

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 484 172**

51 Int. Cl.:

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2010 E 10792945 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2517286**

54 Título: **Película de separador, su procedimiento de fabricación, supercondensador, batería y condensador provistos de la película**

30 Prioridad:

21.12.2009 FR 0959313

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

11.08.2014

73 Titular/es:

**BOLLORE (100.0%)
Odet Ergué-Gabéric
29500 Ergué Gabéric, FR**

72 Inventor/es:

**AZAIS, PHILIPPE;
TAMIC, LUCIEN;
HUITRIC, ANDRÉ;
PAULAIS, FRÉDÉRIC y
ROHEL, XAVIER**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 484 172 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

Película de separador, su procedimiento de fabricación, supercondensador, batería y condensador provistos de la película.

5 La invención se refiere a una película de separador para dispositivo que sirve para almacenar energía eléctrica, siendo la película porosa y estando orientada.

10 Así, las aplicaciones previstas son, por ejemplo, los supercondensadores eléctricos que funcionan bien en medio acuoso o bien en medio orgánico, las baterías eléctricas y pilas eléctricas, y particularmente las pilas primarias y baterías secundarias de litio-ion y de metal-polímero, así como los condensadores electrolíticos.

15 Las membranas separadoras utilizadas en los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica son de varios tipos y están en función de los rendimientos buscados.

20 En los casos de los supercondensadores, el separador más utilizado es de celulosa. Las características buscadas son una porosidad muy alta, una isotropía de los poros en la estructura, una buena estabilidad electroquímica y química frente a los electrolitos utilizados, un grosor inferior a 35 μm y una baja deformación durante su aplicación en el componente (bobinado, por ejemplo). Unos estudios realizados recientemente han demostrado claramente que el separador es una fuente potencial de envejecimiento del supercondensador: este se degrada progresivamente durante el envejecimiento, reacciona en función de la polaridad del electrodo (envejecimiento electroquímico) y es generador de gas. Sin embargo, los separadores a base de polímeros plantean algunos problemas: o bien no son lo suficientemente porosos (caso de separadores propuestos en el campo del litio-ion, por ejemplo) o bien no son lo suficientemente estables electroquímicamente, o bien son demasiado deformables mecánicamente (carácter plástico de los polímeros).

30 En el caso de las baterías que funcionan en medio orgánico, como por ejemplo las baterías de litio-ion, el separador debe ser relativamente fino (generalmente inferior o igual a 25 μm), no interactuar con los electrolitos orgánicos ni con los componentes de los electrodos (sobre todo el litio metálico y los iones litio), soportar unas tensiones elevadas (superior a 3V), pero al mismo tiempo, debe asegurar un perfecto aislamiento eléctrico entre los dos electrodos para evitar cualquier riesgo de cortocircuito. Los separadores desarrollados para el campo del litio-ion se realizan generalmente a partir de poliolefinas por estirado uniaxial en frío con o sin carga mineral. Estos separadores presentan generalmente el inconveniente de ser poco resistentes mecánicamente y muy deformables. Para evitar los problemas inherentes al estirado en frío que presenta el inconveniente de realizar unos orificios en el sentido del grosor del separador, una solución consiste en realizar una extrusión multicapas de tipo PP/PE/PP. Este último tipo de separador es particularmente costoso, pero presenta unas características interesantes. Otros tipos de separadores, que incluyen también unas cerámicas, se han desarrollado también para este tipo de aplicación, pero el precio de realización es particularmente limitante para su implantación en la tecnología. Por último, se conocen unos separadores para baterías a base de polipropileno y que utilizan un agente beta-nucleante, pero no tienen un comportamiento mecánico suficiente ya que contienen sólo polipropileno.

45 En el campo de las baterías plomo-ácido, el separador generalmente utilizado es de fibra de vidrio, esencialmente por razones de resistencia a los electrolitos acuosos corrosivos, pero los rendimientos son mediocres debido a la gran grosor de este tipo de separador (superior a 40 μm , generalmente) y el tamaño de poros es demasiado elevado (> 5 μm). Por esta razón, también se han desarrollado unos separadores que asocian unas cargas minerales y poliolefinas. Se han desarrollado también unos separadores multicapas para responder a estas problemáticas. Sin embargo, estos separadores presentan igualmente unos problemas de deformaciones mecánicas durante el envejecimiento del componente y/o durante su aplicación.

50 En el caso de los condensadores electrolíticos, el separador es generalmente de celulosa por razones de facilidad de impregnación. El principio de funcionamiento del condensador electrolítico es el siguiente: en primer lugar, si se hace circular una corriente entre los dos electrodos (ánodo y cátodo) de aluminio que se sumerge en el electrolito (por ejemplo: solución de ácido bórico), la electrólisis provoca la formación de una capa de óxido de aluminio (alúmina Al_2O_3) en la superficie del ánodo. En segundo lugar, siendo la alúmina un aislante, se obtiene un condensador cuyo dieléctrico es la capa de alúmina, estando una armadura constituida por el ánodo y la otra por el electrolito, sirviendo el cátodo sólo de conexión con el electrolito. Es este aislante dieléctrico el que permite desengrosar considerablemente el dieléctrico con respecto a la tecnología utilizada en los condensadores dieléctricos realizados a partir de polipropileno. Por último, la capacidad del condensador depende del grosor de la capa de alúmina así como de la superficie de los electrodos. Para aumentar esta, es posible "grabar" el ánodo atacándolo químicamente antes de la formación de la capa de óxido. De este modo, teniendo en cuenta la tensión de funcionamiento de estos componentes (hasta algunos centenares de voltios), se añade uno, incluso varios, separadores celulósicos entre el ánodo y el cátodo. Sin embargo, la tensión de ruptura de estos separadores es relativamente baja, dando como resultado la necesidad ocasional de recurrir a varias capas de separadores. Sin embargo, los separadores poliméricos son, de manera general, difícilmente impregnables debido a su estructura, no se pueden por lo tanto utilizar en esta aplicación. Teniendo en cuenta el principio de funcionamiento de esta tecnología, es evidente que el cátodo, que no desempeña ningún papel primordial en el almacenamiento de energía,

constituye una pérdida de volumen y de masa del componente. El grosor de esta hoja de cátodo está generalmente comprendido entre 15 y 60 μm , y está igualmente grabado electroquímicamente para aumentar la superficie de contacto con el electrolito.

5 Se conocen las membranas de polipropileno, realizadas a partir de precursores beta-nucleados.

10 Generalmente, los agentes nucleantes utilizados son de tres categorías: o bien se trata de carboxilato de alcalinotérreo de cadena relativamente larga, como por ejemplo de más de 10 carbonos lineales sucesivos según el documento US-A-2005/212.183, o bien se trata de nanopartículas de óxidos metálicos, como por ejemplo según el documento EP-A-1 511 797, o de carbonato de calcio, o bien se trata de moléculas orgánicas más complejas, como por ejemplo unas cicloamidas según el documento US-A-7.235.203 o unas aminas cíclicas según el documento US-A-3.563.971.

15 El documento EP-B-492 942 describe una película porosa y orientada, de una composición polimérica que comprende:

(1) un componente de etileno-propileno, el componente A, presente a razón de 5 a 95 partes en peso y que es un copolímero de bloque de etileno-propileno que tiene un contenido en etileno del 10 al 50% en peso,

20 (2) un componente propileno, constituido por

(i) de 95 a 5 partes en peso de un componente B, que es un homopolímero o un copolímero estadístico de propileno que tiene hasta el 10% en peso de un comonómero de etileno o de una alfa-olefina de 4 a 8 átomos de carbono,

25 (ii) y que comprende eventualmente hasta 20 partes en peso por 100 partes en peso de los componentes A y B, de un componente C, que es un homopolímero de polipropileno de bajo peso molecular que tiene una viscosidad en estado fundido de 50 a 1000 poises medida a un nivel de cizallamiento de 136 s^{-1} y a 190°C y en el que el componente C puede ser proporcionado por el componente B cuando dicho componente B tiene una distribución de peso molecular tan amplia que la porción del componente C requerida en la composición polimérica está comprendida en la cantidad de material de bajo peso molecular del componente B;

35 (3) de 0 a 30 partes en peso por 100 partes en peso de componentes A y B, de un componente D que comprende carbonato de calcio, y

40 (4) 0 a 50 ppm por 100 partes en peso de componentes A y B, de un componente E que comprende un agente de nucleación que produce unas beta-esferulitas con la condición de que cuando la relación en peso del componente A con el componente B sea de 5 a 30/95 a 70, el componente E esté presente a razón de 0,1 a 10 ppm, y que cuando la relación en peso del componente A con el componente B es de 5 a 30/95 a 70, el componente C está presente a razón de:

45 (a) 5 a 20 partes en peso cuando la composición de polímero está prácticamente desprovista de componente D o de componentes D y E, y

(b) 1 a 10 partes en peso cuando la composición polimérica comprende de 0,1 a 10 ppm de componente E y 5 a 30 partes en peso de componente D.

50 Según el documento EP-B-492 942, la porosidad de tales películas es superior al 55% sólo para unos grosores de por lo menos 25 micrómetros. Así, los ejemplos 13-1, 13-2, 13-3 y 13-4 del documento EP-B-492 942 prevén una película obtenida por estirado en una dirección longitudinal y en una dirección transversal a la dirección longitudinal, de una composición del 70% en peso del copolímero de etileno-propileno, del 20% en peso de polipropileno/carbonato de calcio, para obtener el 8% en peso de carbonato de calcio en la composición, el 10% en peso de polipropileno de bajo peso molecular y de 2 ppm de colorante de rojo quinacridona, que tiene una porosidad respectivamente de 59,8, 58,9, 59,2 y 62,2 para unos grosores de $5,6 \times 10^{-2} \text{ mm}$, $7,1 \times 10^{-2} \text{ mm}$, $6,9 \times 10^{-2} \text{ mm}$ y $4,8 \times 10^{-2} \text{ mm}$. En cambio, para el ejemplo 1e de una película obtenida por estirado en una dirección longitudinal y en una dirección transversal a la dirección longitudinal, de una composición en proporciones no precisadas de un copolímero de etileno-propileno, de un homopolímero de polipropileno y de 1,5 ppm de colorante de rojo quinacridona, la porosidad cae al 51,3% para un grosor de 19 micrómetros, mientras que la porosidad para la misma composición de los ejemplos 1a, 1b, 1c y 1d es respectivamente de 58,0, 53,0, 58,4 y 56,2 para unos grosores de $3,94 \times 10^{-2} \text{ mm}$, $3,66 \times 10^{-2} \text{ mm}$, $3,30 \times 10^{-2} \text{ mm}$ y $2,54 \times 10^{-2} \text{ mm}$.

60 El documento EP-B-492 942 menciona que la película descrita en él puede tener un gran número de aplicaciones, incluso como separadores de células electroquímicas.

65 Sin embargo, para las aplicaciones eléctricas indicadas anteriormente, la película según el documento EP-B-492 942

presenta una porosidad insuficiente para grosores bajos y no tiene una estabilidad mecánica y térmica suficientemente buena como separador de un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica.

5 El documento JP-A-2008 201 814 prevé, para obtener una película de polipropileno porosa que tenga una gran permeabilidad conservando al mismo tiempo la productividad y la resistencia mecánica y para obtener un dispositivo de batería capaz de reducir la resistencia interna, que la película porosa de polipropileno contenga del 0,01% al 0,5% en peso de un compuesto de amida basado en la resina de polipropileno y del 0,01% al 0,1% en peso de un compuesto de quinacridona basado en la resina de polipropileno.

10 La película según este documento JP-A-2008 201 814 no tiene tampoco una estabilidad mecánica y térmica suficientemente buena para una utilización como separador de un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica.

15 La invención pretende obtener una película tal como se ha indicado al principio, que palie los inconvenientes del estado de la técnica.

En particular, se busca obtener una película de separador que sea conveniente como separador de un dispositivo que sirva para almacenar energía eléctrica, tales como por ejemplo los dispositivos indicados al principio.

20 En particular, como película porosa, dicha película debe tener una retracción térmica suficientemente baja, debido a que deberá poder sufrir calentamientos a lo largo de su vida útil en el dispositivo que sirve para almacenar la energía eléctrica, debido al simple hecho de la utilización del dispositivo, por ejemplo, para almacenar energía eléctrica, cargarse, descargarse de energía eléctrica, o por el simple hecho de una alta temperatura máxima prescrita de utilización del dispositivo que sirve para almacenar energía eléctrica.

25 Además, la película debe poder ser fabricada sin rupturas repetitivas.

El objeto de la presente invención es la realización de una película realizada por estirado biaxial en caliente que comprende un agente beta-nucleante para aplicaciones de almacenamiento de energía.

30 Un primer objeto de la invención es una película de separador para un dispositivo que sirve para almacenar energía eléctrica según la reivindicación 1, siendo la película porosa y estando orientada, siendo la película obtenida por estirado en una dirección longitudinal y en una dirección transversal a la dirección longitudinal, conteniendo la película una mezcla que comprende un homopolímero de polipropileno,

35 por lo menos el 10% en peso de por lo menos un copolímero de monómeros que comprenden por lo menos propileno y etileno,

40 por lo menos un agente beta-nucleante,

caracterizado por que

45 el copolímero tiene una proporción de etileno superior o igual al 1% e inferior al 10% en peso del copolímero y una proporción de propileno de por lo menos el 90% en peso del copolímero para un grosor micrométrico de la película superior o igual a 8 micrómetros e inferior o igual a 30 micrómetros, que corresponde a un factor de espacio determinado según la norma IEC-60674-3-1 superior o igual al 145%, y una densidad de la película estirada en las dos direcciones superior o igual a 0,18 g/cm³ e inferior o igual a 0,41 g/cm³.

50 Según un modo de realización, la mezcla comprende por lo menos el 50% en peso de dicho por lo menos un copolímero de monómeros que comprende por lo menos propileno y etileno.

Según un modo de realización, el copolímero tiene una proporción de etileno superior o igual al 5%.

55 Según un modo de realización, el factor de espacio determinado según la norma IEC-60674-3-1 es superior o igual al 150%.

Según un modo de realización, el factor de espacio determinado según la norma IEC-60674-3-1 es superior o igual al 200%.

60 Según un modo de realización de la invención, el agente beta-nucleante contiene quinacridona.

Según un modo de realización de la invención, el agente beta-nucleante está constituido por gamma-quinacridona.

65 Según un modo de realización de la invención, el agente beta-nucleante está constituido por gamma-quinacridona presente en una proporción superior o igual al 0,11% e inferior o igual al 0,5% en peso.

