

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 445**

51 Int. Cl.:

B32B 5/22 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2005 E 05852030 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 1824671**

54 Título: **Un material microporoso y un método de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

07.12.2004 US 6333

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

23.01.2015

73 Titular/es:

**DARAMIC, LLC (100.0%)
13800 SOUTH LAKES DRIVE
CHARLOTTE, NC 28273, US**

72 Inventor/es:

**MILLER, ERIC H.;
YARITZ, JOSEPH G.;
DEMEUSE, MARK T. y
WHEAR, J. KEVIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 527 445 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

Un material microporoso y un método de fabricación del mismo

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente solicitud describe una membrana microporosa y un método para fabricar la misma.

2. Descripción de la técnica anterior

Una membrana microporosa que comprende una poliolefina de peso molecular muy alto y un material de relleno inerte se muestra por Larsen, Documento de Patente de los EE.UU. de Número 3.351.495.

10 Kono et al., en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.600.633 muestra una película superdelgada de polietileno y un proceso para la producción de la misma. En este proceso se disuelve un polietileno de peso molecular ultra alto (de aquí en adelante UHMWPE, del inglés ultra high molecular weight polyethylene) en un disolvente y a continuación se extrude para formar una lámina de gel. La lámina de gel a continuación se somete a una primera etapa de extracción para eliminar el disolvente. Después de la primera extracción, la lámina se calienta y se estira. La lámina estirada a continuación se somete a una segunda etapa de extracción para eliminar el disolvente. El producto resultante a continuación se somete a un tratamiento de compresión a una temperatura de 80° a 140° centígrados. Esta referencia no usa un material de relleno inerte en su UHMWPE. La lámina de gel no se calandra antes de la extracción con el disolvente. El producto resultante es una película delgada con un módulo de tracción de al menos 2.000 kg/cm², una resistencia a la rotura de al menos 500 kg/cm² y la misma, está sustancialmente libre de poros.

20 Schwarz et al., en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.833.172 muestra un material microporoso estirado. En este proceso se disuelven un UHMWPE y un material de relleno inerte silíceo en un plastificante y a continuación, se extrude para formar una lámina de gel. En este proceso la lámina de gel puede estar opcionalmente calandrada antes de una extracción con disolvente. La lámina de gel a continuación se somete a una extracción con disolvente para eliminar el plastificante. Después de la extracción, a continuación se estira la lámina.

Resumen de la invención

25 Un método para producir un material microporoso que comprende las etapas de: proporcionar un polietileno de peso molecular ultra alto (en adelante UHMWPE); proporcionar un material de relleno inerte en partículas; y proporcionar un plastificante de procesamiento donde el plastificante de procesamiento es típicamente un líquido a temperatura ambiente. El material de relleno inerte y el UHMWPE y el plastificante de procesamiento se mezclan, la mezcla resultante puede comprender de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 15:1 de material de relleno inerte a UHMWPE en peso. La mezcla resultante a continuación se extrude y se procesa inmediatamente (ya sea por calandrado, soplado o moldeado) para formar una lámina. La lámina formada a continuación se somete a una etapa de extracción, en la que se elimina parcialmente (o totalmente) el plastificante. La lámina resultante es una matriz que comprende UHMWPE, aceite (si no se ha extraído totalmente), y el material de relleno inerte. La etapa de extracción produce esta matriz microporosa. La material de relleno inerte se distribuye a través de esta matriz microporosa, constituyendo el material de relleno inerte del 5 por ciento al 95 por ciento en peso de la matriz microporosa. La matriz microporosa tiene una red de poros interconectados que se comunican a través de la matriz microporosa. Los poros constituyen del 25 por ciento al 90 por ciento en volumen de la matriz microporosa. A continuación, se estira esta matriz microporosa. Esto produce una matriz microporosa estirada que no es muy estable dimensionalmente a temperatura elevada. La matriz microporosa estirada a continuación se calandra para producir un material microporoso final con propiedades físicas y estabilidad dimensional muy mejoradas.

Breve descripción de los dibujos

Para el propósito de ilustrar la invención, en los dibujos se muestra información sobre algunas de las realizaciones de la invención; entendiéndose, sin embargo, que esta invención no está limitada a la precisa información que se muestra.

45 La Figura 1 es un gráfico de los datos obtenidos usando un Porosímetro de mercurio que representa el diámetro de los poros frente al volumen de los poros para una matriz microporosa antes del estiramiento fabricada según las enseñanzas de la técnica anterior;

La Figura 2 es un gráfico de los datos obtenidos usando un Porosímetro de mercurio que representa el diámetro de los poros frente al volumen de los poros para un material fabricado según las enseñanzas de la técnica anterior, donde el estiramiento es uniaxial en la dirección de la máquina;

La Figura 3 es un gráfico de los datos obtenidos usando un Porosímetro de mercurio que representa el diámetro de los poros frente al volumen de los poros para un material fabricado según las enseñanzas de la técnica anterior, donde el estiramiento es un estiramiento biaxial;

5 La Figura 4 es un gráfico de los datos obtenidos usando un Porosímetro de mercurio que representa el diámetro de los poros frente al volumen de los poros de una membrana fabricada por el procedimiento de la invención, donde el calandrado posterior al estiramiento se realiza a una presión moderada;

La Figura 5 es un gráfico de los datos obtenidos usando un Porosímetro de mercurio que representa el diámetro de los poros frente al volumen de los poros de la membrana fabricada por el procedimiento de la invención, donde el calandrado posterior al estiramiento se realiza a una presión de compresión más alta.

10 Descripción detallada de la invención

Un método para producir un material microporoso que comprende las etapas de: proporcionar un polietileno de peso molecular ultra alto (de aquí en adelante UHMWPE); proporcionar un material de relleno inerte en partículas; y proporcionar un plastificante de procesamiento donde el plastificante de procesamiento es un líquido a temperatura ambiente. A continuación, el UHMWPE, el material de relleno inerte y el plastificante se describen con mayor detalle. El UHMWPE, el material de relleno inerte y el plastificante se mezclan juntos para formar una mezcla. La mezcla se extrude a través de una boquilla de extrusión (por ejemplo, boquilla de ranura o boquilla de película soplada) para formar una lámina. La lámina se puede procesar de forma adicional, mediante moldeado sobre un rodillo de enfriamiento, o calandrado, o soplado. La lámina calandrada o moldeada a continuación se somete a una etapa de extracción para eliminar parcialmente (o totalmente) el plastificante y formar de ese modo una matriz microporosa. La matriz comprende UHMWPE, plastificante, si no se ha extraído totalmente, y el material de relleno inerte en partículas distribuido a través de la matriz. El material de relleno inerte constituye del 5 por ciento al 95 por ciento en peso de la matriz microporosa. La matriz microporosa tiene una red de poros interconectados que se comunican a través de la matriz microporosa. Los poros constituyen del 25 por ciento al 90 por ciento en volumen de la matriz microporosa. Se estira la matriz microporosa. A continuación, se describe con mayor detalle el proceso de estiramiento. La matriz microporosa estirada no es estable dimensionalmente a temperaturas elevadas. La matriz microporosa estirada se calandra posteriormente para producir el material microporoso final que es estable dimensionalmente incluso a temperaturas elevadas.

El polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) se puede definir como un polietileno con una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 18 decilitros/gramo. En muchos casos, la viscosidad intrínseca es al menos aproximadamente 19 decilitros/gramo. Aunque no hay restricción particular en el límite superior de la viscosidad intrínseca, la viscosidad intrínseca está con frecuencia en el intervalo de desde aproximadamente 18 a aproximadamente 39 decilitros/gramo. Lo más común es una viscosidad intrínseca en el intervalo de desde aproximadamente 18 a aproximadamente 32 decilitros/gramo.

Como se emplea en la presente memoria y en las reivindicaciones, la viscosidad intrínseca se determina mediante la extrapolación a concentración cero de las viscosidades reducidas o de las viscosidades inherentes de varias disoluciones diluidas del UHMWPE donde el disolvente es decahidronaftaleno destilado recientemente al que se ha añadido 0,2 por ciento en peso del éster neopentanoetetrailo del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnámico [Número de Registro CAS 6683-19-8]. Las viscosidades reducidas o las viscosidades intrínsecas del UHMWPE se determinan a partir de las viscosidades relativas obtenidas a 135 °C usando un viscosímetro Ubbelohde N° 1 de conformidad con los procedimientos generales de la norma ASTM D 4020-81, excepto que se emplean varias disoluciones diluidas de concentración diferente.

En la matriz debe estar presente suficiente UHMWPE para proporcionar sus propiedades al material microporoso. En la matriz también pueden estar presentes otros polímeros orgánicos termoplásticos, siempre que su presencia no afecte materialmente a las propiedades del material microporoso de una manera adversa. La cantidad de los otros polímeros termoplásticos que pueden estar presentes depende de la naturaleza de tales polímeros. En general, se puede usar una cantidad mayor de otro polímero orgánico termoplástico si la estructura molecular contiene poca ramificación, pocas cadenas laterales largas, y pocos grupos laterales voluminosos, que cuando hay una gran cantidad de ramificación, muchas cadenas laterales largas, o muchos grupos laterales voluminosos. Por esta razón, los polímeros orgánicos termoplásticos ejemplares que se pueden mezclar con el UHMWPE son polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, poli(tetrafluoroetileno), polipropileno, copolímeros de etileno, tales como etileno-buteno o etileno-hexeno, copolímeros de propileno, copolímeros de etileno y ácido acrílico, y copolímeros de etileno y ácido metacrílico. Si se desea, la totalidad o una parte de los grupos carboxilo de los copolímeros que contienen grupos carboxilo pueden estar neutralizados con sodio, zinc o similares. Por lo general, al menos aproximadamente el 70 por ciento del UHMWPE (o el 70 por ciento del UHMWPE y de otros polímeros orgánicos termoplásticos), basado en el peso de la matriz, proporcionará las propiedades deseadas al material microporoso.

