

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 796**

51 Int. Cl.:

**H01M 2/16** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**H01M 10/0525** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2009 E 09799018 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2377186**

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

30 Prioridad:

**12.12.2008 DE DE20081061746**

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

**21.08.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHMITZ, BERTRAM y  
BUSCH, DETLEF**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

**ES 2 543 796 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

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

5 La presente invención se refiere a una lámina microporosa y a su utilización como separador.

Los aparatos modernos precisan de una fuente de energía, como baterías o acumuladores, que permiten una utilización independiente del lugar. Las baterías tienen el inconveniente de que luego hay que deshacerse de ellas ecológicamente. Por ello se utilizan cada vez más acumuladores (baterías secundarias), que pueden cargarse una y otra vez desde la red eléctrica con ayuda de cargadores. Los acumuladores de níquel-cadmio (acumuladores NiCd) pueden por ejemplo alcanzar unos 1000 ciclos de carga si su utilización es adecuada.

10 Las baterías y acumuladores están compuestos siempre por dos electrodos, que se sumergen en una solución de electrolito y un separador, que separa ánodo y cátodo. Los diversos tipos de acumuladores se diferencian en el material utilizado para los electrodos, el electrolito y el separador utilizado. Un separador de batería tiene la misión de separar espacialmente cátodo y ánodo en baterías, o bien electrodo negativo y positivo en acumuladores. El separador debe ser una barrera que aísla eléctricamente ambos electrodos entre sí, para evitar cortocircuitos internos. Pero a la vez debe ser el separador permeable a los iones, para que puedan transcurrir en la celda las reacciones electroquímicas.

15 Un separador de batería debe ser delgado, para que la resistencia interna sea lo más baja posible y pueda lograrse una elevada compacidad. Sólo así son posibles buenos datos de potencia y elevadas capacidades. Adicionalmente es necesario que los separadores absorban el electrolito y que cuando las celdas estén llenas, garanticen el intercambio de gas. Mientras hace tiempo se utilizaron entre otros tejidos, se utilizan hoy en día predominantemente materiales de poros finos, como velos sin tejer y membranas.

20 En baterías de litio es un problema la aparición de cortocircuitos. Con la carga térmica puede llegarse en las baterías de iones de litio a que se funda el separador de la batería y con ello a un cortocircuito con consecuencias desastrosas. Similares peligros existen cuando las baterías de litio se dañan mecánicamente o se sobrecargan debido a una electrónica defectuosa de los cargadores.

25 Para aumentar la seguridad de las baterías de iones de litio, se desarrollaron en el pasado separadores de desconexión (membranas shut down). Estos separadores especiales cierran sus poros en un tiempo muy corto a una determinada temperatura, claramente inferior al punto de fusión o al punto de inflamación del litio. Con ello se evitan en gran medida las consecuencias catastróficas de un cortocircuito en las baterías de litio.

30 No obstante a la vez se desea que los separadores tengan también una elevada resistencia mecánica, que queda asegurada utilizando materiales con elevadas temperaturas de fusión. Así son ventajosas por ejemplo membranas de polipropileno debido a su buena resistencia a la perforación, pero el punto de fusión del polipropileno, a unos 164°C, se encuentra muy próximo al punto de inflamación del litio (170°C).

35 Se conoce según el estado de la técnica la combinación de membranas de polipropileno con otras capas, constituidas por materiales con un punto de fusión inferior, por ejemplo de polietileno. Tales modificaciones de los separadores no deberían, naturalmente, influir perjudicialmente sobre las demás características, como la porosidad, y no deberían impedir la migración de los iones. No obstante, la inclusión de capas de polietileno influye sobre la permeabilidad y la resistencia mecánica del separador en su conjunto muy negativamente. Además la adherencia de las capas de polietileno sobre el polipropileno es problemática, por lo que estas capas sólo pueden combinarse mediante laminación o sólo pueden coextrusionarse polímeros elegidos de ambas clases.

40 Por el estado de la técnica se conocen esencialmente cuatro procedimientos distintos según los cuales pueden fabricarse láminas con elevada porosidad: procedimiento del material de relleno, estiraje en frío, procedimiento de extracción y procedimiento de cristalita  $\beta$ . Estos procedimientos se diferencian básicamente por los diversos mecanismos mediante los cuales se generan los poros.