- Según un modo de realización de la invención, el copolímero de etileno comprende buteno.
- 5 Según un modo de realización de la invención, la proporción de buteno en la mezcla es distinta de cero e inferior o igual al 1% en peso.
- 10 Según un modo de realización de la invención, el grosor micrométrico de la película es inferior o igual a 25 micrómetros.
- 15 Según un modo de realización de la invención, el grosor micrométrico de la película es inferior o igual a 20 micrómetros.
- 20 Según un modo de realización de la invención, la película estirada en las dos direcciones tiene una masa de superficie en las dos direcciones inferior o igual a $0,400 \text{ g/cm}^2$ y en particular inferior a $0,3 \text{ g/cm}^2$.
- 25 Según un modo de realización de la invención, la película estirada en las dos direcciones tiene una porosidad de tipo Gurley superior o igual a 50 segundos e inferior o igual a 300 segundos para 100 cm^3 .
- 30 Según un modo de realización de la invención, la película estirada en las dos direcciones tiene una porosidad de tipo Gurley superior o igual a 80 segundos e inferior o igual a 130 segundos para 100 cm^3 , y puede en particular ser inferior o igual a 120 segundos para 100 cm^3 .
- 35 Según un modo de realización de la invención, la película estirada en las dos direcciones tiene una porosidad en porcentaje superior o igual al 50%.
- 40 Según un modo de realización de la invención, la película estirada en las dos direcciones tiene una porosidad en porcentaje superior o igual al 55% o al 60%.
- 45 Según un modo de realización de la invención, la película tiene una tensión de ruptura superior o igual a $330 \text{ V}/\mu\text{m}$ en grosor micrométrico.
- 50 Según un modo de realización de la invención, la película tiene un módulo de elasticidad longitudinal superior o igual a 600 MPa o a 800 MPa, según la norma ASTM D882.
- 55 Según un modo de realización de la invención, la película tiene un módulo de elasticidad transversal superior o igual a 300 MPa, según la norma ASTM D882.
- 60 Según un modo de realización de la invención, la película tiene una resistencia a la ruptura superior o igual a 20 MPa.
- 65 Según un modo de realización de la invención, la mezcla comprende además estearato de calcio en una proporción de 25 a 250 mg/kg de la mezcla.
- Según un modo de realización de la invención, la retracción transversal de la película de grosor micrométrico inferior o igual a $20 \mu\text{m}$ a 120°C es inferior al 8%.
- Según un modo de realización de la invención, la retracción transversal de la película de grosor micrométrico $20 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ a 120°C es inferior al 8%.
- Según un modo de realización de la invención, la retracción transversal de la película de grosor micrométrico $20 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ a 135°C es inferior al 18%.
- Según un modo de realización de la invención, la retracción transversal de la película de grosor micrométrico $15 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ a 120°C es inferior al 7%.
- Según un modo de realización de la invención, para una temperatura superior o igual a 150°C , la película tiene una porosidad Gurley superior o igual a 5000 segundos.
- Un segundo objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de la película tal como se ha descrito anteriormente, en el que durante una primera etapa, se hace pasar dicha mezcla en estado fundido sobre un tambor (CR, 13) enfriador de colada, que se pone en rotación y que tiene una temperatura inferior a la temperatura de la mezcla en estado fundido para obtener una película primaria (F), se estira la película primaria (F) en su dirección longitudinal (MD) de avance durante una segunda etapa después de la primera etapa, se estira la película (F) en la dirección (TD) transversal a la dirección longitudinal (MD), caracterizado por que durante la primera etapa, dicha mezcla en estado fundido tiene un tiempo de contacto con el tambor (CR, 13) enfriador de colada superior o igual a 30 segundos, y en particular superior o igual a 85 segundos.

Un objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de una película de separador para un dispositivo que sirve para almacenar la energía eléctrica, siendo la película porosa y orientada, conteniendo la película una mezcla que comprende

5 un homopolímero de polipropileno,

por lo menos el 10% en peso de por lo menos un copolímero de monómeros que comprenden por lo menos propileno y etileno,

10 por lo menos un agente beta-nucleante,

teniendo el copolímero una proporción de etileno superior o igual al 1% e inferior al 10% en peso del copolímero, y una proporción de propileno de por lo menos el 90% en peso del copolímero,

15 procedimiento en el que, durante una primera etapa se hace pasar dicha mezcla en estado fundido sobre un tambor (CR, 13) enfriador de colada, que se pone en rotación y que tiene una temperatura inferior a la temperatura de la mezcla en estado fundido para obtener una película primaria (F), se estira la película primaria (F) en su dirección longitudinal (MD) de avance durante una segunda etapa después de la primera etapa, se estira la película (F) en la dirección (TD) transversal a la dirección longitudinal (MD), estando el procedimiento caracterizado por que durante la primera etapa, dicha mezcla en estado fundido tiene un tiempo de contacto con el tambor (CR, 13) enfriador de colada superior o igual a 30 segundos.

20 Según un modo de realización de la invención, durante la segunda etapa, la película pasa en una segunda zona (2) de entrada de estirado longitudinal por unos segundos rodillos (20) de arrastre según una velocidad de arrastre de la película (F) en la dirección longitudinal (MD) de avance, después la película (F) pasa en una tercera zona (3) de salida de estirado longitudinal por unos terceros rodillos (30) que arrastra la película (F) a una velocidad más alta en la dirección longitudinal (MD) de avance que la velocidad de arrastre de la película (F) de los segundos rodillos (20) en la dirección longitudinal (MD) de avance, caracterizado por que la temperatura de por lo menos uno de los segundos rodillos (20) en la segunda zona (2) de entrada de estirado longitudinal es superior o igual a 45°C, y puede en particular ser superior o igual a 80°C, y es inferior o igual a 110°C, y puede en particular ser inferior o igual a 100°C.

25 Según un modo de realización de la invención, la temperatura de por lo menos uno de los segundos rodillos (20) en la segunda zona (2) de entrada de estirado longitudinal es superior o igual a 80°C y es inferior o igual a 100°C.

30 Según otro modo de realización de la invención, la temperatura de por lo menos uno de los segundos rodillos (20) en la segunda zona (2) de entrada de estirado longitudinal es superior o igual a 45°C y es inferior o igual a 100°C.

35 Según un modo de realización de la invención, el tambor (CR, 13) enfriador de colada tiene una temperatura superior o igual a 110°C e inferior o igual a 145°C, para una mezcla en estado fundido que tiene una temperatura de 235°C a 260°C durante la primera etapa.

40 Según un modo de realización de la invención, durante la segunda etapa, la película pasa en una segunda zona (2) de entrada de estirado longitudinal por unos segundos rodillos (20) de arrastre según una velocidad de arrastre de la película (F) en la dirección longitudinal (MD) de avance, después la película (F) pasa en una tercera zona (3) de salida de estirado longitudinal por unos terceros rodillos (30) que arrastran la película (F) a una velocidad más alta en la dirección longitudinal (MD) de avance que la velocidad de arrastre de la película (F) de los segundos rodillos (20) en una dirección longitudinal (MD) de avance para estirar la película en la dirección longitudinal (TD), caracterizado por que el nivel (NIR) de la reducción de la anchura transversal de la película por estirado longitudinal entre la segunda zona (2) de entrada de estirado longitudinal y la tercera zona (3) de salida de estirado longitudinal es superior o igual a 0,20 y puede en particular ser superior o igual a 0,28.

45 Según un modo de realización de la invención, la película tiene una primera cara (F10) de contacto con el tambor (CR, 13) enfriador de colada y una segunda cara (F20) opuesta a la primera cara (F10), caracterizado por que durante la primera etapa, se hace pasar sobre la segunda cara (F20) una lámina de aire que tiene una temperatura más baja que la temperatura del tambor (CR, 13) enfriador de colada.

50 Un tercer objeto de la invención es un supercondensador eléctrico, que comprende por lo menos dos conductores eléctricos unidos por lo menos por dos bornes de utilización, en el que por lo menos una película porosa de separador tal como se ha descrito anteriormente y un electrolito que impregna la película se encuentran entre los dos conductores eléctricos.

55 Según un modo de realización de la invención, los conductores eléctricos están en forma bobinada con la película porosa.

60 Un cuarto objeto de la invención es una batería o una pila de almacenamiento de energía eléctrica, que comprende

65

por lo menos dos conductores eléctricos unidos a por lo menos dos bornes de utilización, en el que por lo menos una película porosa de separador tal como se ha descrito anteriormente y un electrolito que impregna la película se encuentran entre los dos conductores eléctricos.

5 Según un modo de realización de la invención, los conductores eléctricos están en forma bobinada con la película porosa.

10 Un quinto objeto de la invención es un condensador electrolítico, que comprende un ánodo (A) y un cátodo (CATH), entre los cuales se encuentran por lo menos una película porosa de separador tal como se ha descrito anteriormente y un electrolito que impregna la película.

Según un modo de realización de la invención, el ánodo y el cátodo están en forma bobinada con dicha por lo menos una película porosa.

15 Según un modo de realización de la invención, el cátodo está formado por un depósito metálico (M) sobre una sola cara de dicha por lo menos una película porosa. El depósito metálico se realiza con o sin tratamiento plasma (gas ionizado) previo.

20 Según un modo de realización de la invención, el ánodo y el cátodo están en forma bobinada con dicha por lo menos una película porosa, comprendiendo el condensador por lo menos un par de dichas dos películas porosas (F1, F2) de separador, que tienen cada una sobre una sola cara el depósito metálico que forma el cátodo, estando los depósitos metálicos el uno contra el otro, estando el ánodo contra una de las caras (F1) de una de dichas películas porosas que no tiene depósito metálico.

25 Según un modo de realización de la invención, el ánodo y el cátodo están en forma bobinada con dicha por lo menos una película porosa, comprendiendo el condensador por lo menos un par de dos primera y segunda dichas películas porosas (F1, F2) de separador, teniendo la primera película sobre una sola cara el depósito metálico que forma el cátodo, estando el depósito metálico de la primera película situado contra la segunda película que no tiene depósito metálico, estando el ánodo contra una de las caras (F1) de una de dichas películas porosas que no tiene depósito metálico.

30 El objetivo de la invención es también mejorar la interacción (humectabilidad) del separador con las soluciones acuosas (ácidas, básicas o neutras).

35 La invención se entenderá mejor con la lectura de la descripción siguiente, dada únicamente a título de ejemplo no limitativo en referencia a los dibujos anexos, en los que:

- la figura 1 representa una curva de fusión de polipropileno,
- 40 - la figura 2 representa una curva de fusión de polipropileno y de polietileno,
- la figura 3 es una vista esquemática en perspectiva que representa una línea de fabricación de la película según la invención,
- 45 - la figura 4 es un diagrama que representa la resistencia a la tensión durante la elongación de un ejemplo de película según la invención y de dos ejemplos comparativos,
- la figura 5 es una vista al microscopio electrónico de barrido de un ejemplo de película según la invención,
- 50 - la figura 6 es una vista al microscopio electrónico de barrido de un ejemplo de película según la invención de las dos caras de un ejemplo de película según la invención,
- la figura 7 es una vista esquemática en sección que ilustra la película según la figura 6,
- 55 - la figura 8 representa esquemáticamente la estructura del principio de un condensador electrolítico,
- la figura 9 representa esquemáticamente la estructura del principio de un condensador electrolítico para su bobinado,
- 60 - la figura 10 representa esquemáticamente el bobinado de un condensador electrolítico según las figuras 8 y 9 en un primer modo de realización,
- la figura 11 representa esquemáticamente el bobinado de un condensador electrolítico según las figuras 8 y 9 en un segundo modo de realización,
- 65 - la figura 12 representa esquemáticamente un principio de recuperación de corriente sobre el condensador

electrolítico realizada según la figura 11,

- la figura 13 representa una vista esquemática en sección de una película a base de polipropileno, que muestra dos tipos de grosor de la película,
- la figura 14 es un gráfico que representa la retracción de la película según un modo de realización de la invención, en el sentido longitudinal en función de la temperatura,
- la figura 15 es un gráfico que representa la retracción de la película según el mismo modo de realización que en la figura 14 en el sentido transversal en función de la temperatura,
- la figura 16 es un gráfico que representa la retracción de la película según otro modo de realización de la invención, en el sentido transversal en función de la temperatura,
- la figura 17 es un gráfico que representa la retracción de la película según el mismo modo de realización que en la figura 16 en el sentido longitudinal en función de la temperatura,
- la figura 18 es un gráfico que representa una medición de porosidad Gurley en segundos en función de la temperatura en un modo de realización de la película.

En el ejemplo descrito anteriormente, se realiza una película que contiene al mismo tiempo un homopolímero de polipropileno (PP), un copolímero de polietileno (PE), así como un agente beta-nucleante, la gamma-quinacridona.

Los inventores se han percatado de que la combinación de un gran factor de espacio (Fe) y de un intervalo de densidad de la película era determinante para poder aplicar la película como separador de un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica.

El factor Fe de espacio de la película según la invención se determina según la norma IEC-60674-3-1.

El factor Fe de espacio de la película según la invención es superior o igual al 150%, y puede en particular ser superior o igual al 200%.

La densidad de la película según la invención es superior o igual a 0,18 g/cm³ e inferior o igual a 0,41 g/cm³.

El factor Fe de espacio se da mediante la fórmula siguiente

$$Fe(\%) = \frac{MT - WT}{WT} \cdot 100$$

en la que WT es el grosor gravimétrico o grosor pesado,

MT es el grosor micrométrico.

La figura 13 representa una vista esquemática en sección de una película a base de polipropileno, que muestra el grosor gravimétrico WT y el grosor micrométrico MT.

El grosor micrométrico MT es el más comúnmente utilizado y representa el grosor cresta a cresta de la película, es decir entre sus picos extremos más altos y más bajos.

Por el contrario, el grosor gravimétrico WT se determina por pesada y es inferior al grosor micrométrico MT.

Método de determinación del factor de espacio Fe sobre una película

El factor de espacio Fe, el grosor gravimétrico WT y el grosor micrométrico MT son determinados según la norma internacional CEI 60674-3-1 (=IEC-60674-3-1).

Se forma una muestra de 12 capas de película, y se recorta utilizando una plantilla de área conocida. La muestra se extrae de una bobina de la película recortando aproximadamente 0,5 mm de película a partir de la superficie exterior de la bobina, después extrayendo 8 capas de película y recortando con la ayuda de la plantilla. La plantilla mide 250 mm x 500 mm.

El grosor gravimétrico WT se determina utilizando una escala de pesaje.

Se utiliza un micrómetro para medir el grosor micrométrico MT. El grosor micrométrico MT se mide con una superficie activa plana de 2 cm² y una fuerza de 1,96 daN. Para medir el grosor micrométrico MT, se eliminan las

primera y última capas para trabajar con 8 capas. Se efectúan 10 mediciones individuales repartidas sobre la superficie de la muestra. El grosor micrométrico MT es la media de estos 10 resultados.

Composición de la película

5 La gamma-quinacridona como agente nucleante está presente en una proporción inferior al 2% en peso de la mezcla, en particular:

$$0,1\% < \text{Gamma-quinacridona} < 0,5\%.$$

10 El copolímero es, por ejemplo, un terpolímero de propileno, de etileno y de buteno.

En este copolímero, la proporción en peso de propileno es superior o igual al 90% en peso del copolímero.

15 En este copolímero, la proporción en peso de etileno es superior o igual al 1%, y puede ser en particular superior o igual al 5%, y es inferior o igual al 10% en peso del copolímero.

En este copolímero, la proporción en peso de buteno es superior o igual al 0,01% e inferior o igual al 1% en peso del copolímero.

20 La mezcla puede comprender también estearato de calcio, por ejemplo en una proporción de 25 a 250 mg/kg de la mezcla. El estearato de calcio neutraliza los residuos de cloro presentes en el polipropileno cuando este se ha fabricado con la ayuda de un catalizador de Ziegler-Natta, que es el caso de los ejemplos de realización indicados anteriormente.

25 En un ejemplo de realización, el copolímero del polietileno comprende aproximadamente el 9% de polietileno (PE). Los ejemplos siguientes muestran que es necesario utilizar al mismo tiempo un homopolímero de PP y un copolímero de PE.

30 Según un primer ejemplo de realización según la invención, la composición de la película tiene la primera composición C1 en la que la proporción en peso de etileno es superior o igual al 5% (en peso), y esto por ejemplo en los ensayos 1 a 29 con la composición C1 siguiente indicada a continuación:

- 35 Polipropileno: $\geq 90\%$ en peso de la mezcla,
 Polietileno $\approx 6,5\%$ en peso de la mezcla,
 Buteno $\approx 0,1\%$ aproximadamente en peso de la mezcla,
 gamma-quinacridona = $0,2\%$ en peso de la mezcla.