El material de relleno inerte en partículas puede estar en la forma de partículas finales, agregados de partículas finales, o una combinación de ambas. En la mayoría de los casos, al menos aproximadamente el 90 por ciento en peso del material de relleno inerte tiene tamaños de partícula en bruto en el intervalo de desde aproximadamente 5 a aproximadamente 40 micrómetros. Si el material de relleno inerte usado es dióxido de titanio (TiO₂) el tamaño de partícula bruto puede variar de 0,005 a 45 micrómetros. En otra realización que usa dióxido de titanio (TiO₂) como un material de relleno inerte, el tamaño de partícula en bruto varía de 0,1 a 5 micrómetros. En otro caso, al menos aproximadamente el 90 por ciento en peso del material de relleno inerte tiene un tamaño de partícula bruto en el intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 30 micrómetros. Se espera que los aglomerados del material de relleno inerte se reduzcan en tamaño durante el procesamiento de los ingredientes. Por consiguiente, la distribución de los tamaños de partícula brutos en el material microporoso puede ser menor que en el propio material de relleno inerte de partida. El tamaño de partícula se determina mediante el uso de un contador Coulter Modelo TALL (Coulter Electronics, Inc.) según la norma ASTM C 690-80, pero modificado por la agitación del material de relleno inerte durante 10 minutos en el electrolito Isoton II (Curtin Matheson Scientific, Inc.) usando un agitador de hélice de 4,445 centímetros de diámetro, de cuatro palas. La norma ASTM C 690-80 se incorpora, en su totalidad, a la presente memoria como referencia.

La material de relleno inerte en partículas tendrá en promedio un tamaño de partícula final (con independencia de si están aglomeradas o no las partículas finales), que es menos de aproximadamente 30 micrómetros determinado mediante microscopía electrónica de transmisión. A menudo, el tamaño promedio de partícula final es menos de aproximadamente 0,05 micrómetros. En una realización, el tamaño promedio de partícula final del material de relleno inerte es aproximadamente 20 micrómetros (cuando se usa una sílice precipitada).

El uso de materiales de relleno inertes en una matriz polimérica está bien documentado. En general, ejemplos de materiales de relleno inertes adecuados incluyen materiales de relleno inertes silíceos, tales como: sílice, mica, montmorillonita, caolinita, asbestos, talco, tierra de diatomeas, vermiculita, zeolitas naturales y sintéticas, cemento, silicato de calcio, arcilla, silicato de aluminio, silicato de aluminio y sodio, polisilicato de aluminio, geles de sílice y alúmina y partículas de vidrio. Además de los materiales de relleno inertes silíceos también se pueden emplear otros materiales de relleno inertes en partículas sustancialmente insolubles en agua. Ejemplos de tales materiales de relleno inertes opcionales incluyen negro de carbón, carbón activo, fibras de carbono, carbón vegetal, grafito, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de zinc, óxido de plomo, tungsteno, óxido de antimonio, circonia, magnesia, alúmina, disulfuro de molibdeno, sulfuro de zinc, sulfato de bario, sulfato de estroncio, carbonato de calcio y carbonato de magnesio.

Los materiales de relleno inertes silíceos más útiles son la sílice y las arcillas. De las sílices, la sílice precipitada, el gel de sílice, o la sílice precipitada son las más usadas.

Se ha encontrado que el material de relleno inerte en partículas que trabaja bien es la sílice precipitada. Es importante distinguir entre la sílice precipitada y gel de sílice, puesto que estos materiales diferentes tienen propiedades diferentes. A este respecto se hace referencia a R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, Nueva York (1979), Número de Catálogo de la Library of Congress QD 181.S6144. Ver especialmente las páginas 15-29, 172-176, 218-233, 364-365, 462-465, 554-564, y 578-579. El gel de sílice generalmente se produce comercialmente a pH bajo mediante la acidificación de una disolución acuosa de un silicato de metal soluble, típicamente silicato de sodio, con ácido. El ácido empleado generalmente es un ácido mineral fuerte tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico aunque algunas veces se usa dióxido de carbono. Puesto que no hay esencialmente diferencia en la densidad entre la fase gel y la fase líquida que la rodea mientras la viscosidad es baja, la fase de gel no sedimenta, es decir, no precipita. El gel de sílice, entonces, se puede describir como una red tridimensional, rígida, coherente, no precipitada, de partículas contiguas de sílice amorfa coloidal. El estado de subdivisión varía desde grandes masas sólidas a partículas submicroscópicas, y el grado de hidratación desde sílice casi anhidra a masas blandas gelatinosas que contienen del orden de 100 partes de agua por parte de sílice en peso, aunque en la presente invención raramente se usan sólo las formas altamente hidratadas.

Por otro lado, la sílice precipitada generalmente se produce de forma comercial mediante la combinación de una disolución acuosa de un silicato de metal soluble, normalmente silicato de metal alcalino tal como silicato de sodio, y un ácido de modo que las partículas coloidales crecerán en una disolución débilmente alcalina y coagularán por los iones de metal alcalino de la sal del metal alcalino soluble resultante. Se pueden usar varios ácidos, incluyendo los ácidos minerales, pero el material preferido es dióxido de carbono. En ausencia de un coagulante, la sílice no precipita de la disolución a pH alguno. El coagulante usado para efectuar la precipitación puede ser la sal del metal alcalino soluble producida durante la formación de las partículas de sílice coloidales, se puede añadir un electrolito tal como una sal inorgánica u orgánica soluble, o puede ser una combinación de ambas. La sílice precipitada, a continuación, se puede describir como agregados precipitados de partículas finales de sílice amorfa coloidal que no han existido en punto alguno como gel macroscópico durante la preparación. Los tamaños de los agregados y el grado de hidratación pueden variar ampliamente.

Los polvos de sílice precipitada difieren de los geles de sílice en que los primeros han sido pulverizados y normalmente tienen una estructura más abierta, es decir, un volumen de poro específico más alto. Sin embargo, el área superficial específica de la sílice precipitada medida mediante el método de Brunauer, Emmett, Teller (BET) usando nitrógeno como adsorbato, es a menudo menor que el área específica superficial de la gel de sílice.

5 En la presente invención se pueden emplear muchas sílices precipitadas diferentes, pero las sílices precipitadas preferidas son las obtenidas mediante precipitación a partir de una disolución acuosa de silicato de sodio usando un ácido adecuado tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. El dióxido de carbono también se puede usar para precipitar la sílice. Estas sílices precipitadas son conocidas y los procesos para producirlas se describen en detalle en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 2.940.830, que incluye los procesos para la fabricación de las sílices precipitadas y las propiedades de los productos.

10 En el proceso del procedimiento para la producción de una matriz microporosa, se facilitan la extrusión y el calandrado cuando el material de relleno inerte sustancialmente insoluble en agua lleva mucho del plastificante de procesamiento. La capacidad de las partículas del material de relleno inerte para absorber y retener al plastificante de procesamiento es una función del área superficial del material de relleno inerte. Por lo tanto, se prefiere que el material de relleno inerte tenga una elevada área superficial. Materiales de relleno inerte de elevada área superficial son materiales de tamaño de partícula muy pequeño, materiales con un alto grado de porosidad o materiales que exhibe ambas características. Por lo general, el área superficial del propio material de relleno inerte está en el intervalo de desde aproximadamente 20 a aproximadamente 400 metros cuadrados por gramo según lo determinado por el método de Brunauer, Emmett, Teller (BET) según la norma ASTM C 819-77 usando nitrógeno como adsorbato pero modificado por la desgasificación del sistema y de la muestra durante una hora a 130 °C. Preferiblemente, el área superficial está en el intervalo de desde aproximadamente 25 a aproximadamente 350 metros cuadrados por gramo. La norma ASTM C 819-77 se incorpora, en su totalidad, a la presente memoria como referencia. Puesto que es deseable retener esencialmente al material de relleno inerte en la lámina de matriz microporosa, se prefiere que el material de relleno inerte sustancialmente insoluble en agua sea sustancialmente insoluble en el plastificante de procesamiento y sustancialmente insoluble en el líquido orgánico de extracción cuando se produzca la lámina de matriz microporosa mediante el proceso anteriormente descrito.

15 El plastificante de procesamiento es típicamente un líquido a temperatura ambiente y por lo general es un aceite de procesamiento tal como un aceite parafínico, un aceite nafténico, o un aceite aromático. Aceites de procesamiento adecuados incluyen aquellos que cumplen con los requisitos de la norma ASTM D 2226-82, Tipos 103 y 104. Se ha encontrado que los aceites que tienen un punto de fluidez de menos de 22 °C según la norma ASTM D 97-66 (revisión de 1978) trabajan bien. Aceites con un punto de fluidez de menos de 10 °C también funcionan bien. Ejemplos de aceites adecuados incluyen, pero no se limitan a, aceite Shellflex® 412 y aceite Shellflex®371 (Shell Oil Co.), que son aceites hidro-tratados y refinados de disolventes derivados de crudo nafténico. Las normas ASTM D 2226-82 y ASTM D 97-66 (revisión de 1978) se incorporan, en su totalidad, a la presente memoria como referencia. Se espera que otros materiales, incluyendo a los plastificantes de ésteres de ftalato tales como ftalato de dibutilo, ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de diisodocilo, ftalato de dicitlohexilo, ftalato de butil bencilo, ftalato de ditridecilo y ceras, funcionarán satisfactoriamente como plastificantes de procesamiento. El plastificante de procesamiento tiene poco efecto de solvatación sobre el polímero orgánico termoplástico a 60 °C, sólo un efecto de solvatación moderado a temperaturas elevadas del orden de unos 100 °C, y un efecto de solvatación significativo a temperaturas elevadas, del orden de unos 200 °C.

20 Opcionalmente, también pueden estar presentes cantidades menores, por lo general menos de aproximadamente el 5 por ciento en peso, de otros materiales usados en el procesamiento tales como lubricantes, líquido orgánico de extracción, tensioactivo, agua, y similares. Opcionalmente pueden estar presentes en el material microporoso en pequeñas cantidades, generalmente menos de aproximadamente 15 por ciento en peso, de otros materiales ya introducidos para fines particulares. Ejemplos de tales materiales incluyen antioxidantes, absorbentes de luz ultravioleta, retardantes de llama, fibras de refuerzo tales como fibra de carbono o hebras de fibras de vidrio cortadas, colorantes, pigmentos, y similares. El resto del material microporoso, exclusivo de material de relleno inerte y cualquier impregnación aplicada para uno o más fines especiales, es esencialmente el polímero orgánico termoplástico y el plastificante (si no se ha extraído totalmente).