45 Por ejemplo añadiendo grandes cantidades de material de relleno pueden fabricarse láminas porosas. Los poros se forman durante el estiraje debido a la incompatibilidad de los materiales de relleno con la matriz polímera. En muchas aplicaciones implican las grandes cantidades de material de relleno de hasta un 40% en peso efectos secundarios indeseados. Por ejemplo se ve perjudicada la resistencia mecánica de estas láminas porosas pese al estiraje debido a las elevadas cantidades de material de relleno. Además la distribución de tamaños de los poros es muy amplia, por lo que las láminas porosas no son básicamente adecuadas para baterías de iones de litio.

50 En el llamado procedimiento de extracción se generan los poros básicamente mediante desprendimiento de un componente de la matriz polímera por medio de disolventes adecuados. Al respecto se han desarrollado variantes muy diversas, que se diferencian por la clase de aditivos y por los disolventes

adecuados. Pueden extraerse tanto aditivos orgánicos como también inorgánicos. Esta extracción puede realizarse como última etapa del procedimiento durante la fabricación de la lámina o bien combinarse con un subsiguiente estiraje.

5 Un procedimiento más antiguo, pero con éxito en la práctica, se basa en el estiraje de la matriz polímera a temperaturas muy bajas (estiraje en frío). Para ello se extrusiona primeramente la lámina en la forma usual y a continuación, para aumentar la proporción cristalina, se temple durante varias horas. En la siguiente etapa del procedimiento se realiza el estiraje en frío en dirección longitudinal a temperaturas muy bajas, para generar una pluralidad de irregularidades en forma de microfisuras muy pequeñas. Esta  
10 lámina sometida a estiraje previo con irregularidades se estira a continuación a temperaturas más altas en factores elevados de nuevo en la misma dirección, aumentando el tamaño de las irregularidades para formar poros, que configuran una estructura a modo de red. Estas láminas combinan altas porosidades con buena resistencia mecánica en su dirección de estiraje, en general la dirección longitudinal. No obstante, la resistencia mecánica en dirección transversal sigue siendo entonces insuficiente, con lo que  
15 la resistencia a la perforación es mala y resulta una elevada tendencia al empalme en dirección longitudinal. En conjunto el procedimiento es costoso.

Otro procedimiento conocido para fabricar láminas porosas se basa en la adición por mezcla de agentes nucleantes  $\beta$  al polipropileno. Debido al agente nucleante  $\beta$  forma el polipropileno al enfriarse la masa fundida la llamada cristalita  $\beta$  en elevadas concentraciones. En el subsiguiente estiraje longitudinal se  
20 transforma la fase  $\beta$  en la modificación alfa del polipropileno. Puesto que estas distintas formas de cristal se diferencian en la densidad, aparecen también aquí al principio muchas irregularidades microscópicas, que mediante el estiraje se rasgan formando poros. Las láminas fabricadas según este procedimiento tienen elevadas porosidades y buena resistencia mecánica en las direcciones longitudinal y transversal y  
25 una rentabilidad muy buena. Estas láminas se denominarán a continuación láminas porosas  $\beta$ .

Se sabe que las láminas porosas que se fabrican según el procedimiento de extracción pueden dotarse de una función de desconexión añadiendo un componente de fusión a baja temperatura. Puesto que en este procedimiento primeramente se realiza la orientación y los poros se generan a continuación mediante  
30 extracción en la lámina orientada, no puede perjudicar el componente de fusión a baja temperatura la formación de los poros. Por lo tanto las membranas con función de desconexión se fabrican a menudo según este procedimiento.

También en el procedimiento de estiraje en frío pueden añadirse componentes de fusión a baja  
35 temperatura para una función de desconexión. La primera etapa de estiraje debe realizarse de todas formas a temperaturas muy bajas, para generar de alguna forma microgrietas. La segunda etapa de orientación se realiza en general en la misma dirección, la mayoría de las veces MD (dirección de la máquina) y puede por lo tanto realizarse también a temperaturas relativamente bajas, ya que no se realiza una reorientación de las cadenas de moléculas. Las características mecánicas de estas láminas son  
40 insuficientes en particular en dirección transversal.