Los ensayos 1 a 29 siguientes se han realizado con una película que tiene esta primera composición C1.

40 Según un segundo ejemplo de realización según la invención, la composición de la película tiene la segunda composición C2 en la que la proporción en peso de etileno es superior o igual al 1% e inferior o igual al 5% en peso, y esto por ejemplo en los ensayos 30 a 44 y 101 a 110 con la composición C2 siguiente indicada a continuación:

- 45 Polipropileno: $\geq 95\%$ en peso de la mezcla,
 Polietileno $\approx 2\%$ en peso de la mezcla,
 Buteno $\approx 0,1\%$ aproximadamente en peso de la mezcla,
 gamma-quinacridona = $0,2\%$ en peso de la mezcla.

50 Los ensayos 1 a 110 siguientes se han realizado sobre una extrusora monotornillo a partir de materiales granulados. El homopolímero permite la obtención de un material robusto. El copolímero presenta la ventaja de dar una cierta ductibilidad al material y, por lo tanto, obtener una película homogénea durante el estirado.

Los materiales utilizados para la película para los ensayos fueron los siguientes:

- 55 Copolímero de etileno: Clyrell EC310K de Basell,
 Homopolímero: Grado dieléctrico resina PP HB311BF de Borealis,

60 Agente beta-nucleante de gamma quinacridona en mezcla maestra de PP: MP1113 (concentración del 2% de gamma quinacridona en la mezcla maestra) de Mayzo.

El porcentaje de formación de las fases alfa y beta es una característica para la obtención de una película porosa realizada a partir de poliolefinas.

Método de determinación de la cantidad de fase beta-nucleada con respecto a la fase alfa-nucleada

Para más simplicidad, este método se describe en primer lugar en referencia a la figura 1 para el caso de una película de polipropileno sin copolímero de etileno. Esta medición se realiza por integración de la curva de fusión realizada por DSC (Análisis calorimétrico de compensación de potencia o "Differential Scanning Calorimetry" en inglés) sobre la película primaria obtenida por extrusión según la figura 1. La película primaria se obtiene después de la cristalización del polipropileno, se recupera después de los rodillos de mantenimiento de la temperatura, es decir justo antes del estirado longitudinal. Como la cristalización se realiza desde la salida de la boquilla, a nivel del rodillo enfriador (CR, en inglés "chill Roll"), es por lo tanto indispensable determinar los parámetros cinéticos y térmicos ideales del rodillo enfriador para obtener una película primaria rica en fase β . Los dos parámetros más importantes son por lo tanto la temperatura y la velocidad de rotación del rodillo enfriador.

La integración de toda la curva de fusión de la figura 1 da la cristalinidad total del polímero. La entalpía medida vale: $\Delta H = (\Delta H_{\alpha} + \Delta H_{\beta})$ (en J/g). Para estimar el porcentaje de fase β formada, una integración parcial es posible.

En el caso de la figura 1, el valor de 59,5% corresponde al área rodeada por la curva y la línea de base a la izquierda de la marca vertical. Corresponden al porcentaje de la fase β creada durante la cristalización. El índice de la fase beta-nucleada tiene el valor: % beta de PP = 100%* [área del pico beta / (área del pico alfa + área del pico beta)].

En la figura 1, se ha calentado un polipropileno (película primaria) a la velocidad de 10°C/minuto hasta superar su punto de fusión.

En el caso de una mezcla de poliolefina (PP + PE) en la figura 2 según la invención, la determinación se realiza según el mismo método que en la figura 1, integrando el pico suplementario atribuible fácilmente al PE (figura 2).

Se describe a continuación el procedimiento de fabricación según la invención de la película, en referencia a la figura 3.

La fabricación de la película F según la invención pasa sucesivamente por una primera zona de colada 1, una segunda zona 2 de entrada de estirado longitudinal, una tercera zona 3 de salida de estirado longitudinal, una cuarta zona 4 de estirado transversal.

En la primera zona de colada 1, la mezcla de los materiales según la invención se introduce en primer lugar en una extrusora 11 para llegar en estado fundido por una boquilla 12 sobre el rodillo enfriado 13 o tambor 13 de colada para formar la película primaria F.

La película primaria F en la zona 1 tiene las características siguientes:

- grosor: $275 \pm 25 \mu\text{m}$,
- porcentaje de cristales β en la salida de la película primaria (antes del estirado longitudinal): $\geq 60\%$ (medición por DSC - métodos de las áreas indicadas anteriormente), en particular $\geq 65\%$ y particularmente $\geq 75\%$.

Temperatura del rodillo enfriador 13 (velocidad de enfriamiento):

Parece que la cristalización debe ser lo más lenta posible para formar la fase β . Dado que se conoce el campo de formación de los cristales β , es decir comprendido entre 90 y 130°C, los ensayos más pertinentes se obtienen en este intervalo de temperatura. La temperatura ideal de formación de la fase β estaba comprendida entre 120 y 130°C.

Velocidad de rotación del rodillo enfriador 13

La velocidad de rotación del rodillo enfriador 13 hace intervenir dos fenómenos bien distintos, que son el tiempo de cristalización y la orientación del material en la salida de la boquilla. Orientándose, el material se dispone en su forma α estable debido a la tensión aplicada. Si el rodillo enfriador 13 gira rápido con respecto al caudal de material que sale de la boquilla 12, este es así orientado. La velocidad a la que los materiales salen de la boquilla 12 puede sin embargo ser modificada actuando sobre la presión en el interior de la boquilla 12, sin modificar, no obstante, el caudal.

Según la invención, la porosidad aumenta por el hecho de que el tiempo de contacto del material fundido con el tambor de colada 13 es de por lo menos 30 segundos.

Por ejemplo, en los ensayos 1 a 29 siguientes, el tiempo de contacto del material fundido con el tambor de colada 13 es de 40 segundos aproximadamente. Por ejemplo, en el primer ejemplo de realización indicado anteriormente, la

ES 2 484 172 T3

velocidad lineal sobre el tambor de colada 13 es inferior a 3 metros por minutos y es por ejemplo de 2 metros por minutos para un tiempo de contacto de 40 segundos.

5 En el segundo ejemplo de realización indicado anteriormente, el tiempo de contacto del material fundido con el tambor de colada 13 es superior o igual a 85 segundos. Por ejemplo, en los ensayos 30 a 44 y 101 a 110 siguientes, el tiempo de contacto del material fundido con el tambor de colada 13 es de 110 segundos aproximadamente. Por ejemplo, en el segundo ejemplo de realización indicado anteriormente, la velocidad lineal sobre el tambor de colada 13 es inferior a 1 metro por minuto y es, por ejemplo, de 0,6 metros por minuto para un tiempo de contacto de 115 segundos.

10 Tal tiempo de contacto según la invención mejora la formación de los poros en la película. La porosidad también aumenta por la temperatura de la mezcla en fusión: 235 a 260°C.

15 Los parámetros en la zona 1 de colada son, por ejemplo, los siguientes en el primer ejemplo de realización indicado anteriormente.

- Temperatura de la mezcla en fusión: 235 a 260°C,
- Tiempo de contacto sobre el tambor 13 de colada (CR): 40 ± 10 segundos,
- Temperatura del tambor 13 de colada (CR): 110 a 145°C,
- 20 - Chapado y enfriamiento por lámina de aire o no.

Los parámetros en la zona 1 de colada son, por ejemplo, los siguientes, en el segundo ejemplo de realización indicado anteriormente:

- 25 - Temperatura de la mezcla de fusión: 235 a 260°C,
- Tiempo de contacto sobre el tambor 13 de colada (CR): 110 ± 10 segundos,
- Temperatura del tambor 13 de colada (CR): 110 a 145°C,
- Chapado y enfriamiento por lámina de aire o no.

30 En la segunda zona 2 de entrada de estirado longitudinal, la película primaria F procedente del tambor de colada 13 es arrastrada entre unos rodillos 20 en una dirección longitudinal o en sentido de la máquina MD que corresponde al sentido de avance de la película.

35 La temperatura de los rodillos 20 de arrastre en la segunda zona 2 de entrada de estirado longitudinal es, por ejemplo, de 80 a 100°C, en el primer ejemplo de realización y en los ensayos 1 a 29, y es por ejemplo de 50 a 90°C en el segundo ejemplo de realización y en los ensayos 30 a 44 y 101 a 110, por lo menos para los primeros rodillos 20, R1, R2, R3, R4, R5 en el sentido de avance MD de la película, teniendo estos primeros rodillos 20, R1, R2, R3, R4, R5 por ejemplo todos la misma temperatura.

40 Esta temperatura de los primeros rodillos 20, R1, R2, R3, R4, R5 mejora la formación de los poros en la película.

El último rodillo 20, R6 en el sentido de avance MD de la película tiene por ejemplo una temperatura superior a la de los primeros rodillos 20, R1, R2, R3, R4, R5, por ejemplo igual a 115°C aproximadamente en los ensayos 1 a 29 e igual a 100°C aproximadamente en los ensayos 30 a 44 y 101 a 110.

45 En la tercera zona 3 de salida de estirado longitudinal, la película F pasa entre unos rodillos 30 de estirado longitudinal en el sentido MD, por el hecho de que los rodillos 30 de estirado hacen avanzar la película a una mayor velocidad en la zona 3 de salida que en la zona 2 de entrada, por ejemplo teniendo una mayor velocidad de rotación, lo que estira la película F en la dirección longitudinal MD entre la segunda zona 2 y la tercera zona 3. La película pasa sucesivamente sobre unos rodillos 30 sucesivos R7, R8, R9.

50 Los parámetros en la tercera zona 3 de salida de estirado longitudinal son los siguientes:

- 55 - Relación velocidad entre la zona 2 y la zona 3:
(Velocidad de la zona 3 / Velocidad de la zona 2) $\geq 5,5$
- NIR $\geq 0,20$, o incluso 0,28, 0,29 o 0,30
siendo NIR = (Anchura de la película en la zona 2 - Anchura de la película en la zona 3)/anchura de la película en la zona 2,
- 60 - Temperatura de los cilindros 30 de estirado longitudinal; 50°C a 150°C, y en el primer ejemplo de realización (ensayos 1 a 29) de 100°C a 150°C, y, en los segundo y tercer ejemplos de realización (ensayos 30 a 44 y 101 a 110), de 50°C a 100°C.

65 El parámetro NIR es el porcentaje de reducción de la anchura por estirado longitudinal, estando la anchura en la dirección transversal TD de la dirección longitudinal.

Esta disminución de la anchura tiene como efecto orientar los microporos de la película en el sentido de la longitud pero también compactarlos en una anchura reducida para así permitir durante el estirado transversal TD estirar perpendicularmente estos microorificios, es decir ensancharlos. Este procedimiento permite por lo tanto aumentar la porosidad, porosidad que está repartida más uniformemente en la película. Para alcanzar unos valores de porosidad pertinentes para las aplicaciones pretendidas, este porcentaje de reducción debe ser de por lo menos el 20%, y puede ser en particular de por lo menos el 28%.

La distancia entre los rodillos de estirado longitudinal 20 y 30 está directamente relacionada con los niveles NIR. Además, una gran superficie de estirado (Estirado transversal TD x Estirado longitudinal MD) reduce la densidad en volumen de la película.

En la cuarta zona 4 de estirado transversal, la película F procedente de la zona 3 sufre un estirado en la dirección transversal TD perpendicular en el plano de la película a su dirección longitudinal MD, siguiendo al mismo tiempo el avance en esta misma dirección longitudinal MD. Para ello, la película se coge por sus dos bordes longitudinales opuestos 41, 42, en la zona 4 por unas pinzas no representadas según una trayectoria 40 que avanza en la dirección longitudinal MD y que separa el uno del otro progresivamente los bordes 41, 42 de la película en la dirección transversal TD. La temperatura de estirado transversal TD en la zona 4 es de 120 a 170°C en el primer ejemplo de realización (ensayos 1 a 29), de 130 a 152°C en el segundo ejemplo de realización (ensayos 30 a 44), y de 135 a 149°C en el tercer ejemplo de realización (ensayos 101 a 110). El porcentaje de estirado transversal TD en la zona 4 de estirado transversal es, por ejemplo, superior o igual a 4 o incluso a 6.

La película F sufre después en una zona 5 una ligera relajación que disminuye ligeramente la anchura transversal de la película, que podrá después ser por ejemplo bobinada sobre un mandril 6 para futuras utilizaciones.

En una película F estirada biaxialmente fabricada con la primera composición C1 en las condiciones de fabricación indicadas anteriormente para los primeros ensayos 1 a 29, se han medido las características siguientes, con la precisión de medición indicada entre los paréntesis:

- Factor de espacio: 217% (± 12%);
- Grosor micrométrico: 20 µm (± 6 µm);
- Densidad: 0,285 g/cm³ (± 0,025 g/cm³),
- Porosidad: 65% (±10%),
- Porosidad Gurley: 100 segundos por 100 cm³ (±15 segundos por 100 cm³).

En otra película F estirada biaxialmente fabricada con la segunda composición C2 en las condiciones de fabricación indicadas anteriormente para los segundos ensayos 30 a 44 (película 009P015), se han medido las características siguientes:

- Factor de espacio: 203% (± 11%);
- Grosor micrométrico: 20 µm (± 2 µm);
- Densidad: 0,299 g/cm³ (± 0,01 g/cm³);
- Porosidad: 67% (± 1%);
- Porosidad Gurley: 119 segundos por 100 cm³ (± 23).

Determinación de la porosidad en porcentaje

La porosidad en % se determina mediante la densidad por la fórmula siguiente:

$$porosidad = 1 - \frac{X}{Y}$$

en la que Y es la densidad del homopolímero de polipropileno utilizado y X es la densidad de la película. Para obtener el porcentaje de porosidad, se multiplica por 100. Por ejemplo, en el ejemplo mencionado anteriormente, Y = 0,905 g/cm³ y la porosidad global de la película se obtiene mediante la fórmula siguiente:

$$porosidad(\%) = \left(1 - \frac{X}{0,905}\right) \times 100$$

Las tablas 1, 2, 3 y 4 siguientes indican 10 ensayos de películas realizados según la invención, en los que T designa la temperatura. Los ensayos que aparecen en estas tablas son los ensayos 1 a 10, realizados en las condiciones presentadas a continuación.