25 A continuación, el material de relleno inerte, el polvo de polímero orgánico termoplástico, el plastificante de procesamiento y otros aditivos se mezclan hasta que se obtiene una mezcla sustancialmente uniforme. Esta mezcla uniforme puede contener también otros aditivos tales como pequeñas cantidades de lubricante y antioxidante. La relación en peso del material de relleno inerte a polvo de polímero empleada en la formación de la mezcla es esencialmente la misma que la del material microporoso estirado a producir. La relación de material de relleno inerte a UHMWPE en esta mezcla está en el intervalo de desde aproximadamente 1:9 a aproximadamente 15:1 de material de relleno inerte a UHMWPE en peso. El material de relleno inerte en partículas constituye de aproximadamente 5 por ciento a aproximadamente 95 por ciento en peso de dicho material microporoso. Con frecuencia, tal material de relleno inerte constituye de aproximadamente 45 por ciento a aproximadamente 90 por ciento en peso del material microporoso.

De aproximadamente el 55 por ciento a aproximadamente el 80 por ciento en peso se usa en una de las realizaciones de la invención. La relación de UHMWPE a plastificante de procesamiento es de 1:30 a 3:2 en peso. La relación de material de relleno inerte a plastificante de procesamiento es de 1:15 a 3:1 en peso.

5 En el proceso de extrusión y de calandrado, la mezcla, junto con el plastificante procesamiento adicional, se introduce en el cilindro caliente de una extrusora de tornillo. Junto a la extrusora está la boquilla de formación de láminas. Se extrae una lámina continua formada por la boquilla que se reenvía sin procesar a un par de rodillos de calandra calientes que actúan cooperativamente para formar una lámina continua de menor espesor que la lámina continua que sale de la boquilla.

10 La lámina continua se somete a una etapa de extracción donde se elimina parcialmente o totalmente el plastificante de procesamiento de la misma. La etapa de extracción puede incluir una o más etapas. Por ejemplo, la lámina continua procedente de la calandria pasa a continuación a una primera zona de extracción donde el plastificante de procesamiento se elimina sustancialmente mediante extracción con un líquido orgánico que es un buen disolvente para el plastificante de procesamiento, un mal disolvente para el polímero orgánico, y es más volátil que el plastificante de procesamiento. Por lo general, pero no necesariamente, el plastificante de procesamiento y el líquido orgánico de extracción son sustancialmente inmiscibles con el agua. Hay muchos líquidos orgánicos de extracción que se pueden usar. Ejemplos de líquidos orgánicos de extracción adecuados incluyen, pero no se limitan a hexano, alcanos de diferentes longitudes de cadena, 1,1,2-tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, cloruro de metileno, cloroformo, alcohol isopropílico, éter dietílico y acetona. La lámina continua pasa a continuación a una segunda zona de extracción donde se elimina sustancialmente el líquido orgánico de extracción residual mediante: calor, vapor y/o agua. La lámina continua se pasa a continuación a través de un secador de aire forzado para la eliminación sustancial del agua residual y del resto del líquido orgánico de extracción residual. Desde el secador la lámina continua, que es una matriz microporosa, se pasa a un rodillo regulador de tensión.

25 La matriz microporosa comprende un material de relleno inerte, UHMWPE, y materiales opcionales en esencialmente en las mismas proporciones en peso que las discutidas anteriormente con respecto a la matriz microporosa estirada. La matriz también puede tener algo de plastificante si éste no se ha extraído totalmente. El contenido residual de plastificante de procesamiento es generalmente menos del 20 por ciento en peso de la matriz microporosa y éste se puede reducir aún más mediante extracciones adicionales usando el mismo líquido orgánico de extracción o uno diferente.

30 En la matriz microporosa, los poros constituyen de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 90 por ciento en volumen. En muchos casos, los poros constituyen de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 80 por ciento en volumen de la matriz microporosa. Una de las realizaciones tiene del 50 al 75 por ciento del volumen de la matriz microporosa que son poros. La porosidad de la matriz microporosa, expresada como porcentaje en volumen. A menos que esté impregnada, la porosidad de la matriz microporosa estirada es mayor que la porosidad de la matriz microporosa antes de estirar.

35 Como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, la porosidad (también conocido como volumen de huecos) del material microporoso, expresado como porcentaje en volumen, se determina según la ecuación:

$$\text{Porosidad} = 100 [1 - d1/d2]$$

40 donde d1 es la densidad de la muestra que se determina a partir del peso de la muestra y del volumen de muestra tal como se determina a partir de las mediciones de las dimensiones de la muestra y d2 es la densidad de la porción sólida de la muestra que se determina a partir del peso de la muestra y del volumen de la parte sólida de la muestra. El volumen de la parte sólida de la muestra se puede determinar usando un estéreo-picnómetro Quantachrome (Quantachrome Corp.) según el manual de instrucciones que se adjunta.

45 El diámetro promedio del volumen de los poros de la lámina microporosa se puede determinar mediante porosimetría de mercurio usando un porosímetro de mercurio Autoscan (Quantachrome Corp.). La Intrusión/Extrusión de Mercurio se basa en forzar al mercurio (un líquido no humectante) a penetrar en una estructura porosa bajo presiones muy controladas. Dado que el mercurio no moja a la mayoría de las sustancias y no penetra en los poros de forma espontánea por la acción capilar, éste se debe forzar a penetrar en los huecos de la muestra mediante la aplicación de una presión externa. La presión requerida para llenar los huecos es inversamente proporcional al tamaño de los poros. Sólo se requiere una pequeña cantidad de fuerza o de presión para llenar los huecos grandes, mientras que se requiere mucha más presión para llenar los huecos de los poros muy pequeños.

50 En el funcionamiento del porosímetro, se realiza una exploración en el intervalo de alta presión (de aproximadamente 138 kilopascales absolutos a aproximadamente 227 megapascales absolutos). Si aproximadamente el 2 por ciento o menos del volumen total de intrusión se produce en el extremo inferior (de aproximadamente 138 a aproximadamente

250 kilopascales absolutos) del intervalo de alta presión, el diámetro promedio de los poros en volumen se toma como el doble del radio promedio de los poros en volumen determinado por el porosímetro. De otra manera, se realiza una exploración adicional en el intervalo de baja presión (de aproximadamente 7 a aproximadamente 165 kilopascales absolutos) y el diámetro promedio de los poros en volumen se calcula según la ecuación:

$$5 \quad d = 2 [v_1 r_1 / w_1 + v_2 r_2 / w_2] / [v_1 / w_1 + v_2 / w_2]$$

donde d es el diámetro promedio de los poros en volumen, v₁ es el volumen total de mercurio introducido en el intervalo de alta presión, v₂ es el volumen total de mercurio introducido en el intervalo de baja presión, r₁ es el radio promedio de los poros en volumen determinado a partir de la exploración de alta presión, r₂ es el radio promedio de los poros en volumen determinado a partir de la exploración de baja presión, w₁ es el peso de la muestra sometida a la exploración de alta presión, y w₂ es el peso de la muestra sometida a la exploración de baja presión.

Los poros grandes requieren presiones más bajas para la intrusión del mercurio en el volumen de los poros, mientras que los poros más pequeños requieren de presiones más altas para la intrusión en los volúmenes de los poros. En la Figura 1, aproximadamente el 20 % de los poros son menores de 0,02 micrómetros. DV/log d representa el cambio en el volumen de los poros con el cambio en el log del diámetro del poro. Así como se puede ver a partir de la Figura 1, hay un gran número de poros que tienen un diámetro de aproximadamente 0,016 micrómetros, y la altura del pico es varias magnitudes más alta que la de cualquier otro pico. En esta representación, las áreas de los picos y sus alturas representan el número relativo de poros al correspondiente log del diámetro de los poros.

El diámetro promedio en volumen de los poros de la matriz microporosa precursora es por lo general una distribución de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0 micrómetros, como se ve en la Figura 1. Al estirar el material precursor se pueden obtener poros que son mayores de 1 micrómetro de tamaño. La distribución de poros resultante de este material estirado se puede ver en las Figuras 2 y 3. Dependiendo de la cantidad de estiramiento es posible obtener poros mayores de 20 a 30 micrómetros. A continuación, mediante la posterior etapa de calandrado, se puede reducir selectivamente el tamaño de poro de la distribución de los poros aumentados. Un ejemplo en esta distribución modificada del diámetro promedio de los poros está en el intervalo de desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,8 micrómetros para el material microporoso resultante que se estira y calandra. En otra realización, el material microporoso resultante tiene una distribución de diámetro promedio de los poros de desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,6 micrómetros, como se ve en la Figura 4. El diámetro promedio en volumen de los poros de la matriz microporosa se determina mediante el método de porosimetría de mercurio.

La matriz microporosa estirada se puede producir mediante el estiramiento de la matriz microporosa en al menos una dirección de estiramiento a una relación de estiramiento de al menos aproximadamente 1,5. En muchos casos, la relación de estiramiento es al menos aproximadamente 1,7. En otra realización es al menos aproximadamente 2. Con frecuencia, la relación de estiramiento está en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 15. A menudo, la relación de estiramiento está en el intervalo de desde aproximadamente 1,7 a aproximadamente 10. En otra realización, la relación de estiramiento está en el intervalo de desde aproximadamente 2 a aproximadamente 6. Como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, la relación de estiramiento se determina por la fórmula:

$$35 \quad S = L_2 / L_1$$

donde S es la relación de estiramiento, L₁ es la distancia entre dos puntos de referencia situados sobre la matriz microporosa y en una línea paralela a la dirección del estiramiento, y L₂ es la distancia entre los dos mismos puntos de referencia situados en el material microporoso estirado. Cuando el estiramiento se hace en dos direcciones, el estiramiento en las dos direcciones se puede realizar de forma secuencial o simultánea.

