje y otro trío de cilindros y se solidificó, a continuación se estiró longitudinalmente, se estiró transversalmente y se fijó, eligiéndose en detalle las siguientes condiciones:

60 Extrusión: temperatura de extrusión 235°C
Cilindro de estiraje: temperatura 113°C, tiempo de permanencia sobre el cilindro de estiraje 48 seg
Estiraje longitudinal: cilindro de estiraje T = 90°C
Estiraje longitudinal en el factor 3,0
Estiraje transversal: paneles de calentamiento T = 135°C
65 Paneles de estiraje T = 130°C
Estiraje transversal en el factor 3,0.

La lámina porosa así fabricada tenía unos 37 μm de espesor y presentaba una densidad de 0,46 g/cm³ y tenía un aspecto blanco opaco uniforme. El índice de Gurley era de 4500 s. Tras el tratamiento térmico en el horno a 130°C durante 1 min el índice de Gurley era > 10.000 s.

Ejemplo 2

5 Se fabricó una lámina tal como se describe en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, se redujo la relación de estiraje longitudinal de 3,5 a 3,0%. La lámina porosa así fabricada tenía aprox. 45 µm de espesor, presentaba una densidad de 0,37 g/cm³ y mostraba un aspecto opaco blanco ligeramente nublado. El índice de Gurley era de 1600 s. Tras el tratamiento térmico en el horno a 130°C durante un minuto, el índice de Gurley era > 10.000 s.

10 Ejemplo 3

15 Se fabricó una lámina tal como se describe en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, se redujo ahora la proporción de copolímero de bloque de propileno I a un 30% en peso. La proporción del homopolímero de propileno se incrementó correspondientemente hasta el 70% en peso. La lámina porosa así fabricada tenía aproximadamente 40 µm de espesor, presentaba una densidad de 0,44 g/cm³ y mostraba un aspecto opaco blanco uniforme. El índice de Gurley era de 3500 s. Tras el tratamiento térmico en el horno a 130°C durante un minuto, el índice de Gurley era > 10.000 s.

20 Ejemplo 4

25 Se fabricó una lámina tal como se describe en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, se utilizó ahora un 30% en peso del copolímero en bloque de propileno I y adicionalmente un 20% en peso del copolímero en bloque de propileno II del ejemplo comparativo I. La proporción del homopolímero de propileno se redujo correspondientemente al 50% en peso.

La lámina porosa así fabricada tenía aproximadamente 35 µm de espesor, presentaba una densidad de 0,42 g/cm³ y mostraba un aspecto opaco blanco uniforme. El índice de Gurley era de 3200 s. Tras el tratamiento térmico en el horno a 130°C durante un minuto, el índice de Gurley era > 10.000 s.

30 La comprobación del efecto de desconexión se aportó al alcanzarse un índice de Gurley de 10.000 s. Por lo tanto la medición se interrumpió tras 10.000 s y se comprobó que el índice de Gurley real se encuentra por encima de 10.000 s.

Tabla

35

Ejemplo	Índice de Gurley, seg	Índice de Gurley, seg, tras tratamiento térmico	Módulo E en MD/TD N/mm ²
VB 1	700	700	820/1800
VB 2	1000	1000	780/1700
B1	2600	>10.000	870/1600
B2	1600	>10.000	770/1500
B3	3500	>10.000	800/1700
B4	3200	>10.000	700/1400

Reivindicaciones

- 5 1. Lámina separadora orientada biaxialmente, monocapa y microporosa con función de desconexión para baterías o acumuladores de homopolímero de propileno y copolímero en bloque de propileno I y agente de nucleación β ,
caracterizada porque la capa contiene de 50 a 90% en peso de homopolímero de propileno, de 10 a 50% en peso de copolímero en bloque de propileno I y de 50 ppm a 5% en peso de agente de nucleación β , siendo el contenido en comonomero de etileno del copolímero en bloque de propileno I de entre un 10 y un 25% y comenzando la zona de fusión del copolímero en bloque de propileno I a una temperatura en la gama de 50 a 120°C.
- 10 2. Lámina según la reivindicación 1,
caracterizada porque el copolímero en bloque de propileno I presenta un punto de fusión inferior a 150°C.
- 15 3. Lámina según la reivindicación 1 ó 2,
caracterizada porque el copolímero en bloque de propileno I presenta un índice de fluidez en caliente de 0,1 a 10g/10 min (para 2,16 kg y 230°C).
- 20 4. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizada porque adicionalmente se incluye otro copolímero en bloque de propileno II que presenta un punto de fusión de 150 a 170°C y cuya zona de fusión comienza a una temperatura superior a 120°C.
- 25 5. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizada porque el otro copolímero en bloque de propileno II presenta un contenido en etileno o butileno de 1 a 20% en peso y un índice de fluidez en caliente de 1 a 20 g/10 min (a 2,16 kg y 230°C).
- 30 6. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 5,
caracterizada porque la capa contiene de un 50 a 80% en peso de homopolímero de propileno, de un 20 a 50% en peso de copolímero en bloque de propileno I y de 50 a 10.000 ppm de agente de nucleación β .
- 35 7. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizada porque el homopolímero de propileno es un polipropileno muy isotáctico con una isotacticidad de cadena (^{13}C -NMR) de 95 a 98%.
- 40 8. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 7,
caracterizada porque el agente de nucleación es una sal de calcio del ácido pimélico o del ácido subérico o bien una carboxamida.
- 45 9. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 8,
caracterizada porque la densidad de la lámina se encuentra en una gama de 0,2 a 0,6 g/cm³.
- 50 10. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 9,
caracterizada porque la lámina presenta un índice de Gurley de 100 a 5.000 s/100 cm³.
- 55 11. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 10,
caracterizada porque la lámina presenta un espesor de 15 a 100 μm .
- 60 12. Procedimiento para fabricar una lámina según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11,
caracterizado porque la lámina está fabricada según el procedimiento del rame o marco tensor y la temperatura del cilindro de estiraje se encuentra en una gama de 60 a 130°C.
- 65 13. Procedimiento según la reivindicación 12,
caracterizado porque la lámina previa no estirada presenta un contenido en cristalitas β del 40 al 95%.
14. Procedimiento según la reivindicación 12 ó 13,
caracterizado porque la lámina se estira en dirección longitudinal y transversal a una temperatura que se encuentra por debajo del comienzo de la zona de fusión del copolímero de bloque de propileno.
15. Utilización de una lámina según una de las reivindicaciones 1 a 11 como separador en baterías o acumuladores.