ES 2 484 172 T3

Tabla 1:

	Extrusora de tornillo	Boquilla	Rodillo enfriador CR	Rodillo enfriador CR
Ensayo	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Velocidad (metro/minuto)
Ensayo 1	235	240	125	2
Ensayo 2	234	240	125	2
Ensayo 3	234	240	125	2
Ensayo 4	234	240	125	2
Ensayo 5	234	240	125	2
Ensayo 6	234	240	125	2
Ensayo 7	244	255	125	2
Ensayo 8	247	255	125	2
Ensayo 9	247	255	125	2
Ensayo 10	247	255	125	2

5

Tabla 2:

Estirado longitudinal MD	T R1 (°C)	T R6 (°C)	Porcen taje de estirado largo MD	NIR	T R7 (°C)	T R8 (°C)	T R9 (°C)
Ensayo 1	100	115	5,3		120	140	140
Ensayo 2	90	115	4,4	0,35	120	135	135
Ensayo 3	90	115	6	0,32	120	135	140
Ensayo 4	90	115	6	0,32	120	135	140
Ensayo 5	90	115	6	0,32	120	135	140
Ensayo 6	90	115	6	0,31	120	140	135
Ensayo 7	90	115	6	0,31	115	140	125
Ensayo 8	90	115	5,4	0,29	115	140	125
Ensayo 9	90	115	5,9	0,28	115	140	125
Ensayo 10	90	115	5.6	0.28	115	140	125

Tabla 3:

Estirado transversal TD	Temperatura (°C)	Porcentaje de estirado transversal
Ensayo 1	145	6,5
Ensayo 2	145	7,5
Ensayo 3	145	7,5
Ensayo 4	145	7,5
Ensayo 5	145	7,5
Ensayo 6	145	7,5
Ensayo 7	145	7
Ensayo 8	145	7,5
Ensayo 9	145	7,5
Ensayo 10	145	7,5

10

Tabla 4:

Película final	Grosor micrométrico (µm)	Densidad (g/cm ³)	Proporción de copolímero de etileno/homopolímero PP en peso	Proporción de fase β en %
Ensayo 1	80,7	0,342	70 / 30	71,3
Ensayo 2	37,0	0,378	70 / 30	71,0
Ensayo 3	27,2	0,328	80 / 20	70,7
Ensayo 4	29,9	0,321	65 / 35	70,7
Ensayo 5	29,0	0,321	60 / 40	69,7
Ensayo 6	19,4	0,408	70 / 30	61,8
Ensayo 7	43,2	0,275	70 / 30	69,6
Ensayo 8	27,81	0,299	65 / 25	77,0
Ensayo 9	24,80	0,291	98 / 2	77,8
Ensayo 10	25,87	0,270	70 / 30	78,3

Se considera que el ensayo 6 tiene una porosidad de prácticamente el 55% según la invención, según la fórmula indicada anteriormente.

15

ES 2 484 172 T3

En otros ensayos 21, 22, 23, 25, 26 y 29, el procedimiento de fabricación de la película según la invención se ha realizado con los parámetros siguientes:

- 5 - temperatura de fusión: 246°C, salvo para el ensayo 29 a 250°C,
- temperatura del rodillo enfriador CR de 120°C y velocidad del rodillo enfriador CR de 2 metros por minuto,
- temperaturas de los primeros rodillos 20, R1, R2, R3, R4, R5 de 90°C,
- 10 - temperatura del último rodillo 20, R6 de 115°C,
- el porcentaje de estirado longitudinal MD es de 5,1, salvo para el ensayo 29 a 5,2,
- 15 - TR7 = 115°C, TR8 = 140°C, TR9 = 125°C,
- las condiciones de estirado transversal TD son dadas en las tablas 5, 6 y 7 siguientes, en las que TZ1, TZ2, TZ3, TZ4, TZ5, TZ6 son, las temperaturas de seis zonas sucesivas de un túnel de estirado que tiene como separación unas cadenas que soportan las pinzas que sostienen los bordes de la película, respectivamente las distancias de separación DZ1, DZ2, DZ3, DZ4, DZ5, DZ6 expresadas en cm, en las que TD designa el porcentaje de estirado transversal, Copol/homo PP designa la proporción de copolímero de etileno/homopolímero PP en peso y en las que β designa la proporción de fase β en % determinada según el método de las zonas indicada anteriormente.
- 20

Tabla 5:

25

Ensayo	TZ1 (°C)	TZ2 (°C)	TZ3 (°C)	TZ4 (°C)	TZ5 (°C)	TZ6 (°C)
21	147	147	147	150	155	155
22	150	150	150	150	155	155
23	150	150	150	150	160	160
25	145	145	145	150	165	165
26	150	150	150	150	155	155
29	147	147	147	150	155	155

Tabla 6:

Ensayo	DZ1	DZ2	DZ3	DZ4	DZ5	DZ6	TD
21	150	140	600	740	720	700	7,5
22	150	140	600	740	720	700	7,5
23	150	140	600	740	720	700	7,5
25	150	140	600	740	720	700	7,5
26	150	140	600	740	720	700	7,5
29	150	140	600	740	720	700	7,5

30

Tabla 7:

Ensayo	Grosor pesado WT (μm)	Grosor micrométrico MT (μm)	Factor de espacio Fe (%)	Densidad (g/cm^3)	Copol/homo PP	β (%)
21	8,6	26,4	209	0,293	70/30	78,5
22	8,3	25,5	206,4	0,295	70/30	78,0
23	8,1	24,8	205,9	0,296	70/30	78,3
25	8,5	25,8	204,5	0,297	70/30	77,8
26	6,9	21	204	0,298	70/30	77,6
29	7,9	23,9	204,3	0,297	70/30	77,7

En la segunda serie de ensayos 30 a 44 (tabla 8), el procedimiento de fabricación de la película según la invención se ha realizado con los parámetros siguientes:

35

- temperatura de fusión: 244°C a 248°C,
- temperatura del rodillo enfriador CR de 125°C y velocidad del rodillo enfriador CR de 0,6 metros por minuto,
- 40 - temperaturas de los primeros rodillos 20, R1, R2, R3, R4, R5 comprendidas entre 50°C y 90°C,
- temperatura del último rodillo 20, R6 de 100°C,

ES 2 484 172 T3

- el porcentaje de estirado longitudinal MD es de 5,7,
- TR7= 100°C, TR8 = 50°C, TR9 = 70°C,
- 5 - TZ1 = 147°C salvo para el ensayo 30, en el que TZ 1 = 148°C,
- TZ2 = 150°C, salvo para el ensayo 33, en el que T Z2 = 151°C,
- 10 - TZ3 = 151°C salvo para los ensayos 30 y 31, en lo s que TZ3 = 150,5°C y para el ensayo 33 en el que T Z3 = 151,5°C,
- TZ4 = 146°C salvo para el ensayo 32, en el que TZ 4 = 147°C,
- 15 - TZ5 = 140°C salvo para los ensayos 33, 34 y 35, e n los que TZ5 = 135°C,
- TZ6 = 140°C salvo para los ensayos 33 y 34, en lo s que TZ6 = 130°C,
- NIR = 0,28,
- 20 - proporción de fase $\beta \geq 70\%$,
- la porosidad Gurley POR1 está expresada en segundos para 100 cm³,
- 25 - la porosidad Gurley después del tratamiento en estufa POR2 se mide en segundos por 100 cm³ después de un tratamiento en estufa a 120°C durante 20 minutos ,
- la retracción transversal se ha medido a 120°C, siendo el tiempo de calentamiento a la temperatura indicada de 15 minutos cada vez.

30

Tabla 8:

Ensayo	MT (μm)	Fe (%)	Densidad (g/cm^3)	Copol/homoPP	Porosidad Gurley POR1	Retracción transversal (%)	Porosidad Gurley después del tratamiento en estufa POR2
30	20,8	203,2	0,298	20/80	111	7,23	175
31	20,4	213,6	0,289	20/80	114	6,65	175
32	20,0	204,2	0,298	20/80	95	7,09	150
33	22,1	206,8	0,295	20/80	121	7,46	190
34	20,9	193,9	0,308	20/80	115	7	175
35	21,4	197,2	0,305	20/80	122	6,12	180
36	20,6	202,5	0,299	20/80	119	5,66	170
37	20,0	200,9	0,301	20/80	123	6,56	185
38	20,1	205,7	0,296	20/80	123	6,43	180
39	19,2	202,2	0,300	20/80	116	5,07	165
40	19,9	205,9	0,296	20/80	125	5,82	175
41	20,6	203,6	0,298	20/80	122	6,25	180
42	20,6	203,5	0,298	20/80	121	5,63	170
43	20,0	202,9	0,299	20/80	119	6,97	175
44	20,5	196,3	0,305	20/80	122	6,48	180

Además, en los ensayos 30 a 44, para la película según el segundo modo de realización de la invención, de grosor micrométrico inferior o igual a 20 μm (o 21 μm) o de grosor micrométrico de 20 $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$, presenta una porosidad Gurley superior o igual a 5000 segundos a 150°C, así como se ha representado en la figura 18, en la que la curva C3 representa el valor de la porosidad Gurley POR1 en segundos y en la que la curva C4 representa el valor de esta porosidad Gurley medida en segundos en función de la temperatura. Se observa que hasta aproximadamente 110°C, la porosidad Gurley C4 real en segundos de película es igual al valor POR1 y es por lo tanto mínima en segundos, lo que representa una película muy porosa. Cuando más aumente la temperatura a partir de 110°C, más aumenta el valor en segundos de la porosidad Gurley medida C4, lo que representa una película cada vez menos porosa a medida que la temperatura aumenta. A partir de 150°C, la medición C4 de la porosidad Gurley presenta un nivel igual a 5000 segundos, debido a que el aparato de medición presenta un intervalo de medición que va de 0 segundos a 5000 segundos. Por lo tanto, para una temperatura superior o igual a 150°C, la porosidad Gurley es superior o igual a 5000 segundos. Para esta porosidad Gurley superior a 5000 segundos a partir de 150°C, los poros de la película están prácticamente cerrados, lo que es un comportamiento ventajoso de autoprotección en las aplicaciones que se pretenden. En efecto, cuando la película se utiliza en un dispositivo de almacenamiento de energía, este cierre de los poros a 150°C y por encima de 150°C permite parar el dispositivo de almacenamiento de

45

ES 2 484 172 T3

energía a partir de esta temperatura, ya que la película no actúa ya como separador y no deja pasar más las especies electroquímicas a través de ella. Esto protege a estas altas temperaturas el dispositivo de almacenamiento de energía en el que se encuentra la película y evita un deterioro del dispositivo de almacenamiento de energía. Sin embargo, hasta 110°C, la película actúa como separador dejando pasar las especies electroquímicas, teniendo el valor de porosidad Gurley POR1, que es su valor nominal de funcionamiento como película de separador de dispositivo de almacenamiento de energía, lo que permite por lo tanto el funcionamiento del dispositivo de almacenamiento de energía.

En una tercera serie de ensayos 101 a 110 (tabla 9), el procedimiento de fabricación de la película según la invención se ha realizado con los parámetros siguientes:

- composición de la mezcla idéntica a la que corresponde a los ensayos 30 a 44,
- tiempo de contacto sobre el tambor enfriador de colada 13 (en inglés: «Chill Roll») enfriado a 125°C: aproximadamente 88 segundos (Velocidad = 0,8 m/s),
- temperatura de fusión: 239°C a 257°C.
- temperatura del rodillo enfriador CR de 125°C y velocidad del rodillo enfriador CR de 0,7 a 0,8 metros por minuto,
- temperaturas de los primeros rodillos 20, R1, R2, R3, R4, R5 comprendida entre 50°C y 90°C,
- temperatura del último rodillo 20, R6 de 100°C,
- el porcentaje de estirado longitudinal MD es de 5,7 a 5.
- TR7 = 100°C, TR8 = 50°C, TR9 = 70°C,
- TZ1 = 145°C salvo para el ensayo 110, en el que TZ1 = 143°C,
- TZ2 = 148°C, salvo para el ensayo 101, en el que TZ2 = 147°C y para el ensayo 110, en el que TZ2 = 146°C,
- TZ3 = 149°C salvo para el ensayo 101, en el que TZ3 = 148.5°C y para el ensayo 110 en el que TZ3 = 147°C,
- TZ4 = 146°C salvo para el ensayo 101 en el que TZ4 = 148°C,
- TZ5 = 140°C,
- TZ6 = 135°C,
- Porcentaje de estirado transversal de 4,
- NIR = 0,28,
- proporción de fase $\beta \geq 70\%$
- la porosidad Gurley POR1 está expresada en segundos por 100 cm³,
- la porosidad Gurley después del tratamiento en estufa POR2 se mide en segundos por 100 cm³ después de un tratamiento en estufa a 120°C durante 20 minutos ,
- la retracción transversal en la tabla siguiente se ha medido a 120°C.

Se han medido entonces las características siguientes:

- la masa de superficie en las 2 direcciones es $\leq 0,400$ gr/cm²,
- la medición de la porosidad Gurley es < 180 s y > 100 s,
- la porosidad en porcentaje es $> 55\%$,
- la película tiene un módulo de elasticidad longitudinal ≥ 1000 MPa (ASTM D 882),
- la película tiene un módulo de elasticidad transversal ≥ 300 MPa (ASTM D 882),

ES 2 484 172 T3

- la retracción longitudinal de la película micrométrica inferior o igual a 16 μm o 17 μm (o de grosor micrométrico de 15 $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$) después de 15 minutos a 120°C es inferior al 3%,
- la retracción transversal de la película de grosor micrométrico inferior o igual a 16 μm o 17 μm (o de grosor micrométrico de 15 $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$) después de 15 minutos a 120°C es inferior al 7%,
- el factor de espacio es superior o igual a 145%.

Tabla 9:

Ensayo	MT (μm)	Fe (%)	Densidad (g/cm^3)	Copol/homo PP	Porosidad Gurley POR1	Retracción transversal (%)	Porosidad Gurley después del tratamiento en estufa POR2
101	16,1	190,4	0,312	20/80	150	3,96	230
102	15,1	170,7	0,334	20/80	144	4,62	225
103	16,0	164,1	0,343	20/80	162	4,8	220
104	15,7	153,9	0,356	20/80	164	4,45	255
105	14,1	163,7	0,336	20/80	158	4,38	230
106	14,6	164,1	0,343	20/80	171	4,05	240
107	14,2	164,9	0,342	20/80	148	4,34	220
108	14,1	162,5	0,345	20/80	158	3,6	235
109	16,3	150,5	0,361	20/80	144	4,51	205
110	15,1	149,1	0,363	20/80	172	4,95	300

De una manera general, la película según la invención presenta también grandes módulos de Young en el sentido longitudinal MD y en el sentido transversal TD (módulos de elasticidad) según la norma ASTM D882. El módulo de elasticidad longitudinal es superior o igual a 600 MPa, incluso superior o igual a 700 MPa, teniendo por ejemplo un valor de 730 MPa sobre un ejemplo de película porosa realizado según la invención. El módulo de elasticidad transversal es superior o igual a 300 MPa, incluso superior o igual a 400 MPa, teniendo por ejemplo un valor de 445 MPa sobre un ejemplo de película porosa realizado según la invención.

La película según la invención tiene también una tensión de ruptura superior o igual a 330 V/ μm (grosor micrométrico).

La película según la invención presenta también una retracción baja en el sentido longitudinal y en el sentido transversal.

Las figuras 14 y 15 indican las retracciones para una película según la invención de un grosor micrométrico de 25 $\mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$. De manera general, los valores de retracción son indicados para un tiempo de calentamiento de 15 minutos a la temperatura mencionada.

En la figura 14, la retracción en la dirección longitudinal MD es inferior o igual al 4% a 120°C, y es inferior o igual al 9% a 140°C para una película porosa según la invención.

En la figura 15, la retracción en la dirección transversal TD es inferior o igual al 13% a 120°C, y es inferior o igual al 27% a 140°C para la película porosa según la invención.

Se observa en la figura 16 que, en los ensayos 34 a 35, la retracción transversal a 120°C de la película de grosor micrométrico inferior o igual a 20 μm (o 21 μm) o de grosor micrométrico 20 $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ es inferior al 8%. En estos ensayos 34 a 35, la retracción transversal a 135°C de la película de grosor micrométrico inferior o igual a 20 μm (o 21 μm) o de grosor micrométrico 20 $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ es inferior al 18%.

Se observa en la figura 17 que, en los ensayos 34 a 35, la retracción longitudinal a 120°C de la película de grosor micrométrico inferior o igual a 20 μm (o 21 μm) o de grosor micrométrico 20 $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ es inferior al 3%. En estos ensayos 34 a 35, la retracción transversal a 135°C de la película de grosor micrométrico inferior o igual a 20 μm (o 21 μm) o de grosor micrométrico 20 $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ es inferior al 7%.