Las temperaturas a las que se lleva a cabo el estiramiento pueden variar ampliamente. El estiramiento se puede llevar a cabo a aproximadamente temperatura ambiente, pero por lo general se emplean temperaturas elevadas. La matriz microporosa se puede calentar por cualquiera de una amplia variedad de técnicas antes de, durante y/o después del estiramiento. Ejemplos de estas técnicas incluyen calentamiento por radiación tal como el proporcionado mediante calentadores de infrarrojos calentados por gas o calentados eléctricamente, calentamiento por convección, tal como el proporcionado mediante la recirculación de aire caliente y el calentamiento por conducción, tal como el proporcionado mediante el contacto con rodillos calientes. Las temperaturas que se miden para los fines de control de la temperatura pueden variar según el aparato usado y la preferencia personal. Por ejemplo, se pueden colocar dispositivos de medición de temperatura para determinar las temperaturas de las superficies de los calentadores de infrarrojos, en los interiores de los calentadores de infrarrojos, las temperaturas del aire en puntos entre los calentadores de infrarrojos y la matriz microporosa, las temperaturas del aire del aire caliente circulante en puntos dentro del aparato, la temperatura del aire caliente que entra o sale del aparato, las temperaturas de las superficies de los rodillos usados en el proceso de estiramiento, la temperatura del fluido de transferencia de calor que entra o sale de tales rodillos, o las temperaturas de la superficie de la película. En general, la temperatura o temperaturas se controlan de tal modo que la matriz

microporosa se estira aproximadamente de forma uniforme de modo que las variaciones, si las hay, en el espesor de la película de la matriz microporosa estirada están dentro de los límites aceptables y de modo que la cantidad de matriz microporosa estirada que queda fuera de los límites es aceptablemente baja. Es evidente que las temperaturas usadas para los fines de control pueden o no estar cerca de las de la propia matriz microporosa ya que dependen de la naturaleza del aparato usado, de las ubicaciones de los dispositivos de medición de temperatura, y de las identidades de las sustancias u objetos cuyas temperaturas se están midiendo.

A la vista de las ubicaciones de los dispositivos de calentamiento y de las velocidades de línea habitualmente empleadas durante el estiramiento, los gradientes de temperaturas variables pueden o no estar presentes a través del espesor de la matriz microporosa. También debido a tales velocidades de línea, es impracticable medir estos gradientes de temperatura. La presencia de gradientes de temperaturas variables, cuando se producen, hace que no sea razonable referirse a una única temperatura de película. Por consiguiente, las temperaturas de superficie de la película, que se pueden medir, son las más usadas para la caracterización de la condición térmica de la matriz microporosa. Estas son normalmente aproximadamente la misma a través de toda la anchura de la matriz microporosa durante el estiramiento aunque se pueden variar de forma intencionada, como por ejemplo, para compensar una matriz microporosa con una sección transversal en forma de cuña a través de toda la lámina. Las temperaturas de superficie de la película a lo largo de la longitud de la lámina pueden ser aproximadamente las mismas o pueden ser diferentes durante el estiramiento.

La temperatura de superficie de la película a la que se lleva a cabo el estiramiento puede variar ampliamente, pero en general son tales que la matriz microporosa se estira aproximadamente de forma uniforme, tal como se explicó anteriormente. En la mayoría de los casos, las temperaturas de la superficie de la película durante el estiramiento están en el intervalo de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 220 °C. A menudo, estas temperaturas están en el intervalo de aproximadamente 50 °C a 200 °C. En esta realización, otro intervalo es de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 180 °C.

El estiramiento se puede llevar a cabo en una sola etapa o en una pluralidad de etapas como se desee. Por ejemplo, cuando la matriz microporosa ha de ser estirada en una única dirección (estiramiento uniaxial), el estiramiento se puede llevar a cabo mediante una sola etapa de estiramiento o mediante una secuencia de etapas de estiramiento hasta que se alcance la relación de estiramiento final deseada. Del mismo modo, cuando la matriz microporosa ha de ser estirada en dos direcciones (estiramiento biaxial), el estiramiento se puede realizar mediante una sola etapa de estiramiento biaxial o mediante una secuencia de etapas de estiramiento biaxial hasta que se alcancen las relaciones de estiramiento finales deseadas. El estiramiento biaxial también se puede llevar a cabo mediante una secuencia de una o más etapas de estiramiento uniaxial en una dirección y una o más etapas de estiramiento uniaxial en otra dirección. Las etapas de estiramiento biaxial donde la matriz microporosa se estira simultáneamente en dos direcciones y las etapas de estiramiento uniaxial se pueden realizar en secuencia en cualquier orden. El estiramiento en más de dos direcciones está dentro de contemplación. Se puede observar que son bastante numerosas las diversas permutaciones de las etapas. En el proceso general, se pueden incluir opcionalmente, como se desee, otras etapas, tales como enfriamiento, calentamiento, sinterización, recocido, enrollado, desenrollado, y similares.

Son bien conocidos diversos tipos de aparatos de estiramiento y se pueden usar para llevar a cabo el estiramiento de la matriz microporosa según la presente invención. El estiramiento uniaxial se lleva a cabo generalmente mediante el estiramiento entre dos rodillos en donde el rodillo de aguas abajo o de aguas abajo gira a una velocidad periférica mayor que el rodillo de aguas arriba o primer rodillo. El estiramiento uniaxial también se puede llevar a cabo en una máquina ensanchadora estándar. El estiramiento biaxial se puede llevar a cabo mediante el estiramiento simultáneo en dos direcciones diferentes en una máquina ensanchadora. Más comúnmente, sin embargo, el estiramiento biaxial se lleva a cabo mediante un primer estiramiento uniaxial entre dos rodillos que giran diferencialmente como se describe anteriormente, seguido por cualquiera de un estiramiento uniaxial en una dirección diferente usando una máquina ensanchadora o mediante un estiramiento biaxial usando una máquina ensanchadora. El tipo más común de estiramiento biaxial es donde las dos direcciones de estiramiento están aproximadamente en un ángulo recto entre sí. En la mayoría de los casos donde se estira una lámina continua, una dirección de estiramiento es al menos aproximadamente paralela al eje largo de la lámina (dirección de la máquina) y la otra dirección de estiramiento es al menos aproximadamente perpendicular a la dirección de la máquina y está en el plano de la lámina (dirección transversal).

Después de que la matriz microporosa se ha estirado bien uniaxialmente o biaxialmente entonces la matriz microporosa estirada se calandra de nuevo. La matriz microporosa estirada se reenvía a un par de rodillos de calandra calentados que actúan cooperativamente para formar una membrana de menor espesor que la matriz microporosa que sale del aparato de estiramiento. Mediante la regulación de la presión ejercida por estos rodillos de calandria junto con la temperatura, el tamaño de los poros de la membrana final se puede controlar según se desee. Esto permite al fabricante ajustar el tamaño promedio de los poros con un grado de control que hasta ahora no se había visto. El tamaño final de los poros afectará a otras propiedades tales como el valor Gurley de la membrana, así como, mejorará la estabilidad dimensional de la membrana a temperaturas superiores a la temperatura ambiente de 20° a 25° centígrados.

Las figuras proporcionadas son gráficos de los datos recogidos a partir de la porosimetría de mercurio. La Figura 1 es un gráfico que muestra el diámetro de los poros en micrómetros para la membrana precursora extrudida a través de una boquilla de ranura y calandrada, y a continuación parcialmente extraída de plastificante. La matriz microporosa resultante no se ha estirado o posteriormente calandrado. La Figura 2 es un gráfico que muestra el diámetro de los poros en micrómetros para una membrana estirada uniaxialmente al 400 % en la dirección de la máquina. La Figura 3 es un gráfico que muestra el diámetro de los poros en micrómetros para una membrana estirada biaxialmente. La Figura 4 es un gráfico que muestra el diámetro de los poros en micrómetros para una membrana estirada biaxialmente y posteriormente calandrada a través de un espacio de 25 micrómetros. La Figura 5 es un gráfico que muestra el diámetro de los poros en micrómetros para una membrana estirada biaxialmente y posteriormente calandrada a una alta presión de compresión a través de un espacio mínimo. Estas figuras muestran que la compresión cambia sustancialmente la distribución del tamaño de los poros que está presente en el material. Además, es posible ajustar la distribución del tamaño de los poros mediante el ajuste de las condiciones de compresión.

La membrana final es el resultado de estirar un material precursor y posteriormente comprimir el mismo hasta tener al menos una reducción del 5 % en el espesor del material precursor estirado, que se define anteriormente como la matriz microporosa. Este material microporoso consiste esencialmente en (o comprende): un polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) y un material de relleno inerte en partículas distribuido a través del material microporoso, donde el material de relleno inerte constituye de aproximadamente el 5 por ciento al 95 por ciento en peso del material microporoso. El material microporoso tiene una red de poros interconectados que se comunican a través del material microporoso, constituyendo los poros al menos el 25 por ciento en volumen del material microporoso. El material microporoso tiene una resistencia a la tracción en la dirección de la máquina (MD, del inglés machine direction) de más de 20 N/mm²; el material microporoso también tiene un tiempo de humectación de menos de 180 segundos cuando se usa sílice como el material de relleno inerte. Se ha observado que este material microporoso tiene una resistencia eléctrica de menos de 130 mohm/mm².

Un material microporoso donde el material microporoso consiste esencialmente en: (o comprende) un polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) y un material de relleno inerte en partículas distribuido a través del material microporoso, donde el material de relleno inerte constituye de aproximadamente el 5 por ciento al 95 por ciento en peso del material microporoso. El material microporoso tiene una red de poros interconectados que se comunican a través del material microporoso, constituyendo los poros al menos el 25 por ciento en volumen del material microporoso. Este material microporoso no tiene poros mayores en tamaño de 1,0 micrómetros; y donde el cambio en el volumen dividido por el log d para los poros de este material microporoso es menos de 2 cc/g.

El material microporoso resultante que ha sido estirado y calandrado exhibe una retracción en la dirección de la máquina de menos de 10 % y tiene una resistencia a la tracción mayor de 25 N/mm² en la dirección de la máquina (MD).

El material microporoso descrito anteriormente también puede incluir un segundo polímero. El UHMWPE se mezcla con un polietileno de alta densidad (HD, del inglés high density) para producir una mezcla de poliolefinas, donde la mezcla de poliolefinas tiene al menos un 50 % en peso de UHMWPE. El material de relleno inerte usado con esta mezcla de poliolefinas está en un intervalo de desde aproximadamente 1:9 a aproximadamente 15:1 de material de relleno inerte a mezcla de poliolefinas en peso. La matriz resultante consiste esencialmente en (o comprende) UHMWPE y polietileno HD y el material de relleno inerte en partículas distribuido a través de la matriz. Este material microporoso tiene una resistencia a la tracción en la dirección de la máquina (MD) de más de 25 N/mm².