Como alternativa se desarrollaron procedimientos según los cuales se fabrican primeramente de forma separada diversas láminas monocapa con distintas funciones, para a continuación ensamblarse, es decir,  
45 laminarse para formar una membrana con función de desconexión. Aquí es posible optimizar cada capa según la función deseada, sin que pueda perjudicar la función de desconexión la porosidad de la membrana. Estos procedimientos son naturalmente muy costosos, y técnicamente prolijos.

Las membranas de láminas porosas  $\beta$  tienen el inconveniente de que las mismas hasta ahora sólo pueden dotarse mediante un tal laminado de la correspondiente función de desconexión. Para generar  
50 mediante cristalita  $\beta$  y subsiguiente estiraje biaxial una porosidad suficiente así como la resistencia mecánica deseada, debe realizarse tras la orientación en dirección longitudinal un subsiguiente estiraje transversal de la lámina. El estiraje transversal de una lámina ya orientada en dirección longitudinal significa de facto una reorientación de las moléculas de polímero y presupone una movilidad de las cadenas polímeras bastante mayor que la necesaria en la primera orientación de los polímeros no  
55 estirados en dirección longitudinal. Por ello es necesaria en el estiraje transversal de una lámina de polipropileno ya orientada longitudinalmente una elevada temperatura, claramente superior a la temperatura de desconexión deseada.

En el marco de los ensayos relativos a la presente invención, se esperaba por lo tanto que los poros generados mediante estiraje longitudinal y transversal se cerrasen de nuevo ya durante el estiraje  
60 transversal simultáneamente mediante un componente de baja temperatura de fusión tal que empeorase considerablemente la porosidad. Un descenso de la temperatura de estiraje transversal tiene unos límites mecánicos, ya que el polipropileno estirado longitudinalmente sólo puede estirarse transversalmente a temperaturas de al menos 145° y en general se estira transversalmente a temperaturas de 150 a 160° C.  
65 Por lo tanto, según el estado de la técnica no se conoce ningún procedimiento – excepto la laminación – para dotar láminas porosas  $\beta$  de una función de desconexión.

El documento WO 03/091316 A1 se refiere a la utilización de una lámina microporosa orientada biaxialmente, que contiene un polímero de propileno y al menos un agente nucleante  $\beta$  y cuya

microporosidad se genera transformando polipropileno  $\beta$ -cristalino al estirar la lámina, para etiquetar receptáculos al conformar por soplado.

5 Entonces debe contener la lámina de este documento un homopolímero de propileno y/o copolímero en bloque de propileno y puede contener adicionalmente otras poliolefinas, como polietilenos.

10 No obstante, no se describe así en ese folleto una combinación de las características (homopolímero de propileno más copolímero en bloque de propileno con un índice de Gurley en la gama de 50 a 5000 s), máxime dado que los ejemplos de ese documento no contienen en absoluto polietileno.

15 El documento EP 0 668 156 A1 da a conocer una película porosa como separador para baterías, que contiene polietileno y polipropileno. Desde luego no se obtiene esta película mediante transformación de polipropileno  $\beta$ -cristalino al estirar la lámina. Además tampoco se describe ningún aditivo de un copolímero en bloque. Igualmente no pueden encontrarse en este documento indicaciones relativas al índice de Gurley de la película antes y después del tratamiento térmico correspondiente a la invención, así como al módulo E en las direcciones longitudinal y transversal.

20 La tarea de la presente invención consistía en proporcionar una lámina porosa y/o un separador para baterías que debe presentar una función de desconexión, alta porosidad y una resistencia mecánica sobresaliente. Además debe poder fabricarse la membrana mediante procedimientos sencillos y económicos.

25 La tarea que sirve de base a la invención se resuelve mediante una lámina microporosa monocapa orientada biaxialmente con función de desconexión, cuya microporosidad se genera transformando polipropileno  $\beta$ -cristalino al estirar la lámina, constituida esencialmente por homopolímero de propileno y copolímero en bloque de propileno y agentes nucleantes  $\beta$  y polietileno, presentando la lámina un índice de Gurley de 50 a 5000 s, un módulo E en dirección longitudinal de 300-1800 N/mm<sup>2</sup> y en dirección transversal de 400-3000 N/mm<sup>2</sup> y presentando la lámina, una vez que se ha sometido la misma durante 5 minutos a una temperatura de 130°C, un índice de Gurley de al menos 5000 s, siendo el índice de Gurley tras este tratamiento térmico superior en al menos 1000 s al valor previo.