Estas características hacen la película adecuada para la realización de elementos de almacenamiento de energía eléctrica, en particular debido a la estabilidad térmica de la película porosa y de su retracción limitada.

Además, la película está menos sujeta a la ruptura durante la fabricación, debido a su estabilidad mecánica.

Se describe a continuación unas formas de realización de la película para diferentes aplicaciones de almacenamiento de energía.

Supercondensadores

La película según la invención forma por ejemplo el separador de un supercondensador, formando este separador con el electrolito el dieléctrico del condensador. Para evitar los problemas inherentes al separador de celulosa, la solución es recurrir a un separador cuyos rendimientos asocian al mismo tiempo la inercia electroquímica y química frente a electrolitos orgánicos estándares (acetonitrilo con una sal de tipo TEABF₄, carbonato de propileno con una sal de TEMABF₄) o acuoso (KOH en agua o ácido sulfúrico a concentración fuerte). Al mismo tiempo, el separador debe ser bobinable sin deformarse, debe tener un coste relativamente bajo, debe ser poroso (porosidad superior al 55%, mejor si es superior al 70%) con un valor de permeabilidad Gurley inferior a 150. Por último, el separador debe ser impregnable fácilmente, lo que es el caso de los separadores de celulosa, pero más raramente el caso para los separadores de polímero, que son anisótropos.

El separador realizado a partir de la película de la invención según el ejemplo 1 presenta unas características mecánicas muy superiores a las obtenidas para el separador de celulosa de los ejemplos comparativos 1 y 2, en particular en lo que se refiere a la resistencia a la tensión a la ruptura (figura 4 y tabla 10), que es mayor que 50 MPa para la película porosa según la invención. El ensayo presentado sigue la norma ISO 1924/2-1985, ASTM D882.

Tabla 10

	Nombre	Grosor micrométrico	Densidad	Porosidad (%)	Duración de vida útil (floating 2,8V/70°C) en horas	Tensión a la ruptura (MPa)
Ejemplo 1	Ejemplo según la invención	25 µm	0,27	70%	900h	57
Ejemplo comparativo 1	NKK TF4035	35 µm	0,40	75%	750h	22,5
Ejemplo comparativo 2	NKK TF4425	25 µm	0,44	72%	750h	26

Como lo muestran los resultados, el separador del ejemplo 1 es particularmente resistente desde un punto de vista mecánico, a pesar de ser más ligero que el separador de celulosa. Esto se debe a su estructura tridimensional continua: las cadenas de polímeros están enganchadas químicamente las unas a las otras (figura 5, ejemplo de una película de densidad 0,319). Como se muestra en la figura 5 (imagen MEB), la estructura puede ser comparada con un "montón de fideos" entrelazados y unidos los unos a los otros. Esta estructura particular confiere a la película así realizada una porosidad particularmente elevada y una tortuosidad suficientemente elevada para evitar cualquier problema de cortocircuito entre los dos electrodos posicionados a ambos lados del separador. En el caso de la celulosa, el separador está realizado a partir de fibras calandradas las unas a las otras: el riesgo de deformación es por lo tanto más elevado, lo que puede potencialmente generar unos problemas de cortocircuitos entre electrodos, debido a la fragilidad de la película.

Los rendimientos electroquímicos del separador según la invención (ejemplo 1, que corresponde al ensayo 10) son también superiores a los obtenidos con la película a base de celulosa (tabla 10) en duración de vida útil (+20%). Los ensayos se realizaron a partir de supercondensadores Batscap 650F en floating a 70°C y a una tensión unitaria de 2,8V.

Pilas y baterías que funcionan en medio orgánico líquido o gel

La película según la invención se puede utilizar para formar el separador de tales pilas o baterías.

Se han realizado unos ensayos a partir de la película para su aplicación para las baterías que funcionan en medio orgánico. El ejemplo descrito aquí se refiere a las baterías de litio-ion (Li-ion), cuyas características requeridas son las más exigentes tanto desde un punto de vista electroquímico como químico.

En el caso de las baterías Li-ion, el electrolito utilizado es un LiPF₆ 1M en una mezcla de EC/DEC/DMC 1:1:1.

Para permitir mejorar la seguridad de estas baterías que pueden presentar unos riesgos de cortocircuito que conlleva una degradación irreversible del componente (inflamación del componente), la película realizada en esta invención se puede hacer asimétrica durante su fabricación entre sus dos caras. Por ejemplo, se aplica una temperatura diferente sobre la primera cara F10 de la película F en contacto con el rodillo enfriador CR y sobre la otra segunda cara F20 opuesta de la película F. Por ejemplo, se aplica una lámina de aire más fría que el rodillo enfriador CR sobre la otra segunda cara F20 opuesta de la película. Se obtiene así una rugosidad de la primera cara F10, mayor que la rugosidad de la segunda cara F20. La rugosidad de la primera cara F10 es, por ejemplo, superior o igual a una vez y media la rugosidad de la segunda cara F20. La primera cara F10 del lado del rodillo enfriador CR tiene menos porosidad que la otra segunda cara F20. Esto permite mejorar los rendimientos de envejecimiento y de seguridad del componente. Es importante señalar que en caso de sobrecalentamiento del componente (T>160°C), la película se vuelve transparente y pierde su porosidad (la porosidad se cierra) durante la subida de temperatura, lo

que conlleva el aislamiento eléctrica o electroquímicamente de los dos electrodos. Esto reduce así el riesgo de incendio del componente. Un ejemplo de película asimétrica (obtenida mediante temperaturas diferentes sobre el rodillo enfriador CR y una lámina de aire caliente para chapar la película sobre este mismo rodillo enfriador CR) se da en la figura 6, que representa en la parte superior en el cuadro una vista ampliada de la cara F1 del lado del rodillo enfriador CR y en la parte inferior una vista ampliada de la cara F20 del lado de la lámina de aire. El principio está esquematizado en la figura 7 sobre un grosor de perfil.

Esta película asimétrica permite evitar la formación de dendritas que se puede encontrar en las baterías de litio (ion o metal polímero) y así evitar cualquier riesgo de cortocircuito por este modo de fallo que genere un riesgo de incendio del componente.

En caso de autopsia del componente que ha sufrido un aumento demasiado importante de temperatura, la película puede así constituir una prueba irrefutable de trazador con respecto a la historia térmica del componente (identificación del modo de fallo).

La película utilizable en este tipo de batería debe ser fina (inferior a 25 μm , mejor si inferior a 15 μm) y ser lo bastante porosa para permitir a los iones de litio pasar entre los dos electrodos. La porosidad de esta película debe ser por lo menos superior al 30% pero ser mecánicamente resistente. La invención permite la realización de una película con una porosidad superior al 50% y ser al mismo tiempo mecánicamente muy resistente (el valor de resistencia a la perforación, en inglés "puncture strength", realizada mediante el ensayo ASTM D3420 se multiplica por lo menos por 2 con respecto a una película realizada por estirado uniaxial en frío, de grosor idéntico). El ensayo 6 demuestra estas propiedades (porosidad del 55% con grosor micrométrico de 19,4 μm).

Las poliolefinas son hidrófobas, la cantidad residual de agua en el separador es muy baja (algunas decenas de ppm). Además, la película no contiene carga mineral, por lo que no tiene impacto negativo sobre el envejecimiento. Estas propiedades permiten industrialmente no necesitar desgasificar el componente a una temperatura elevada (típicamente superior a 110°C) para evacuar el agua (ahorro de tiempo y reducción de costes).

Pilas y baterías que funcionan en medio acuoso líquido o gel

La película según la invención se puede utilizar para formar el separador de tales pilas o baterías.

En el estado de la técnica, los separadores utilizados en los sistemas de almacenamiento de energía que funcionan en medio acuoso son generalmente a base de fibras de vidrio. En el caso de las baterías de plomo ácido, estos separadores son costosos, relativamente gruesos (superior a 40 μm) y frágiles mecánicamente (lo que explica el grosor micrométrico necesario para ser manipulable), pero presentan la ventaja de ser muy porosos (superior al 70%). Además, el grosor micrométrico requerido es generalmente utilizado para contener el electrolito utilizado en el sistema de almacenamiento de energía.

La película realizada según la invención (ensayo 1) presenta la ventaja de poder ser al mismo tiempo gruesa para poder contener el electrolito y al mismo tiempo ser muy porosa (62% para el ensayo 1). La película realizada es mecánicamente muy resistente, como se ha podido observar en los ejemplos anteriores, y presenta unas características de resistencias químicas (inerte para los ácidos fuertes, tales como el ácido sulfúrico o las bases fuertes, tales como la potasa o la sosa) y electroquímicas (tensión superior a 5V sin degradación de la película).

La película es por lo tanto ventajosamente utilizable en las baterías de plomo-ácido o níquel-metal hidruro (Ni-MH).

Condensadores electrolíticos

La película según la invención se puede utilizar para formar el separador de tales condensadores electrolíticos. La película según la invención puede ser metalizada.

La película realizada en la invención puede fácilmente sustituir al separador estándar de celulosa utilizado en esta tecnología.

La tensión de ruptura de la película descrita en la invención es del orden de 3500V (película del ensayo 9). Así, una película fina de 25 μm es suficientemente buena para ser sustituida ventajosamente por tres grosores de separadores de celulosa de 25 μm cada uno (ahorro en volumen y en masa).

Desde un punto de vista tecnológico, el metal, por ejemplo aluminio, utilizado para realizar la recuperación de corriente (cátodo) es grabado electroquímicamente para aumentar la superficie de contacto con el electrolito. Una solución que permite evitar la utilización de esta hoja de aluminio es realizar un depósito a vacío de aluminio directamente sobre el separador formado de la película según la invención. Esto es difícilmente realizable sobre un separador de celulosa debido a la mala resistencia mecánica entre las fibras de celulosa y el metal depositado.

Las figuras 8 y 9 muestran esquemáticamente la sucesión de las capas de un condensador electrolítico C, que

comprende sucesivamente un ánodo metálico A, formado por ejemplo de una película de aluminio, que contiene un depósito de alúmina, un electrolito E, un separador S formado de la película porosa F según la invención, y un cátodo CATH.

5 La película porosa F descrita en la presente invención puede estar recubierta sobre una cara por un metal M depositado que forma el cátodo CATH, siendo este metal M por ejemplo depositado a vacío, tal como por ejemplo aluminio.

10 El metal M utilizado puede ser aluminio, zinc, plata o cualquier otro metal utilizable en la tecnología de condensador electrolítico.

La figura 9 representa la configuración en bobinado del ánodo A, de la película F, S y del cátodo CATH, M. Después del bobinado, el conjunto se impregna del electrolito E que penetra entre el cátodo A y el separador S, F.

15 En las figuras 10 y 11 se describen dos modos de realización de un componente bobinado C de condensador electrolítico.

20 En el modo de realización de la figura 10, el bobinado asocia una película de ánodo A estándar y dos primera y segunda películas F1, F2 según la invención, que contienen cada una sobre una cara un depósito metálico M, por ejemplo aluminio. Cuando el componente C está bobinado, las superficies M de depósito están enfrente la una de la otra y están cogidas en sándwich entre las películas F1, F2 de polímero poroso. La película de ánodo A se encuentra en sándwich entre las dos películas F1, F2 que forman el separador S, encontrándose el ánodo A contra la cara no metalizada de cada una de las dos películas F1, F2.

25 El interés es utilizar dos películas F1, F2 idénticas que tienen un depósito sobre una cara situada enfrente para aumentar la superficie de recuperación de corriente.

30 Se debe de señalar que, la película de polímero es porosa, lo que le confiere al depósito metálico M una superficie muy amplia de contacto con el electrolito E (por lo menos tan amplia como para una película estándar). Efectivamente, la rugosidad de la película de polímero es particularmente importante.

35 En el modo de realización de la figura 11, se utiliza durante el bobinado sucesivamente una película A de ánodo estándar, una bobina de una primera película porosa F1 según la invención que contiene sobre una cara un depósito metálico M, por ejemplo de aluminio y, otra segunda bobina de película F2 de polímero poroso según la invención sin depósito metálico. Se utiliza una sola bobina F1 metalizada. La película de ánodo A se encuentra de un lado contra la cara no metalizada de la primera película F1 y del otro lado contra la segunda película F2 no metalizada. Esto permite obtener unas características parecidas a las de la propuesta 1, pero a precio menor (la película sin depósito es más barata que la película con depósito).

40 En este modo de realización, la bobina de película sin depósito puede también ser de celulosa.

En los modos de realización de las figuras 10 y 11, las bobinas de películas F1, D2 diferentes del ánodo A pueden ser múltiples (apilamiento de varias capas sucesivas de aislante).

45 En la figura 12, las flechas gruesas indican el lado por el cual, en la configuración propuesta, las recuperaciones de corriente se pueden efectuar a partir de la película porosa metalizada de la figura 11. Estas recuperaciones de corriente o bornes pueden ser realizadas por "choupage", por ejemplo. Estas recuperaciones de corriente se sitúan en unos bordes alejados el uno del otro.

50 En el caso del ánodo A, la unión entre las diferentes películas de aluminio puede ser realizada según unos métodos tradicionales, tales como se han descrito en numerosas patentes.

55 Para el cátodo CATH, se puede proyectar aluminio en la superficie del lado 100. Esto permite después añadir un alambre de recogida. Esta técnica se utiliza ya en los grandes condensadores dieléctricos y ya está ampliamente extendida.

60 Otra solución también ampliamente utilizada consiste en soldar directamente sobre la película (ánodo o cátodo) un alambre. Esto es posible en el caso de la película porosa con depósito de aluminio (se puede añadir igualmente una proyección suplementaria de material como se describe para el depósito en tramos, anteriormente). Para esta película de cátodo, el depósito se puede realizar sobre la última espira exterior, mientras que el alambre de recogida del ánodo se puede realizar en el centro.

65 Este método, muy utilizado, permite posicionar los 2 bornes en el mismo lado, lo que no permite la propuesta de la figura 12.

Tras el bobinado, el componente está impregnado por un electrolito.

El electrolito es generalmente de ácido bórico o de borato de sodio en solución acuosa con diferentes azúcares o etilenglicol, que son añadidos para retrasar la evaporación.

5 Existen tres grandes tipos de electrolitos a base de agua para los condensadores electrolíticos de aluminio: los basados en agua estándar (con el 40-70% de agua), y los que contienen etilenglicol o una cetona dipropilo (al mismo tiempo con agua inferior al 25%). Existe un cierto número de electrolitos no acuosos, que utilizan sólo una pequeña cantidad de agua. Los electrolitos están generalmente compuestos de un ácido débil, de una sal de ácido débil, y de un agente que espesa el disolvente, con posibilidad de contener diferentes aditivos.

10 Los ácidos débiles son generalmente de naturaleza orgánica (ácido acético, ácido láctico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido crotonico, ácido acrílico, fenol, cresol, etc.) o el ácido bórico. Las sales utilizadas son frecuentemente unos amonios o las sales metálicas de ácidos orgánicos (acetato de amonio, citrato de amonio, acetato de aluminio, lactato de calcio, oxalato de amonio, etc.) o los ácidos débiles inorgánicos (perborato de sodio, fosfato trisódico, etc.)

15 La ventaja del separador de polímero poroso es la de ser inerte química y electroquímicamente al conjunto de los electrolitos descritos anteriormente. De hecho, el empleo de este tipo de separador es generalizable al conjunto de los condensadores electrolíticos líquidos.