Con una compresión más alta después del estiramiento, el material microporoso resultante consiste esencialmente en: (o comprende) un polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) y un material de relleno inerte en partículas distribuidas a través del material microporoso, donde el material de relleno inerte constituye de aproximadamente el 5 por ciento al 95 por ciento en peso del material microporoso. El material microporoso tiene una red de poros interconectados que se comunican a través del material microporoso, constituyendo los poros al menos el 25 por ciento en volumen del material microporoso. Puesto que la presión de compresión determina la distribución del tamaño de los poros resultante, la estructura de los poros es altamente ajustable. Por ejemplo, en la Figura 4 este material microporoso no tiene poros mayores en tamaño de 0,50 micrómetros. El tamaño promedio de los poros es entre o igual a 0,01 y 0,3 micrómetros y los poros varían en tamaño más o menos 0,2 micrómetros.

El material microporoso resultante que ha sido estirado y calandrado exhibe una retracción en la dirección de la máquina de menos del 10 % y tiene una resistencia a la tracción de más de 25 N/mm² en la dirección de la máquina (MD).

El material microporoso descrito anteriormente también puede incluir un segundo polímero. El UHMWPE se mezcla con un polietileno de alta densidad (HD) para producir una mezcla de poliolefinas, donde la mezcla de poliolefinas tiene al menos un 50 % en peso de UHMWPE. El material de relleno inerte usado con esta mezcla de poliolefinas está en un intervalo de desde aproximadamente 1:9 a aproximadamente 15:1 de material de relleno inerte a mezcla de poliolefinas en peso. La matriz resultante comprende (o consiste esencialmente en) UHMWPE y polietileno HD y el material de

relleno inerte en partículas distribuido a través de la matriz. Este material microporoso tiene una resistencia a la tracción en la dirección de la máquina (MD) de más de 25 N/mm².

5 Se desarrolló un procedimiento para mejorar el tiempo de humectación de una membrana microporosa sin revestir que comprende las etapas de: proporcionar un polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE); proporcionar un material de relleno inerte de sílice en partículas; proporcionar un plastificante de procesamiento donde dicho plastificante de procesamiento puede ser un líquido a temperatura ambiente. A continuación, se mezclan el UHMWPE, el material de relleno inerte y el plastificante de procesamiento juntos para formar una mezcla, con una relación en peso de material de relleno inerte a UHMWPE de desde 1:9 a 15:1 en peso. La mezcla a continuación se extrude para formar una lámina. La lámina a continuación se procesa, donde el procesamiento se selecciona entre el grupo que consiste en: calandrado, 10 moldeado o soplado. La lámina procesada a continuación se somete a una etapa de extracción donde la totalidad o parte del plastificante de procesamiento se extrae de la lámina para producir una lámina de matriz microporosa que comprende UHMWPE y material de relleno inerte en partículas. En esta matriz el material de relleno inerte se distribuye a través de la matriz. La lámina de matriz microporosa a continuación se calandra para producir una membrana microporosa con una reducción en el espesor de al menos el 5 %. La membrana microporosa resultante exhibe típicamente una reducción en el tiempo de humectación del 50 % o más sobre dicha lámina de matriz microporosa sin el 15 uso de tratamiento de revestimiento superficial químico alguno.

Además un proceso para mejorar el tiempo de humectación de una membrana microporosa sin revestir que comprende las etapas de: proporcionar un polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE); proporcionar un material de relleno inerte de sílice en partículas; proporcionar un plastificante de procesamiento donde dicho plastificante de procesamiento puede ser un líquido a temperatura ambiente. A continuación, se mezclan el UHMWPE, el material de relleno inerte y el 20 plastificante de procesamiento juntos para formar una mezcla, con una relación en peso de material de relleno inerte a UHMWPE de desde 1:9 a 15:1 en peso. La mezcla a continuación se extrude para formar una lámina. La lámina a continuación se procesa, donde el procesamiento se selecciona entre el grupo que consiste en: calandrado, moldeado o soplado. La lámina procesada a continuación se somete a una etapa de extracción donde la totalidad o parte del 25 plastificante de procesamiento se extrae de la lámina para producir una lámina de matriz microporosa que comprende UHMWPE y el material de relleno inerte en partículas. En esta matriz el material de relleno inerte se distribuye a través de la matriz. La lámina de matriz microporosa a continuación se estira en al menos una dirección de estiramiento a una relación de estiramiento de al menos aproximadamente 1,5 para producir una lámina de matriz microporosa estirada. Esta lámina de matriz microporosa estirada se calandra a continuación para producir una membrana microporosa con una reducción en el espesor de al menos el 5 %. Donde, la membrana microporosa resultante, típicamente exhibe una 30 reducción en el tiempo de humectación del 50 % o más sobre la lámina de matriz microporosa sin el uso de tratamiento de revestimiento superficial químico alguno.

Las membranas microporosas de la presente invención son muy adecuadas para aplicaciones como los separadores usados en una celda electroquímica. Una celda electroquímica es un generador químico de fem (fuerza electromotriz). 35 La celda electroquímica comprende, en general, un ánodo, un cátodo, un separador, un electrolito, y una carcasa. Las celdas electroquímicas se pueden dividir en dos grupos: baterías y pilas de combustible. Las baterías son un dispositivo de almacenamiento de carga. Una batería puede ser primaria o secundaria. Una batería primaria no se puede recargar fácilmente mientras que una batería secundaria se puede recargar eléctricamente después de descargarse desde su condición original. Algunos ejemplos de baterías que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no se 40 limitan a: plomo-ácido, Edison, níquel-cadmio, zinc, níquel metal hidruro, óxido de plata, Leclanché, magnesio, alcalina, mercurio, mercad, primaria de litio, secundaria de litio, níquel hidrógeno, azufre sodio, y sodio níquel cloruro.

La pila de combustible es similar en funcionamiento a una batería excepto que uno o ambos de los reactivos no están contenidos de forma permanente en la celda electroquímica. Con la pila de combustible, cuando se desea energía, ya sea uno o ambos reactivos se alimentan desde una fuente externa. Los combustibles para las pilas de combustible son 45 generalmente gaseosos o líquidos y el oxidante es oxígeno o aire. Combustibles importantes para la pila de combustible incluyen hidrógeno y metanol. En una aplicación para pila de combustible, el material al que uno se refiere en una batería como una membrana microporosa se puede denominar como una "membrana de intercambio de protones" (PEM, del inglés proton exchange membrane) o una "membrana de electrolito polimérico" (PEM, del inglés polymer electrolyte membrane) o una membrana de humidificación o una membrana espaciadora porosa. Cabe señalar por 50 simplicidad, en esta aplicación, que la PEM o membrana de humidificación o membrana espaciadora porosa en una aplicación de pila de combustible se conoce como la membrana microporosa.

Un separador de batería, como se usa en la presente memoria, se refiere a una membrana microporosa, delgada que se coloca entre los electrodos de una batería. Típicamente, la membrana separa físicamente los electrodos para evitar su 55 contacto, permite que los iones pasen a través de los poros entre los electrodos durante la descarga y la carga, actúa como un depósito para el electrolito, y puede tener una función de 'Apagado'.

La batería de litio tal como se usa en la presente memoria puede incluir baterías primarias de litio, estas son conocidas como baterías de litio metal o baterías de aleación de litio. La batería de litio también puede incluir a las baterías secundarias de litio. Hay varios tipos de baterías secundarias de litio y pueden incluir: celdas de electrolito orgánico líquido, celdas de electrolito polimérico, celdas de ion de litio, celdas de electrolito inorgánico y celdas de aleación de litio. Las celdas de electrolito orgánico líquido son celdas de cátodo sólido que usan compuestos de intercalación como cátodo, un electrolito orgánico líquido y un ánodo metálico. Algunos ejemplos de celdas de electrolito orgánico líquido incluyen: Li/MoS₂, Li/MnO₂, Li/TiS₂, Li/NbSe₃, Li/V₂O₅, Li/LiCoO₂, Li/LiNiO₂. Las celdas de electrolito polimérico son celdas que usan un electrolito polimérico, compuestos de intercalación para el cátodo y un metal de litio para el ánodo. Algunos ejemplos de celdas de electrolito polimérico incluyen: Li/PEO-LiClO₄/V₆O₁₃. Las celdas de ion de litio son celdas que usan compuestos de intercalación tanto para el ánodo y el cátodo y un electrolito orgánico líquido o polimérico. Algunos ejemplos de celdas de ion de litio incluyen: LixC/LiCoO₂, LixC/LiNiO₂, LixC/LiMn₂O₄. Las celdas de electrolito inorgánico son celdas de cátodo líquido que usan materiales de cátodo inorgánicos que también funcionan como disolvente de electrolito. Algunos ejemplos de celdas de electrolito inorgánico son: Li/SO₂, Li/CuCl₂. Las celdas de aleación de litio son celdas con ánodos de aleación de litio, electrolitos orgánicos líquidos y una variedad de cátodos. Algunos ejemplos de celdas de aleación de litio son: LiAl/MnO₂, LiAl/V₂O₅, LiAl/C, LiC/V₂O₅, LiAl/polímero.

Una batería, que se cree que tiene un gran potencial para beneficiarse de la presente invención, es una batería de litio recargable, por ejemplo, con un metal de litio (Li), aleación de litio (LiSiX, LiSnX, LiAlX, etc.), o un material de carbono litiado (LiXC₆, donde X<1), o un compuesto de intercalación (o compuesto de metal de transición) como un electrodo negativo (ánodo). Tales compuestos de intercalación pueden incluir, pero no se limitan a, LiXWO₂, LiXMoO₂, LiXTiS₂, y LiXTiYOZ. Estas baterías de litio recargables también se conocen como baterías de ion de litio o baterías poliméricas de litio. Los cátodos, los electrolitos, y las carcasas para este tipo de baterías son bien conocidos y convencionales. El separador, mediante el cual se obtiene la mejora discutida en la presente memoria, se discutió en mayor detalle anteriormente.