30 Sorprendentemente presenta la lámina correspondiente a la invención una alta porosidad, una resistencia mecánica muy buena y también la función de desconexión deseada. El índice de Gurley de la lámina correspondiente a la invención se encuentra en general en una gama de 50-5000 s, preferiblemente 100 a 2000 s, en particular 120 a 800 s. Esta permeabilidad al gas de la lámina se reduce sensiblemente cuando la lámina se somete a una alta temperatura. Esta función se denomina en el sentido de la presente invención "función de desconexión". La determinación se realiza en principio según el método descrito para determinar la permeabilidad al gas, al realizarse esta medición en la lámina antes y después de someterla a la temperatura. Por ejemplo aumenta el índice de Gurley de la lámina hasta al menos 5000 s, preferiblemente hasta al menos 8000 s, en particular hasta al menos 10.000 a 250.000 s tras un tratamiento térmico de cinco minutos a 130°C, aumentando el índice de Gurley con este tratamiento térmico en al menos 1000 s, preferiblemente en 5000 s a 250.000 s, en particular en 10.000 a 200.000 s. El índice de Gurley indica (en segundos) la duración hasta que ha fluido una determinada cantidad de aire (100 cm<sup>3</sup>) a través de una superficie definida de la lámina (1 pulgada<sup>2</sup>). El valor máximo puede ser así una duración infinita. Por ello el segundo índice de Gurley, es decir, el índice de Gurley tras el tratamiento térmico, mediante el que se describe una función de desconexión, es una zona abierta hacia arriba. En el caso ideal la membrana es completamente estanca tras el tratamiento térmico y no permite que el aire la atraviese, es decir, el índice de Gurley es entonces infinito. El módulo E de la lámina correspondiente a la invención es en la dirección longitudinal de 300 a 1800 N/mm<sup>2</sup>, preferiblemente de 400 a 1500 N/mm<sup>2</sup>, en particular de 600 a 1200 N/mm<sup>2</sup> y en dirección transversal de 500 a 3000 N/mm<sup>2</sup>, preferiblemente de 800 a 2500 N/mm<sup>2</sup> y en particular de 1000 a 2200 N/mm<sup>2</sup>.

35 40 45 50 55 La lámina microporosa puede impedir de manera efectiva las consecuencias de un cortocircuito cuando se utiliza en el marco de la invención como separador en baterías. Si como consecuencia de un cortocircuito se presentan elevadas temperaturas en el interior de la batería, se cierran los poros de la lámina correspondiente a la invención rápidamente tal que se impide que sigan atravesándola gases y/o iones y se interrumpe la reacción en cadena.

60 65 No obstante, sorprendentemente muestra la lámina pese a la adición de polietileno porosidades muy altas. Esto sorprende en dos aspectos. La proporción de polietileno de por ejemplo un 20% en peso en la mezcla de polímeros origina una reducida proporción de cristalitas  $\beta$  en la masa fundida de polímero enfriada. Para láminas de polipropileno sin añadir polietileno depende la porosidad directamente de la proporción de cristalitas  $\beta$ . Cuanto menos cristalita  $\beta$  contenga la lámina de polipropileno enfriada y sin estirar, tanto menor es la porosidad que se forma tras estirar la lámina de PP. No obstante sorprendentemente no empeora la porosidad de la lámina correspondiente a la invención con polietileno frente a una lámina de polipropileno sin polietileno de composición análoga y fabricada de la misma forma, aún cuando la proporción de cristalita  $\beta$  en la lámina preliminar sin estirar es inferior. Además se esperaba que en esta composición de la lámina la temperatura de estiraje transversal tuviera que seguir eligiéndose tan alta que el polietileno, debido a su bajo punto de fusión, diese lugar a que en el estiraje