20 El principio descrito en este conjunto es generalizable también a las tecnologías de condensadores electrolíticos sólidos (electrolito sólido) y al condensador con electrolito líquido al tantalio.

El metal utilizado puede ser diferente del aluminio.

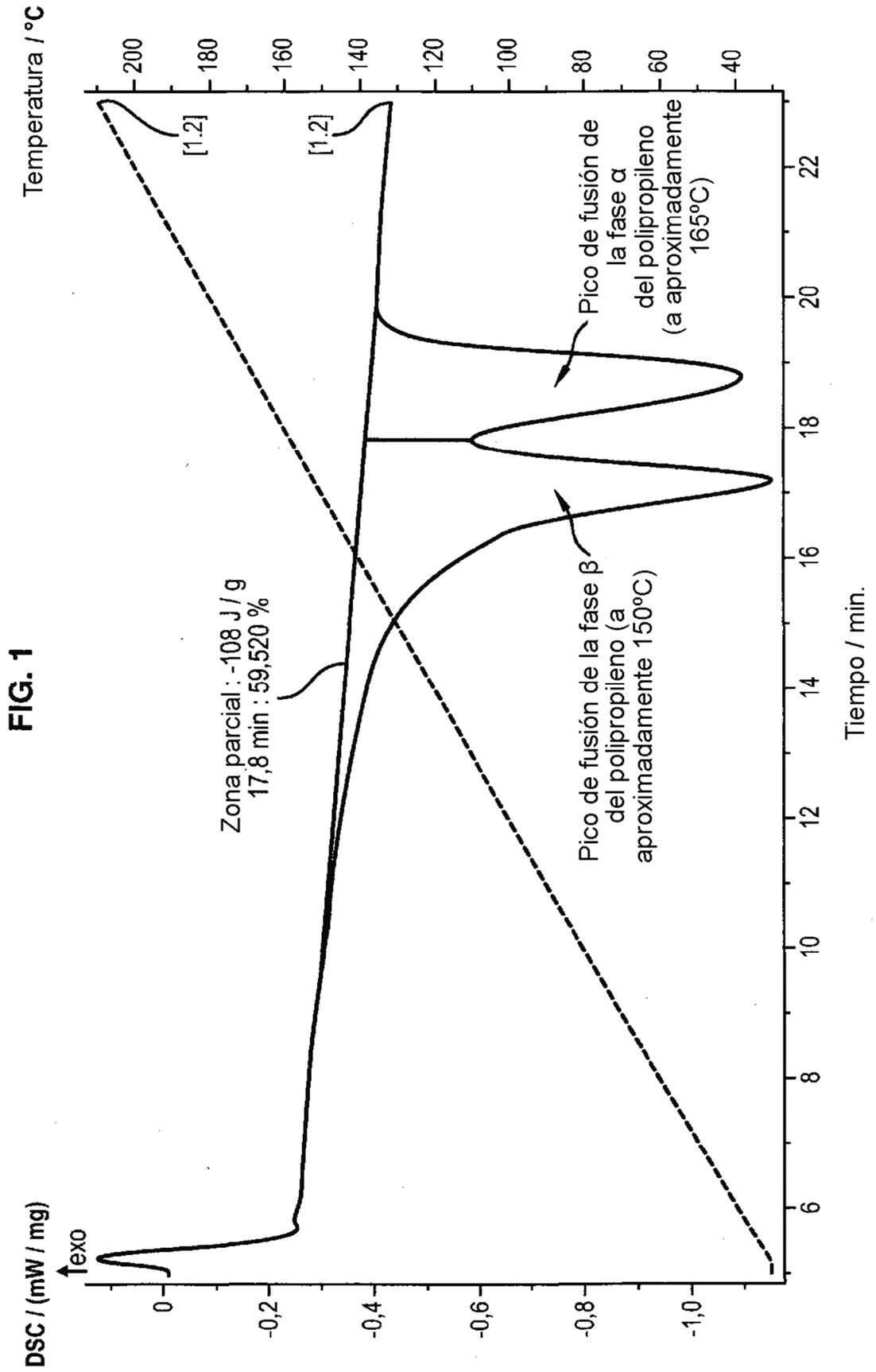
25 El depósito de metal M sobre la película F1, F2 se puede realizar por evaporación, pero también por proyección o cualquier otro método adaptado para realizar un depósito cuya pureza del material está controlada y cuyo método no funde el polímero (la porosidad de la película debe ser conservada en el lado opuesto al depósito de metal).

30 Según un modo de realización, se selecciona además el factor de espacio inferior o igual al 300%.

REIVINDICACIONES

1. Película de separador para dispositivo que sirve para almacenar energía eléctrica, siendo la película porosa y estando orientada, siendo la película obtenida por estirado en una dirección longitudinal y en una dirección transversal a la dirección longitudinal, conteniendo la película una mezcla que comprende
- 5 un homopolímero de polipropileno,
- 10 por lo menos el 10% en peso de por lo menos un copolímero de monómeros que comprenden por lo menos propileno y etileno,
- 15 por lo menos un agente beta-nucleante constituido por gamma-quinacridona,
- 15 caracterizada por que
- 20 el copolímero tiene una proporción de etileno superior o igual al 1% e inferior al 10% en peso del copolímero y una proporción de propileno de por lo menos 90% en peso del copolímero para un grosor micrométrico de la película superior o igual a 8 micrómetros e inferior o igual a 30 micrómetros que corresponde a un factor de espacio determinado según la norma IEC-60674-3-1 superior o igual al 145% y una densidad de la película estirada en las dos direcciones superior o igual a 0,18 g/cm³ e inferior o igual a 0,41 g/cm³.
2. Película según la reivindicación 1, caracterizada por que el grosor micrométrico de la película es inferior o igual a 25 micrómetros.
- 25 3. Película según la reivindicación 1, caracterizada por que el grosor micrométrico de la película es inferior o igual a 20 micrómetros.
- 30 4. Película según la reivindicación 1, caracterizada por que el agente beta-nucleante está constituido por gamma-quinacridona presente en una proporción superior o igual al 0,11% e inferior o igual al 0,5% en peso.
- 35 5. Película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la película estirada en las dos direcciones tiene una porosidad de tipo Gurley superior o igual a 50 segundos e inferior o igual a 300 segundos por 100 cm³.
- 40 6. Película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la película estirada en las dos direcciones tiene una porosidad en porcentaje superior o igual al 50%.
- 45 7. Película según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la película tiene un módulo de elasticidad longitudinal superior o igual a 800 MPa según la norma ASTM D882 y/o un módulo de elasticidad transversal superior o igual a 300 MPa según la norma ASTM D882.
- 50 8. Película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la mezcla comprende además estearato de calcio en una proporción de 25 a 250 mg/kg de la mezcla.
- 55 9. Película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la retracción transversal de la película de grosor micrométrico inferior o igual a 20 µm a 120°C es inferior al 8%.
- 60 10. Película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que para una temperatura superior o igual a 150°C, la película tiene una porosidad Gurley superior o igual a 5000 segundos.
- 65 11. Procedimiento de fabricación de una película de separador para dispositivo que sirve para almacenar energía eléctrica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
- 65 procedimiento en el que, durante una primera etapa, se hace pasar dicha mezcla en estado fundido por un tambor (CR, 13) enfriador de colada, que se pone en rotación y que tiene una temperatura inferior a la temperatura de la mezcla en estado fundido para obtener una película primaria (F), se estira la película primaria (F) en su dirección longitudinal (MD) de avance durante una segunda etapa después de la primera etapa, se estira la película (F) en la dirección (TD) transversal a la dirección longitudinal (MD),
- 60 estando el procedimiento caracterizado por que, durante la primera etapa, dicha mezcla en estado fundido tiene un tiempo de contacto con el tambor (CR, 13) enfriador de colada superior o igual a 30 segundos.
- 65 12. Supercondensador eléctrico, que comprende por lo menos dos conductores eléctricos unidos a por lo menos dos bornes de utilización, en el que por lo menos una película porosa de separador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y un electrolito que impregna la película se encuentran entre los dos conductores eléctricos.

13. Batería de almacenamiento de energía eléctrica, que comprende por lo menos dos conductores eléctricos unidos a por lo menos dos bornes de utilización, en el que por lo menos una película porosa de separador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y un electrolito que impregna la película se encuentran entre los dos conductores eléctricos.
- 5
14. Condensador electrolítico, que comprende un ánodo (A) y un cátodo (CATH), entre los cuales se encuentran por lo menos una película porosa de separador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y un electrolito que impregna la película.
- 10
15. Condensador electrolítico según la reivindicación anterior, en el que el cátodo está formado por un depósito metálico (M) sobre una sola cara de dicha por lo menos una película porosa.