Otra batería que se cree que tiene un gran potencial para beneficiarse de la presente invención, es la batería de plomo-ácido. Dentro del panorama general de las baterías de plomo-ácido se cree que estos separadores van a funcionar bien las baterías de plomo-ácido selladas (SLA, del inglés sealed lead acid) o con baterías de plomo-ácido reguladas con válvulas (VRLA, del inglés valve-regulated sealed lead acid) donde el electrolito de la batería se inmoviliza por cualquiera de ser absorbido o gelificado.

Procedimientos de prueba

30 Espesor – Los valores del espesor de la membrana se indican en unidades de micrómetros (µm) y se midieron usando la norma ASTM D374.

Resistencia al punzonamiento – Las unidades de la resistencia a la perforación son Newton y el procedimiento de prueba fue la norma ASTM D3763.

35 Resistencia a la Tracción – La resistencia a la tracción se midió usando la norma ASTM D882 y las unidades son N/mm².

Resistencia Eléctrica - Las unidades de resistencia eléctrica son mohm-cm².

Prueba de retracción – Los valores de retracción MD y TD se midieron usando una versión modificada de la norma ASTM D4802. Las muestras se cortaron en cuadrados de 5 pulgadas (12,7 cm) y se pusieron en un horno durante 10 minutos a 100 °C. Las unidades son el porcentaje de cambio de la dimensión original.

40 Peso Base – El peso base se determinó usando la norma ASTM D3776 y las unidades son gramos por metro cuadrado.

Porosidad de Hg - Esta porosidad se midió usando porosimetría de intrusión de Hg.

Gurley - Las unidades son s/10 cc y se midieron mediante el método TAPPI T536.

45 Tiempo de humectación - Una técnica visual consistente en donde se coloca suavemente (no sumergida) una muestra en la superficie del agua, y al tiempo (en segundos) que tarda la membrana en comenzar a oscurecerse se denomina tiempo de humectación.

Equipo – Los rodillos de calandrado usados en estas pruebas eran rodillos apilados con un diámetro de 8 pulgadas o 20,3 centímetros.

Como se puede ver a partir de los ejemplos que siguen, el material microporoso estirado y a continuación calandrado resultante exhibe propiedades mejoradas de estabilidad dimensional en relación a una membrana que sólo se ha estirado.

Ejemplos

5 El Ejemplo A es una membrana que contiene lo siguiente:

	Polímero	Material de Relleno	Plastificante	Otros	Relación
	UHMWPE	SiO2			Material Relleno - Polímero
Ejemplo A					
Extrusión	9,6 %	25,0 %	64,0 %	1,4 %	2,6
Extracción	23,5 %	61,1 %	12,0 %	1,4 %	2,6

Ahora tomando el material del Ejemplo A se prepararon muestras adicionales usando el equipo de bastidor tensor. Este equipo permite el estiramiento uniaxial y biaxial. Se usaron los siguientes parámetros para producir estas muestras:

10

Tabla 1

Características de las Membranas Estiradas

Nº Muestra	Estiramiento Neto	Entramado	Punzonamiento	Módulo - MD	Tracción - MD	Alargamiento - MD
	%	(µm)	(N)	(MPa)	(N/mm2)	%
A-10	300	173	6,7	71,2	11,9	23
A-11	300	173	8,3	69,6	14,1	27
A-12	400	147	9,9	170,8	29,9	21
A-13	400	144	7,9	96,1	18,5	22
A-14	500	124	7,4	261,1	34,3	17
A-15	500	120	7,3	146,3	24,0	19
A-16	300	159	9,9	101,8	23,3	40
A-17	400	150	11,4	149,5	31,3	28
A-18	300 × 350	80	3,3	23,5	4,6	21
A-19	200 × 350	106	5,7	27,3	11,2	54

Las muestras A-18 y A-19 se estiraron biaxialmente y se produjeron usando un dispositivo de estiramiento secuencial. Las otras muestras se refieren a las membranas estiradas solamente en la dirección MD (uniaxial).

15

Tabla 2

Características de las Membranas Estiradas (Continuación)

ES 2 527 445 T3

Nº Muestra	Módulo - TD (MPa)	Tracción – TD (N/mm2)	Alargamiento TD %	Retracción MD %	Retracción TD %	Peso Base (g)	Gurley (s/100 cc)
A-10	10,6	3,7	204	-3,9	<1	59,5	58,8
A-11	8,6	3,9	229	-3,9	<1	58,7	56,0
A-12	7,1	3,7	303	-11	<1	45,8	119,6
A-13	8,8	3,4	205	-3	<1	47,5	59,4
A-14	6,3	2,8	244	-7	<1	38,3	90,2
A-15	7,4	3,2	219	-2,3	<1	41,7	53,4
A-16	11,6	3,9	234	-10,7	-0,2	55,8	96,3
A-17	8,7	3,4	230	-12,3	-0,3	47,6	86,7
A-18	21,3	6,2	35	-32	-44	15,6	15,4
A-19	19,6	8,3	54	-37	-44	20,5	36,8

Tabla 3

Características y Condiciones de las Membranas Estiradas/Comprimidas

Nº Muestra	Espacio Calandria µm	Presión Calandria	Temp. °C	Espesor µm	Punzonamiento N	Tracción MD N/mm2	Tracción TD N/mm2
A-16-F	0	Completa	110	53,3	9,1	72,9	12,1
A-17-F	0	Completa	110	48,3	10,4	86,0	11,5
A-16-M	25	Moderada	110	76,2	9,6	52,6	8,8
A-17-M	25	Moderada	110	71,1	10,5	77,4	10,5
A-16-S	100	Leve	110	149,9	10,1	26,9	4,3
A-17-S	100	Leve	110	142,2	10,8	31,4	3,7
A-16-F	0	Completa	135	55,9	10,5	74,8	14,2
A-17-F	0	Completa	135	53,3	11,1	90,1	14,2
A-16-M	25	Moderada	135	86,4	10,1	26,3	5,4
A-17-M	25	Moderada	135	78,7	10,9	39,8	5,8
A-16-S	100	Leve	135	157,5	9,6	24,7	4,2
A-17-S	100	Leve	135	149,9	10,8	28,3	4,2
A-18-F	0	Completa	121	17,8	4,3	41,6	42,0
A-18-M	20	Moderada	121	22,9	3,3	28,5	28,2
A-19-F	0	Completa	121	20,3	8,2	64,9	54,9

ES 2 527 445 T3

Nº Muestra	Espacio Calandria µm	Presión Calandria	Temp. °C	Espesor µm	Punzonamiento N	Tracción MD N/mm2	Tracción TD N/mm2
A-19-M	20	Moderada	121	30,5	7,0	47,6	34,0

Tabla 4

Características de las Membranas Estiradas/Comprimidas (Continuación)

Nº Muestra	Alargamiento – MD %	Alargamiento – TD %	Retracción – MD %	Retracción – TD %	Tiempo Humectación s
A-16-F	47	195	-0,5	0,9	18,0
A-17-F	34	193	-0,5	1,0	18,0
A-16-M	52	222	-2,6	0,1	41,0
A-17-M	39	244	-1,4	0,3	42,0
A-16-S	46	208	-6,5	-0,2	115,0
A-17-S	31	242	-7,0	-0,3	160,0
A-16-F	51	188	-0,1	0,9	20,5
A-17-F	36	221	-0,4	0,8	18,5
A-16-M	46	207	-0,9	0,1	52,0
A-17-M	36	235	-1,3	-0,1	46,5
A-16-S	56	208	-6,5	-0,2	79,5
A-17-S	39	261	-7,0	-0,3	41,0
A-18-F	26	35	-0,8	0,0	4,5
A-18-M	24	50	-3,2	-4,6	9,0
A-19-F	50	47	0,2	0,1	2,5
A-19-M	52	67	-2,4	-1,6	9,0

5 No se obtuvieron los tiempos de humectación para las muestras no calandradas A-16, A-17, A-18 y A-19 se encontró que eran mucho mayores de 10 minutos.

10 A partir de los datos presentados en estas Tablas, se pueden ver varias ventajas con el presente procedimiento en comparación con la técnica anterior. En primer lugar, la películas estiradas y a continuación, calandradas han mejorado en gran medida la estabilidad dimensional, incluso a temperaturas elevadas. El espesor que se puede lograr mediante el proceso de estiramiento por sí solo es limitado y se pueden obtener membranas más delgadas mediante el calandrado de la membrana después del estiramiento. La resistencia física se mejora mucho después del calandrado de un material microporoso estirado. Finalmente, el proceso de calandrado reduce el tamaño de poro y se pueden usar diversos grados de calandrado para ajustar el tamaño de poro deseado.