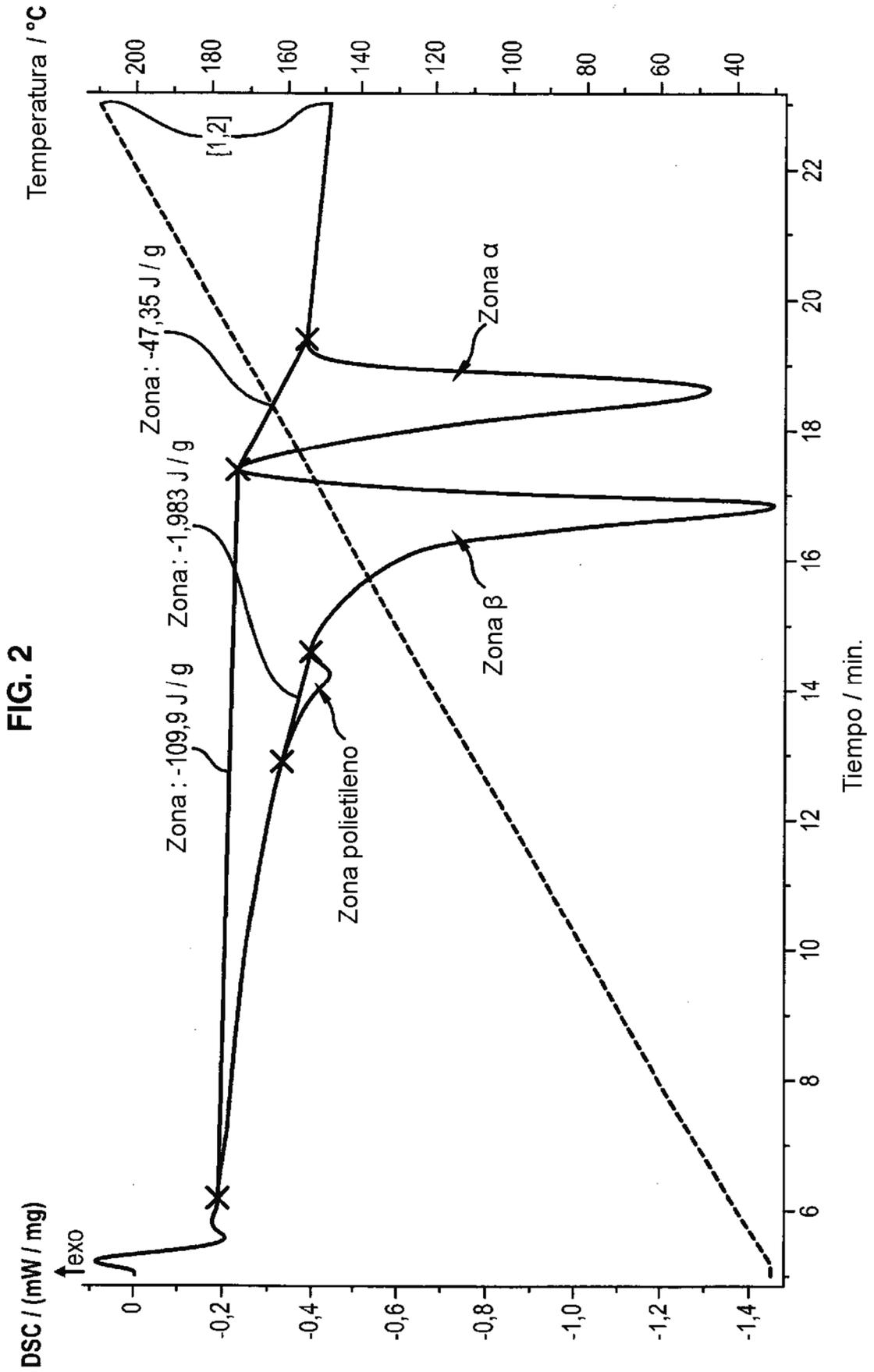


FIG. 3

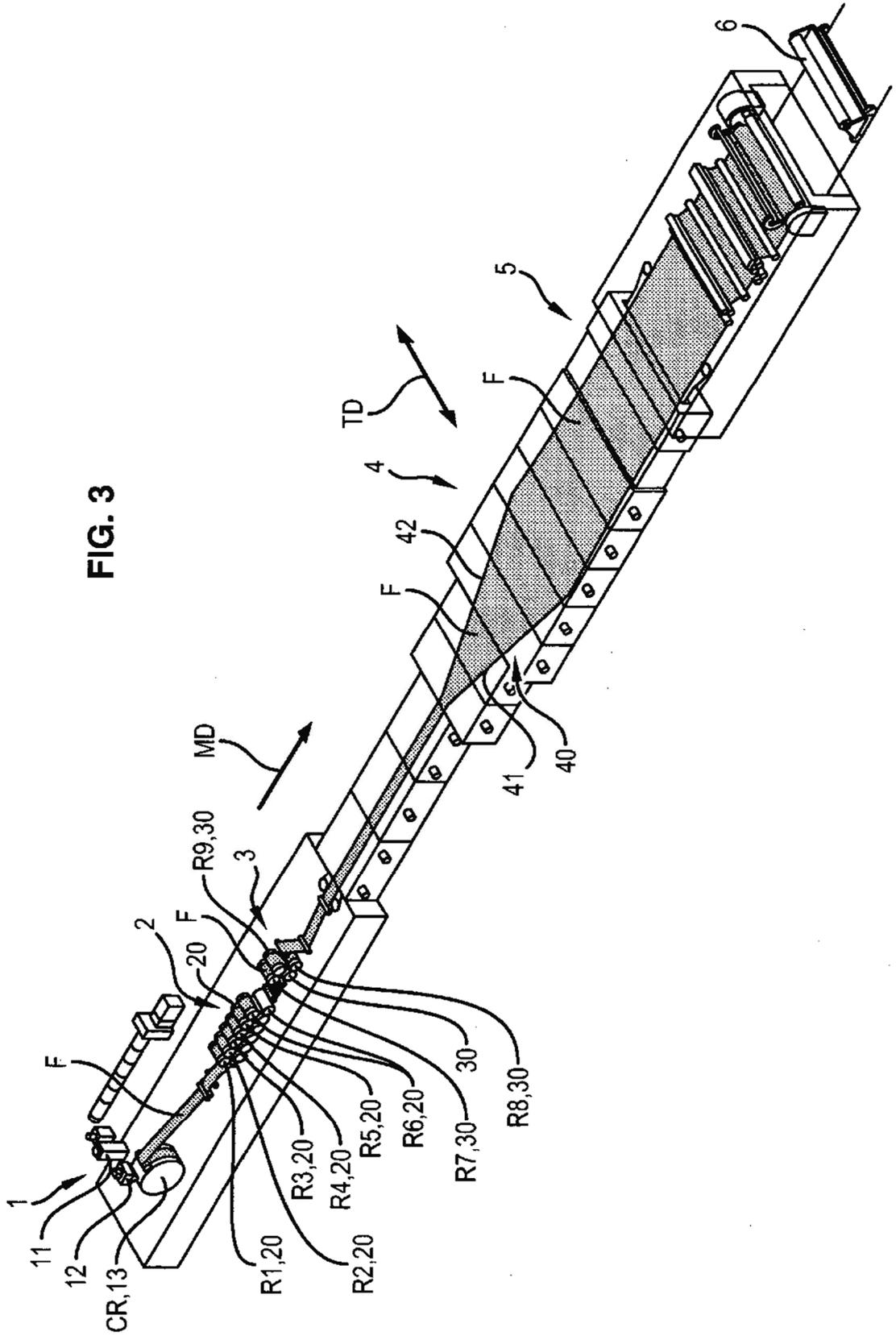


FIG. 4

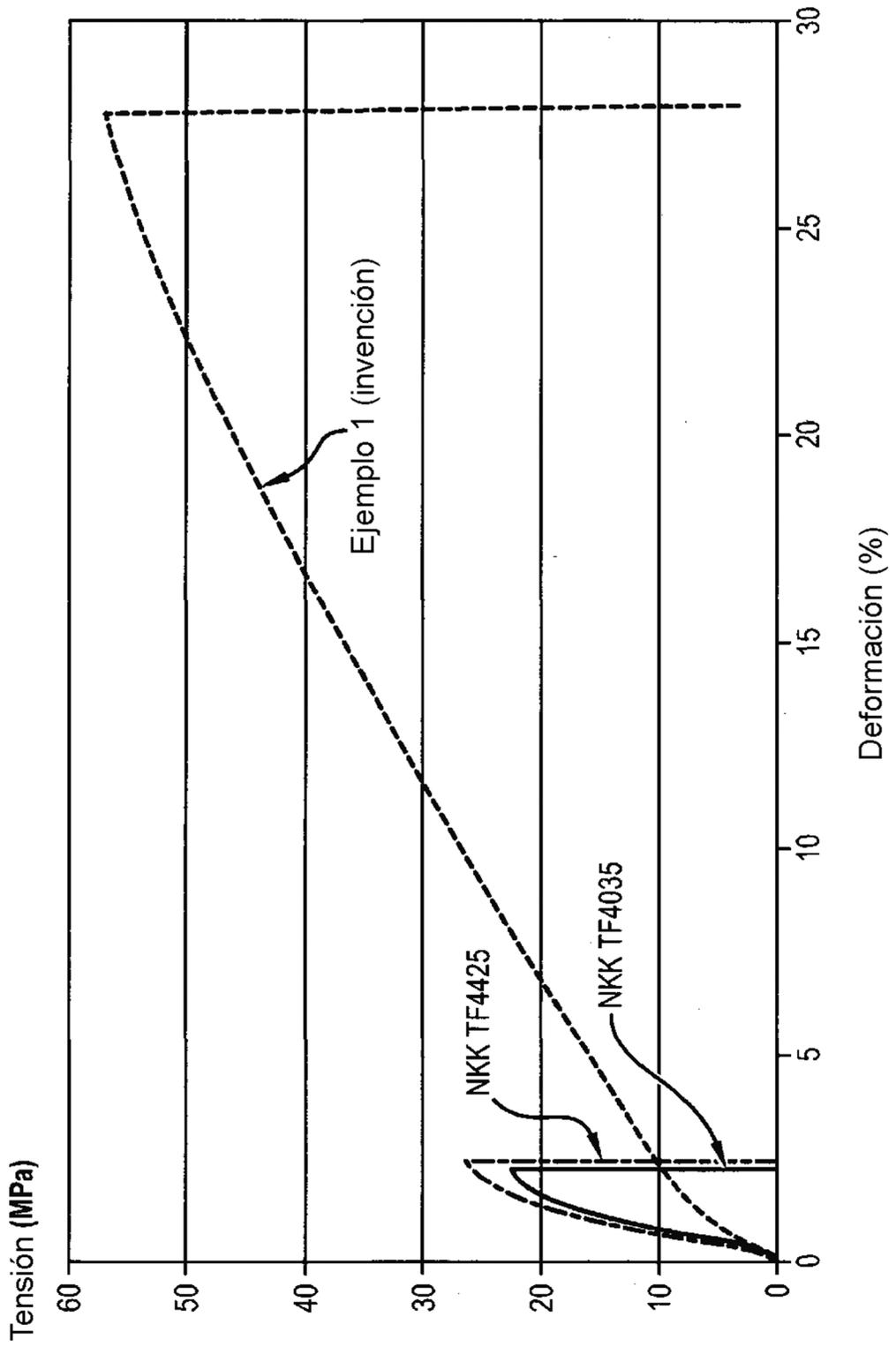


FIG. 5

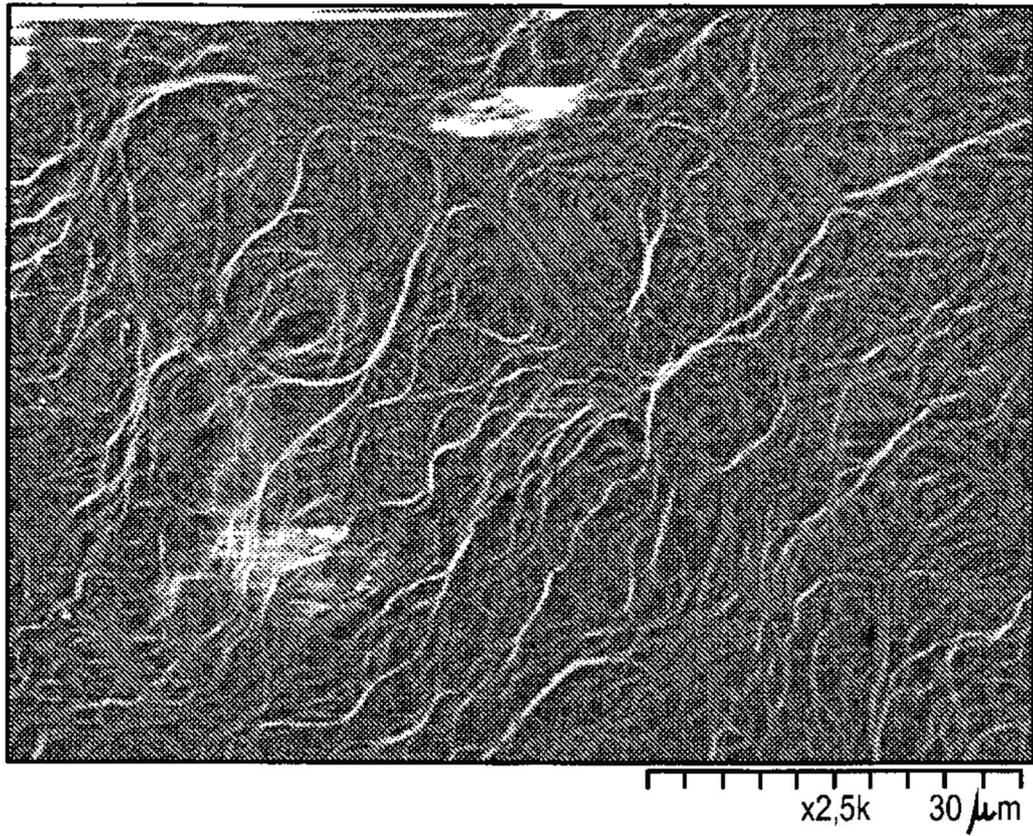


FIG. 6

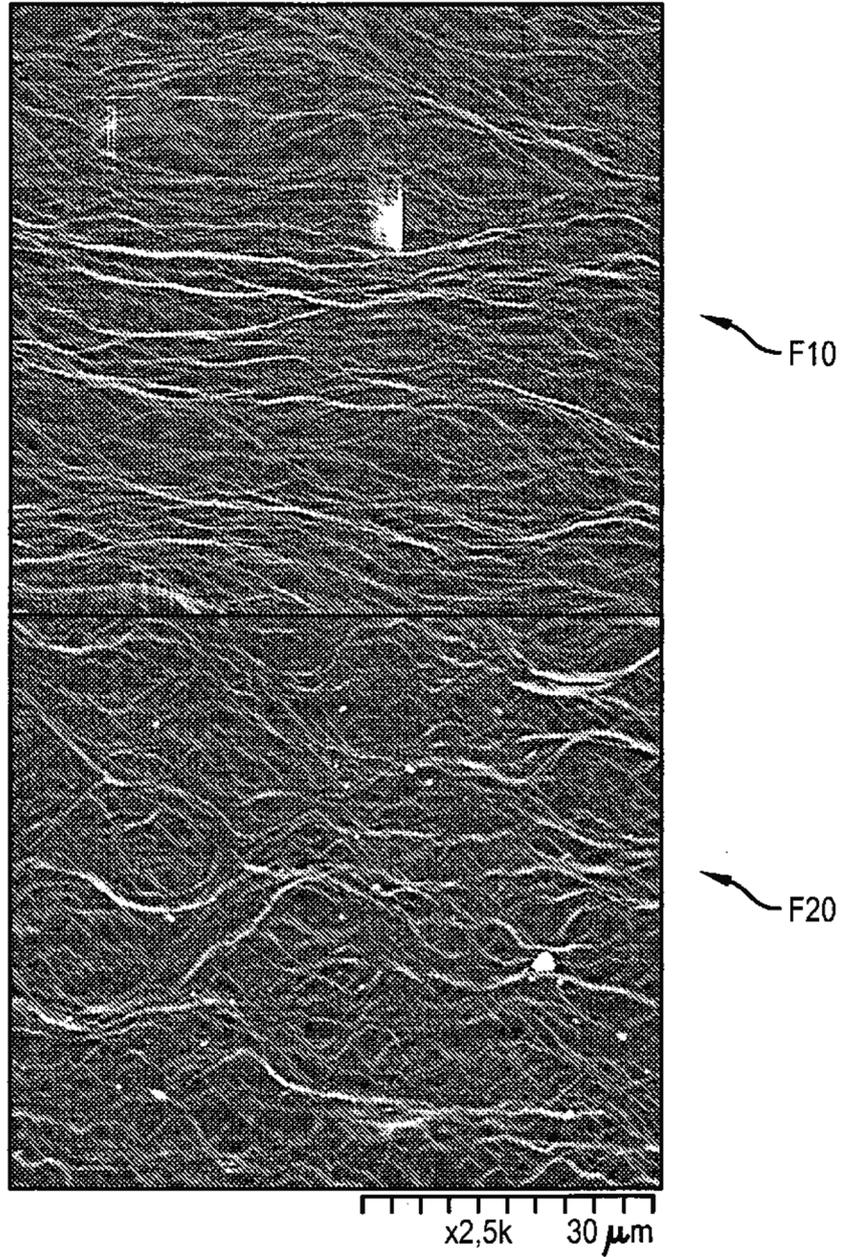


FIG. 7

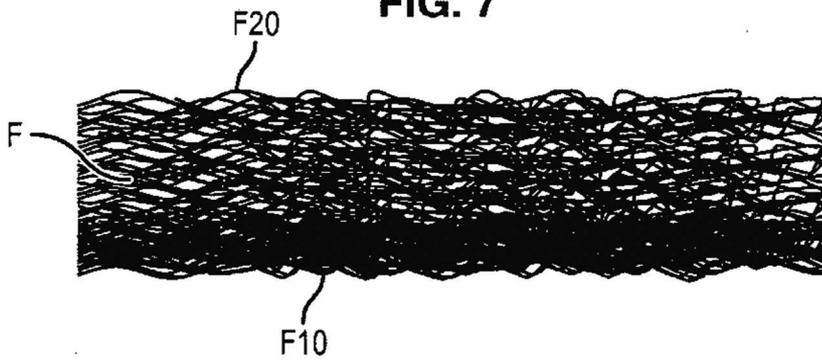


FIG. 8

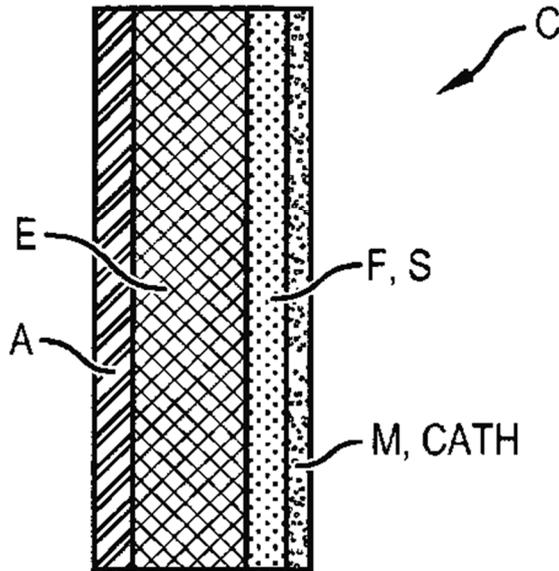


FIG. 9

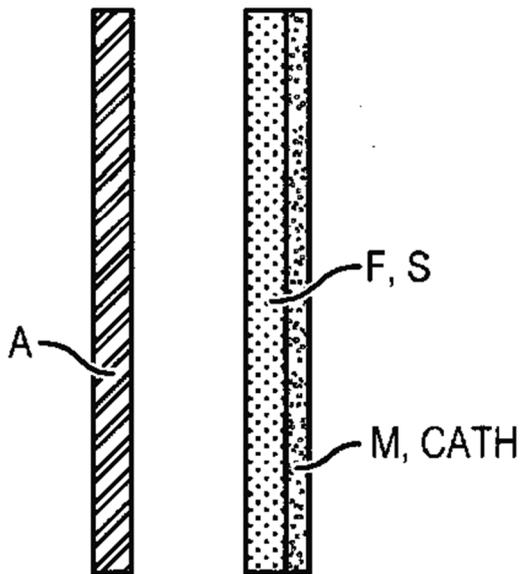


FIG. 11

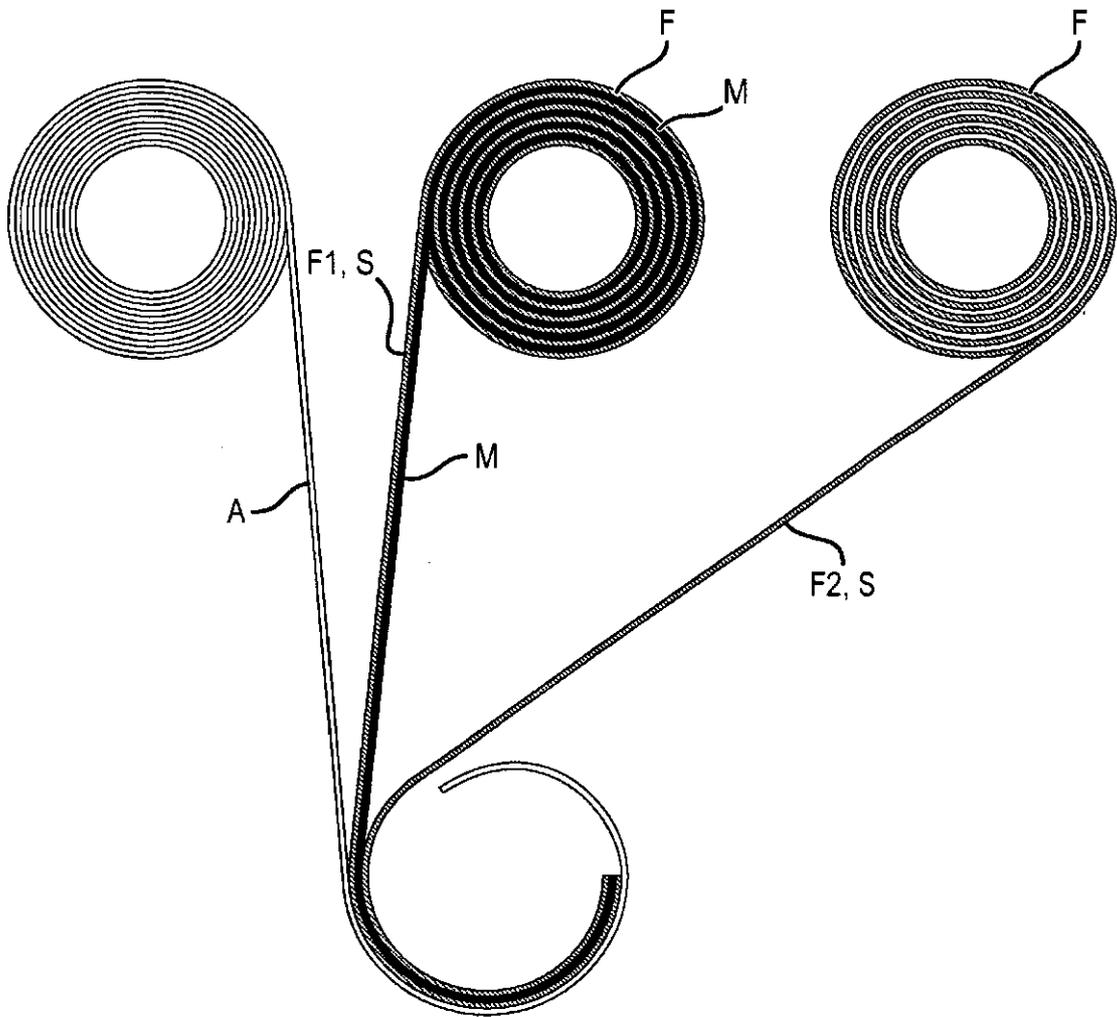


FIG. 12

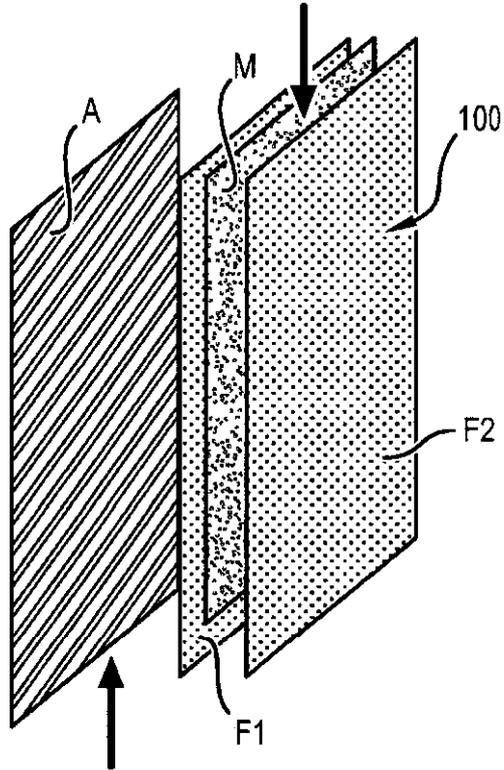


FIG. 13

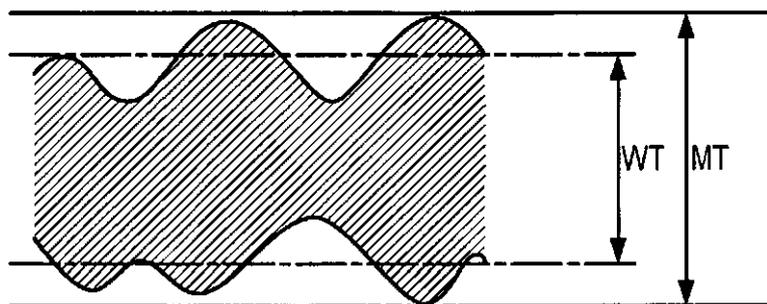


FIG. 14

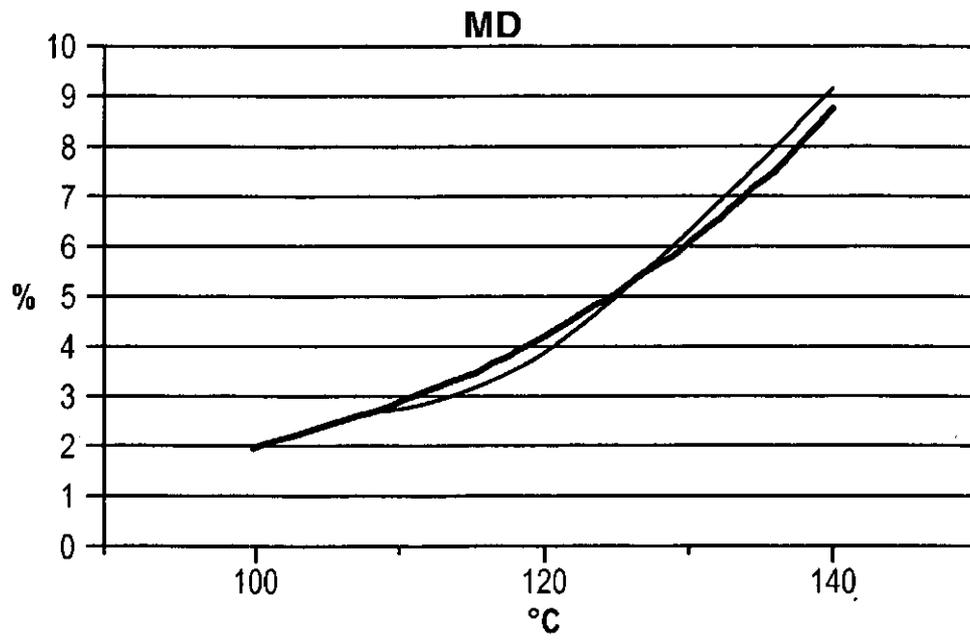


FIG. 15

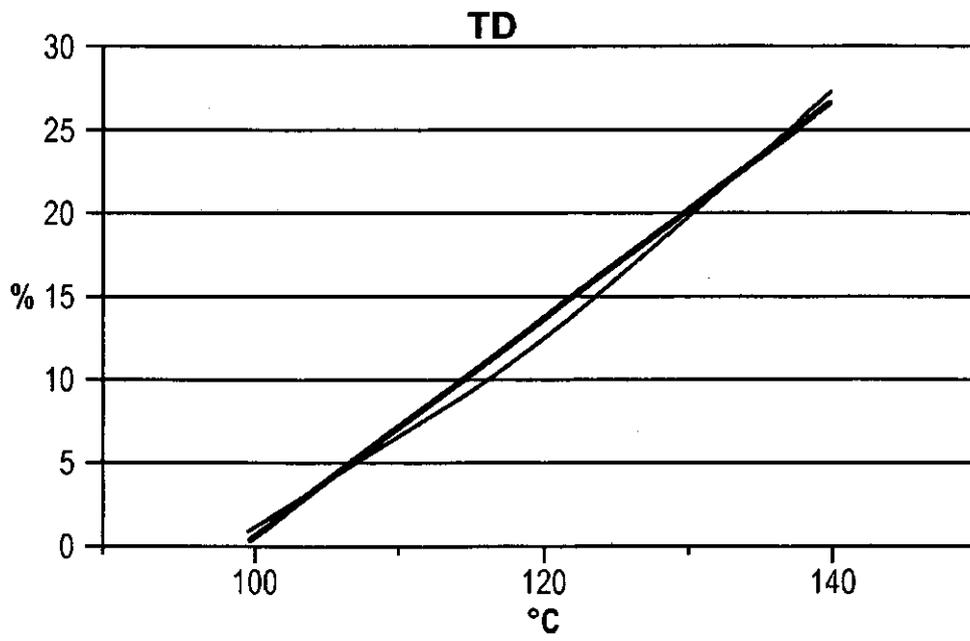


FIG. 16

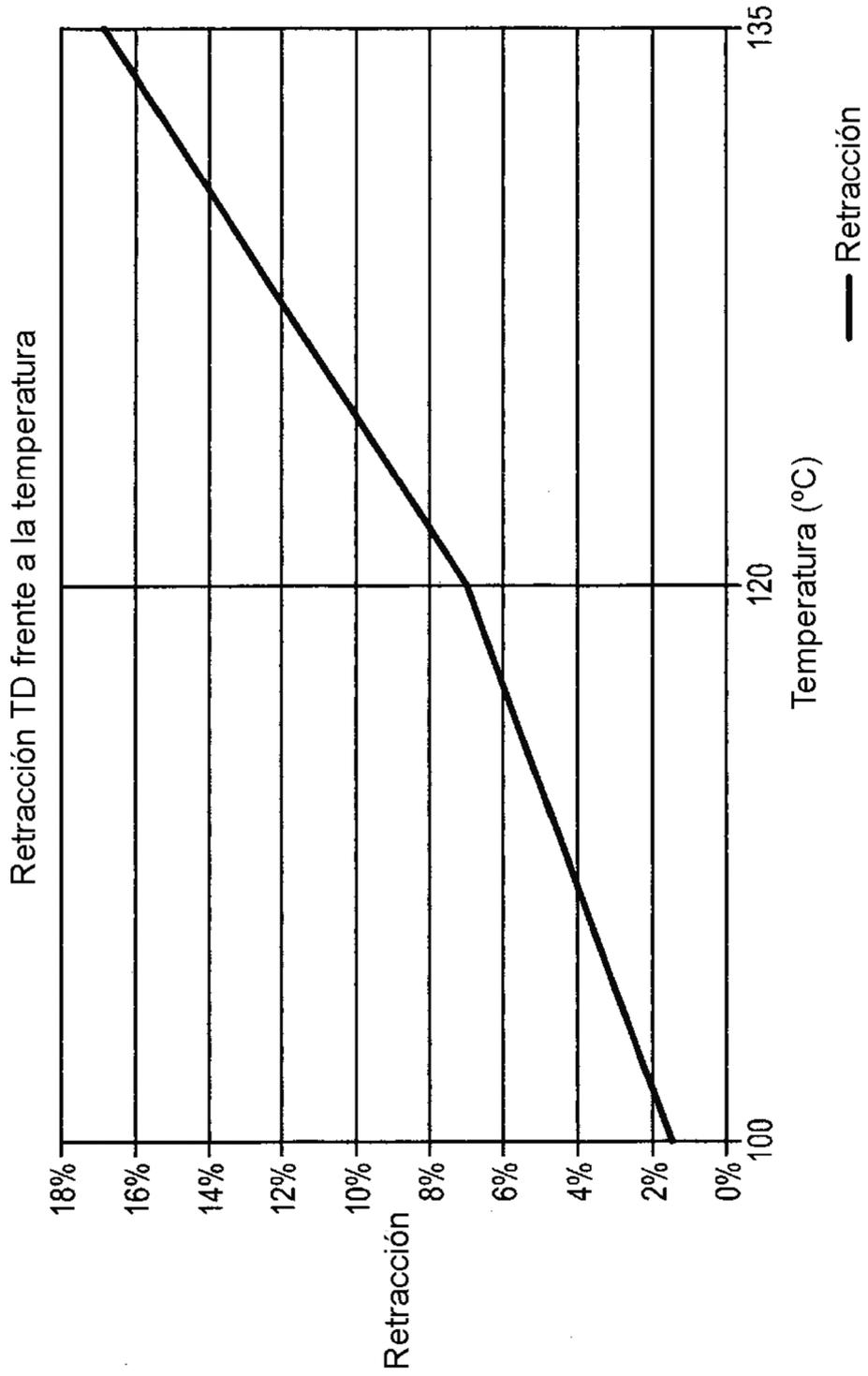


FIG. 17

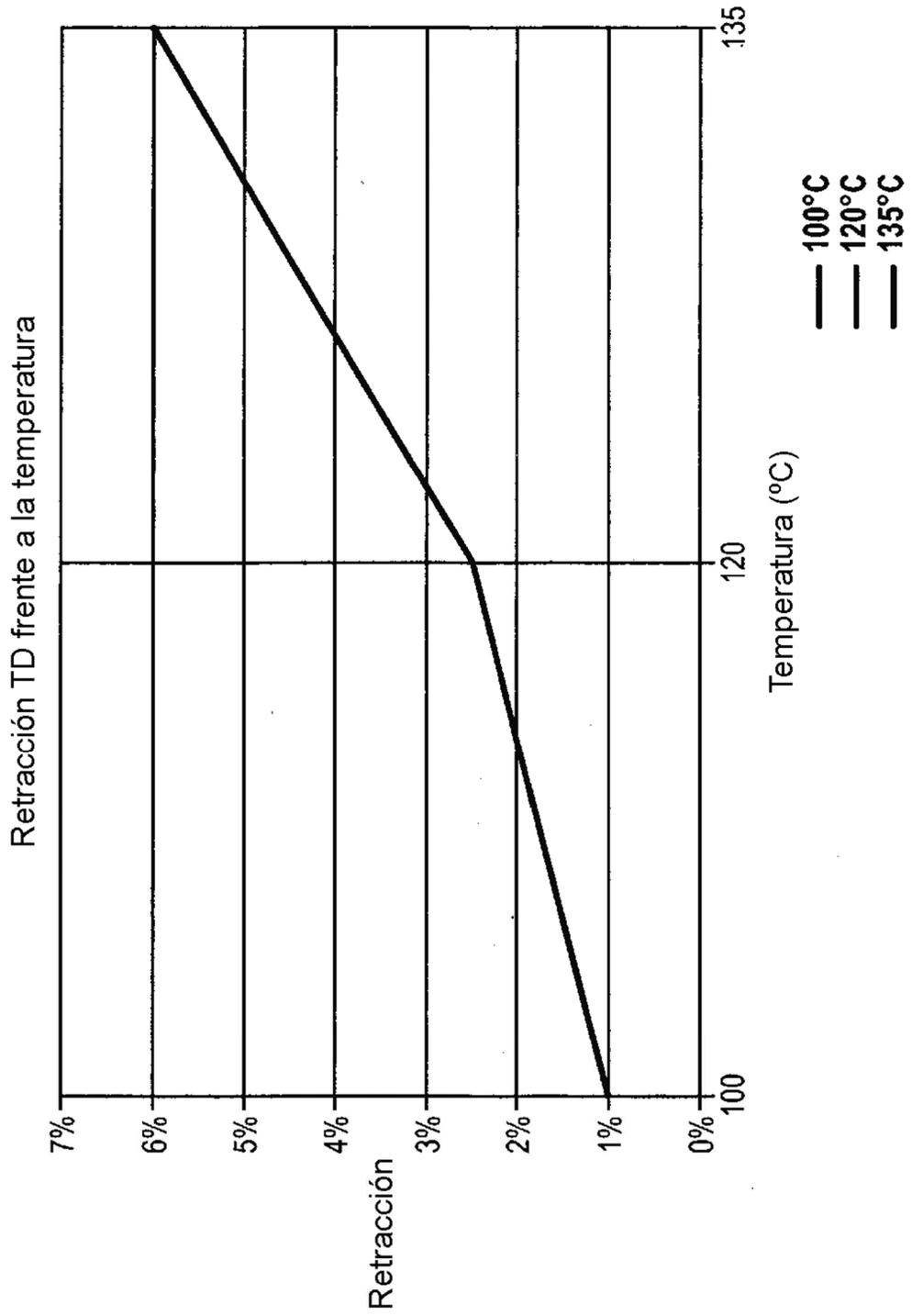


FIG. 18