REVINDICACIONES

1. Un método para producir una lámina microporosa estirada que comprende las etapas de:
 proporcionar un polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE);
- 5 proporcionar un material de relleno inerte en partículas;
 proporcionar un plastificante de procesamiento
 mezclar UHMWPE, material de relleno inerte en partículas y plastificante de procesamiento juntos para formar una mezcla, con una relación en peso de material de relleno inerte a UHMWPE de desde 1:9 a 15:1 en peso;
 extrudir dicha mezcla para formar una lámina;
- 10 procesar dicha lámina donde el procesamiento se selecciona del grupo que consiste en: calandrado, moldeado o soplado;
 extraer todo o parte de dicho plastificante de procesamiento de dicha lámina para producir una matriz que comprende UHMWPE y dicho material de relleno inerte en partículas, distribuyéndose el material de relleno inerte a través de dicha matriz, para producir una lámina de matriz microporosa, teniendo la matriz microporosa una red de poros interconectados que comprende entre 25-90 % en volumen de la misma;
- 15 estirar dicha lámina de matriz microporosa en al menos una dirección de estiramiento a una relación de estiramiento de al menos 1,5 para producir una lámina de matriz microporosa estirada; y
 calandrar dicha lámina de matriz microporosa estirada.
- 20 2. El método para producir una lámina microporosa estirada con propiedades físicas y de estabilidad dimensional mejoradas según la reivindicación 1, donde dicho plastificante de procesamiento se elimina sustancialmente de dicha lámina en la etapa de extracción, con un líquido orgánico de extracción que es un buen disolvente para dicho plastificante de procesamiento, un mal disolvente para el polímero, y más volátil que dicho plastificante de procesamiento; en donde cualquier líquido orgánico de extracción residual se elimina sustancialmente mediante: calor; vapor; y/o agua; y en donde cualquier resto de líquido orgánico de extracción residual y agua residual se eliminan sustancialmente mediante secado antes del estiramiento de dicha matriz microporosa.
- 25 3. El método para producir una lámina microporosa estirada según la reivindicación 1, donde dicho material de relleno inerte se selecciona del grupo que consiste esencialmente en: sílice, mica, montmorillonita, caolinita, asbestos, talco, tierra de diatomeas, vermiculita, zeolitas naturales y sintéticas, cemento, silicato de calcio, arcilla, silicato de aluminio, silicato de aluminio y sodio, polisilicato de aluminio, geles de sílice y alúmina, partículas de vidrio, negro de carbón, carbón activado, fibras de carbono, carbón vegetal, grafito, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de zinc, óxido de plomo, tungsteno, óxido de antimonio, circonia, magnesia, alúmina, disulfuro de molibdeno, sulfuro de zinc, sulfato de bario, sulfato de estroncio, carbonato de calcio y carbonato de magnesio.
- 30 4. El método para producir una lámina microporosa estirada según la reivindicación 3, donde en la que se selecciona dicho material de relleno inerte del grupo que consiste esencialmente en: sílice, sílice precipitada, gel de sílice, sílice de pirólisis, mica, talco, tierra de diatomeas, negro de carbón, carbones activados, fibras de carbono, óxido de titanio y carbonato de calcio.
- 35 5. Un método para producir una lámina microporosa estirada según la reivindicación 1, donde dicha lámina de matriz microporosa se estira biaxialmente la cual tiene una relación de estiramiento en ambas direcciones de estiramiento de al menos aproximadamente 1,5.
- 40 6. un método para producir una lámina microporosa estirada según reivindicación 5, donde dicho plastificante de procesamiento se elimina sustancialmente de dicha lámina en la etapa de extracción, con un líquido orgánico de extracción que es un buen disolvente para dicho plastificante de procesamiento, un mal disolvente para el polímero, y más volátil que dicho plastificante de procesamiento; donde cualquier líquido orgánico de extracción residual se elimina sustancialmente mediante: calor; vapor; y/o agua; y donde cualquier resto de líquido orgánico de extracción y agua residual se eliminan sustancialmente mediante secado antes del estiramiento de dicha matriz microporosa.
- 45 7. El método para producir una lámina microporosa estirada según la reivindicación 1, donde dicho UHMWPE se mezcla con un polietileno de alta densidad (HD) para producir una mezcla de poliolefinas, donde dicha mezcla de poliolefinas

tiene al menos un 50 % de UHMWPE en peso de dicha mezcla de poliolefinas; donde dicho material de relleno inerte a dicha mezcla de poliolefinas está en un intervalo de desde 1:9 a 15:1 de material de relleno inerte a mezcla de poliolefinas en peso y donde dicha matriz comprende UHMWPE y polietileno HD y dicho material de relleno inerte en partículas se distribuye a través de dicha matriz.

- 5 8. El producto producido por el método de la reivindicación 1.
9. El producto producido por el método de la reivindicación 5.
10. El producto producido por el método de la reivindicación 7.
- 10 11. Una membrana microporosa producida mediante un proceso de mezclar polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), material de relleno inerte y aceite de procesamiento, extrudir la mezcla, extraer al menos parte de dicho aceite de procesamiento para producir un material precursor, a continuación estirar el material precursor y calandrarlo para tener al menos una reducción del 5 % en el espesor del material precursor estirado, y comprendiendo una mezcla de UHMWPE y material de relleno inerte distribuido a través de la membrana microporosa, donde el material de relleno inerte constituye del 5 por ciento al 95 por ciento en peso de la membrana microporosa, teniendo dicha membrana una matriz microporosa, teniendo la matriz microporosa una red de poros interconectados que comprende entre 25-90 % en volumen de la mezcla, un diámetro promedio de poro no mayor de 1,0 micrómetro, una resistencia a la tracción en la dirección de la máquina (MD) de más de 25 N/mm² y una retracción en la dirección de la máquina de menos de 10 %, y donde un cambio en el volumen dividido por el log d para los poros de este material microporoso es menos de 2 cc/g para la totalidad de la distribución de los poros.
- 15 12. La membrana microporosa según la reivindicación 11, donde el material de relleno inerte es sílice, y donde la membrana tiene un tiempo de humectación de menos de 180 segundos.
- 20 13. La membrana microporosa según la reivindicación 11 con una resistencia a la tracción en la dirección de la máquina (MD) de más de 35 N/mm².
14. La membrana microporosa según la reivindicación 11 con una resistencia a la tracción en la dirección de la máquina (MD) de más de 50 N/mm².
- 25 15. La membrana microporosa según reivindicación 11, donde dicho material de relleno inerte se selecciona del grupo que consiste esencialmente en: sílice, mica, montmorillonita, caolinita, asbestos, talco, tierra de diatomeas, vermiculita, zeolitas naturales y sintéticas, cemento, silicato de calcio, arcilla, silicato de aluminio, silicato de aluminio y sodio, polisilicato de aluminio, geles de sílice de alúmina, partículas de vidrio, negro de carbón, carbón activado, fibras de carbono, carbón vegetal, grafito, óxido de titanio, óxido de plomo, tungsteno, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de zinc, óxido de antimonio, circonia, magnesia, alúmina, disulfuro de molibdeno, sulfuro de zinc, sulfato de bario, sulfato de estroncio, carbonato de calcio y carbonato de magnesio.
- 30 16. La membrana microporosa según la reivindicación 15, donde dicho material de relleno inerte se selecciona del grupo que consiste esencialmente en: sílice, sílice precipitada, gel de sílice, sílice de pirólisis, mica, talco, tierra de diatomeas, negro de carbón, carbonos activados, fibras de carbono, óxido de titanio y carbonato de calcio.
- 35 17. La membrana microporosa según la reivindicación 11, donde dicho UHMWPE se mezcla con polietileno de alta densidad (HD) para producir una mezcla de poliolefinas, donde dicha mezcla de poliolefinas tiene al menos un 50 % UHMWPE en peso de dicha mezcla de poliolefinas; donde dicho material de relleno inerte a dicha mezcla de poliolefinas está en un intervalo de desde 1:9 a 15:1 de material de relleno inerte a mezcla de poliolefinas en peso y donde dicha matriz comprende UHMWPE y polietileno HD y dicho material de relleno inerte en partículas se distribuyen a través de dicha matriz.
- 40 18. La membrana microporosa según la reivindicación 11, donde dicha membrana microporosa no tiene poros mayores en tamaño de 0,50 micrómetros; y donde un tamaño promedio de poro está entre o es igual a 0,01 y 0,3 micrómetros y dichos poros varían en tamaño más o menos 0,2 micrómetros o menos.
- 45 19. La membrana microporosa según la reivindicación 11, donde dicho espesor está en un intervalo de 17,8 a 71,1 micrómetros.
20. La membrana microporosa según la reivindicación 11, donde dicha membrana es una membrana estirada.
21. El método para producir una lámina microporosa estirada según la reivindicación 1, en donde el tiempo de humectación de la lámina se mejora en un 50 % o más mediante calandrado para producir al menos una reducción del 5 % en el espesor de la lámina.

22. Una celda electroquímica que comprende:
- un ánodo;
 - un cátodo;
 - un electrolito;
 - 5 una carcasa;
- un separador, donde dicho separador es una lámina microporosa estirada producida mediante un proceso que tiene una etapa de calandrado post-estiramiento y se fabrica a partir de un material precursor donde dicha lámina microporosa tiene una reducción del espesor del 5 % o más de dicho material precursor;
- 10 dicha lámina microporosa comprende: polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) y un material de relleno inerte de sílice en partículas distribuidos a través de dicha lámina microporosa;
- donde dicho material de relleno inerte constituye del 5 por ciento al 95 por ciento en peso de dicha lámina microporosa;
- donde dicha lámina microporosa tiene una red de poros interconectados que se comunican a través de dicha lámina microporosa, constituyendo dichos poros del 25 a 90 por ciento en volumen de dicha lámina microporosa y donde dicha lámina microporosa no tiene poros mayores en tamaño de 1,0 micrómetro;
- 15 dicha lámina microporosa tiene una resistencia a la tracción en la dirección de la máquina (MD) de más de 20 N/mm²; y dicha lámina microporosa tiene un tiempo de humectación de menos de 180 segundos.
23. La celda electroquímica de la reivindicación 22, donde dicha celda electroquímica se selecciona del grupo de: baterías de plomo-ácido, baterías de Edison, baterías de níquel-cadmio, baterías de zinc, baterías de níquel metal hidruro, baterías de óxido de plata, baterías de Leclanché, baterías de magnesio, baterías alcalinas, baterías de mercurio, baterías de mercad, baterías primarias de litio y secundarias de litio, baterías de níquel hidrógeno, baterías de azufre sodio, baterías de sodio níquel cloruro, y pilas de combustible.
- 20
24. Una batería de litio según la reivindicación 23, donde dicha batería de litio se selecciona del grupo de: baterías primarias de litio, baterías secundarias de litio, celdas de electrolito líquido orgánico, celdas de electrolito polimérico, celdas de ion litio, celdas de electrolito inorgánico, celdas de aleaciones de litio.
- 25
25. Una batería de plomo-ácido según la reivindicación 23, donde dicha batería de plomo-ácido incluye baterías de plomo-ácido reguladas por válvula y baterías de plomo-ácido selladas.
26. La membrana microporosa según la reivindicación 11, donde dicha membrana microporosa es un separador para una celda electroquímica.
- 30
27. El separador de la reivindicación 26, donde dicha celda electroquímica se selecciona del grupo de: baterías de plomo-ácido, baterías de Edison, baterías de níquel-cadmio, baterías de zinc, baterías de níquel metal hidruro, baterías de óxido de plata, baterías de Leclanché, baterías de magnesio, baterías alcalinas, baterías de mercurio, baterías de mercad, baterías primarias de litio y secundarias de litio, baterías de níquel hidrógeno, baterías de sodio azufre, baterías de sodio níquel cloruro, y pilas de combustible.
- 35
28. El separador según la reivindicación 27 para dicha batería de litio, donde dicha batería de litio se selecciona del grupo de: celdas de electrolito orgánico líquido, celdas de electrolito polimérico, celdas de ion litio, celdas de electrolito inorgánico, celdas de aleaciones de litio.
29. El separador según la reivindicación 27 para dichas baterías de plomo-ácido que incluyen a las baterías de plomo-ácido selladas y a las baterías de plomo-ácido reguladas por válvula.

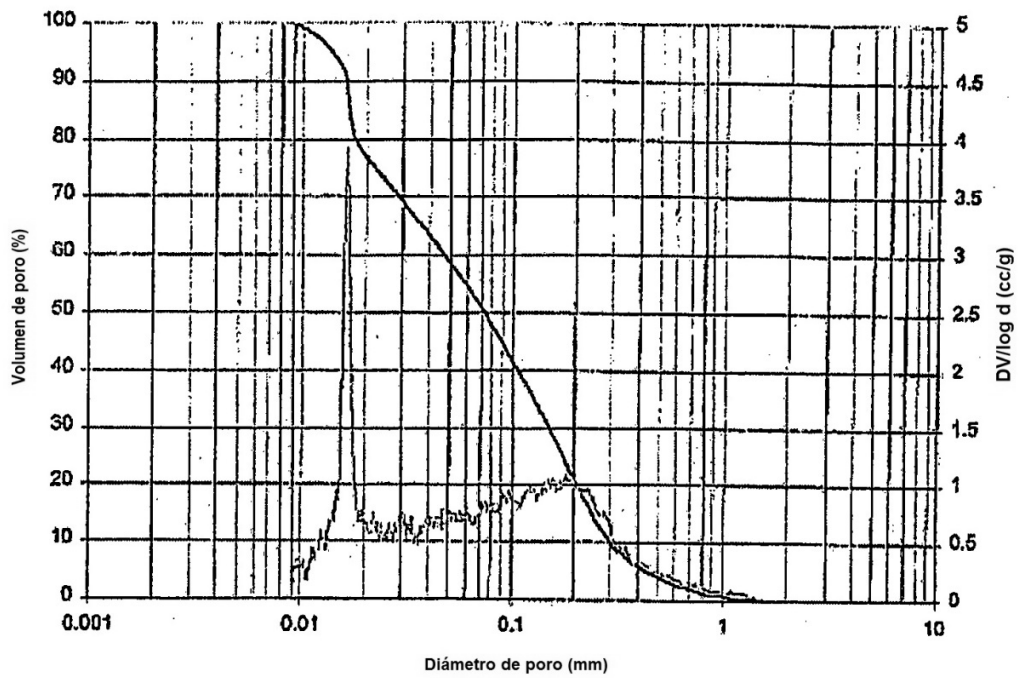


Figura 1

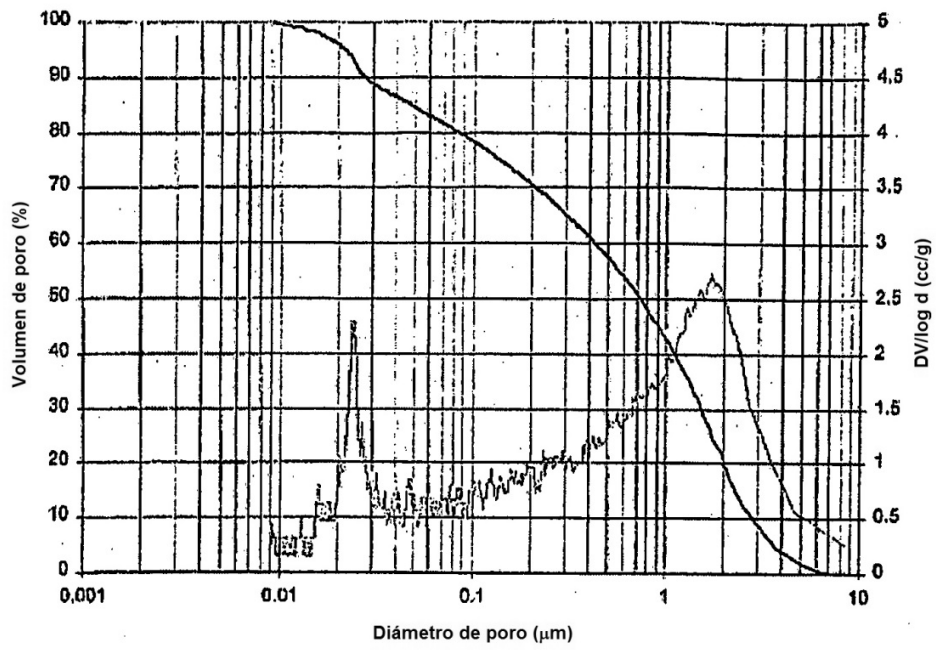


Figura 2

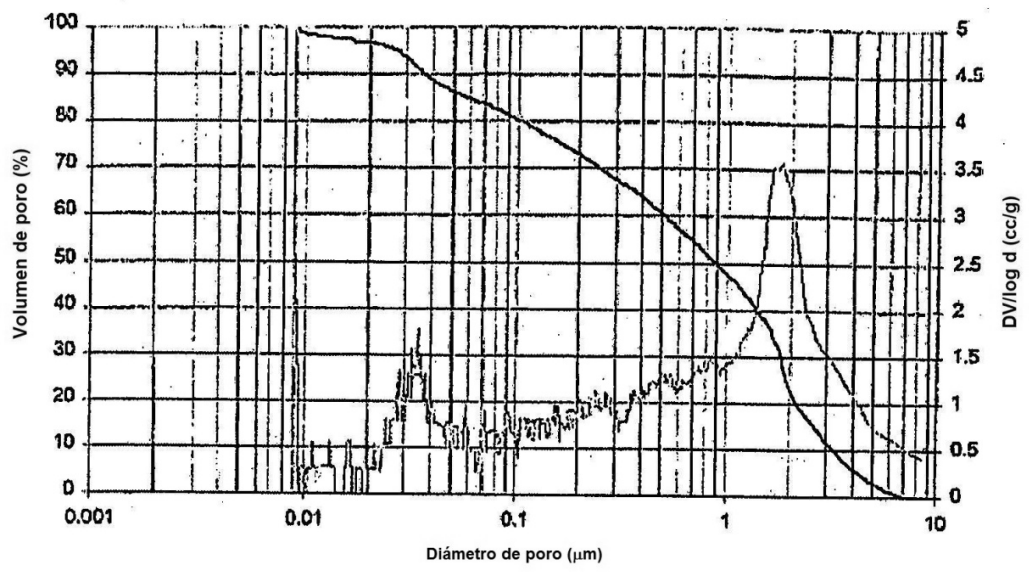


Figura 3

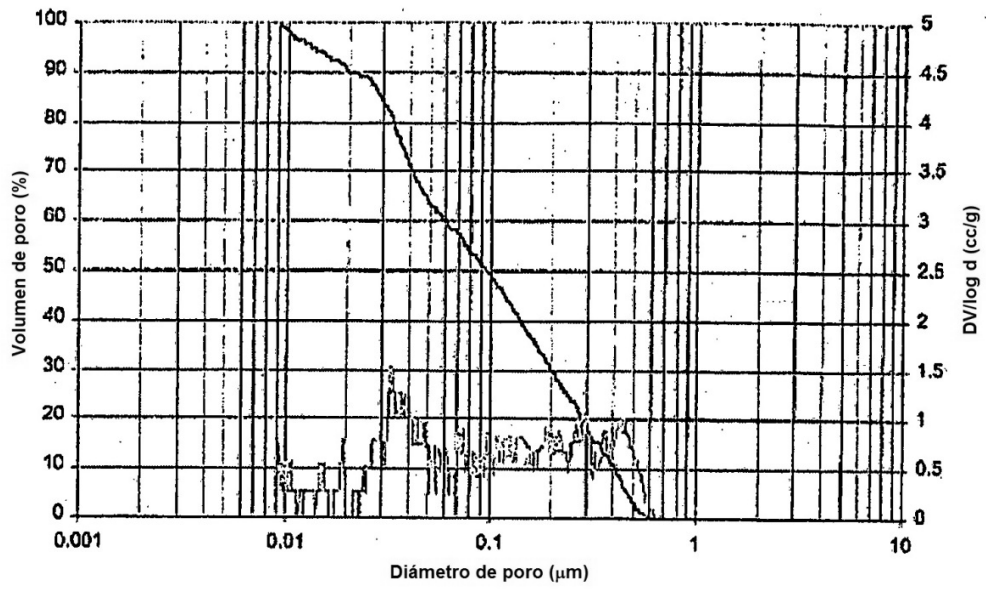


Figura 4

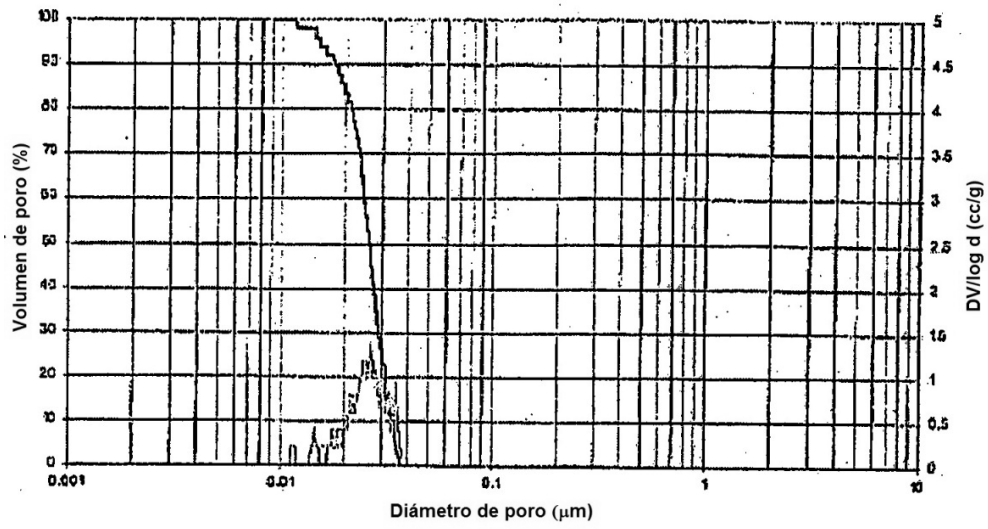


Figura 5