en dirección transversal se cerrasen los poros, con lo que por esta razón la buena porosidad también se ve perjudicada considerablemente. Sorprendentemente es posible reducir la temperatura del estiraje transversal para estirar la lámina de polipropileno tal que el polietileno no influya negativamente sobre la porosidad, pero no obstante puede realizarse un estiraje tan intenso que se logren buenas resistencias mecánicas. A la vez se encontró que una cantidad de polietileno que es suficiente para provocar un efecto de desconexión no arruina a la vez la porosidad. Puede así proporcionarse sorprendentemente una lámina que presenta elevadas porosidades mediante el estiraje biaxial de cristalitas  $\beta$ , elevada resistencia mecánica y un efecto de desconexión.

10 La lámina correspondiente a la invención contiene como componentes principales homopolímero de propileno y copolímero en bloque de propileno, polietileno y al menos un agente nucleante  $\beta$ , así como dado el caso otras poliolefinas en pequeñas cantidades, siempre que no influyan negativamente sobre la porosidad y otras características esenciales y dado el caso aditivos usuales, por ejemplo estabilizadores, neutralizantes, en cantidades efectivas en cada caso.

15 En general contiene la capa de un 45 a 75% en peso, preferiblemente de un 50 a 70% en peso de homopolímeros de propileno y de 10 a 45% en peso de copolímeros en bloque de propileno, preferiblemente de 20 a 35% en peso y de 15 a 45% en peso de polietileno, preferiblemente de 15 a 30% en peso y de 0,001 a 5% en peso, preferiblemente entre 50-10.000 ppm de al menos un agente nucleante  $\beta$ , referido al peso de la capa. En el caso de que la capa contenga otras poliolefinas, se reduce correspondientemente la proporción de homopolímeros de propileno o del copolímero en bloque. En general la cantidad de polímeros adicionales será de 0 a < 10% en peso, preferiblemente de 0 a 5% en peso, en particular de 0,5 a 2% en peso, cuando los mismos estén incluidos adicionalmente. De la misma manera es válido reducir la citada proporción de homopolímero de propileno o de copolímero en bloque cuando se utilizan cantidades mayores de hasta un 5% en peso de agentes nucleantes. Adicionalmente puede contener la capa estabilizadores usuales y agentes neutralizantes, así como dado el caso otros aditivos en las pequeñas cantidades usuales inferiores al 2% en peso.

30 Los homopolímeros de propileno adecuados contienen de 98 a 100% en peso, preferiblemente de 99 a 100% en peso de unidades de propileno y poseen un punto de fusión (DSC) de 150°C o superior, preferiblemente de 155 a 170°C y en general un índice de fluidez de 0,5 a 10 g/10 min, preferiblemente de 2 a 8 g/10 min a 230°C y una fuerza de 2,16 kg (DIN 53735). Los homopolímeros de propileno isotácticos con una proporción soluble de n-heptano inferior al 15% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso, son homopolímeros de propileno preferentes para la capa. Ventajosamente pueden utilizarse también homopolímeros de propileno isotácticos con una alta isotacticidad de cadena de al menos un 96%, preferiblemente 97-99% ( $^{13}\text{C}$ -NMR; método de las triadas). Estas materias primas se conocen según el estado de la técnica como polímeros HIPP (polipropilenos muy isotácticos) o bien HCPP (polipropilenos muy cristalinos) y se caracterizan por una elevada estereorregularidad de las cadenas polímeras, elevada cristalinidad y un alto punto de fusión en comparación con polímeros de propileno con una isotacticidad  $^{13}\text{C}$ -NMR de 90 a < 96%, que pueden utilizarse igualmente.

45 Para los fines de esta invención se prefieren como polietilenos HDPE o MDPE. En general estos polietilenos como HDPE y MDPE son incompatibles con el polipropileno y forman mezclados con polipropileno una fase separada. La presencia de una fase separada se manifiesta por ejemplo en una medición DSC mediante un pico de fusión separado en la zona de la temperatura de fusión del polietileno, en general en una gama de 115-145 °C, preferiblemente de 120-140 °C. El HDPE tiene en general un MFI (50 N/190 °C) de más de 0,1 hasta 50 g/10 min, preferiblemente de 0,6 a 20 g/10 min, medido según DIN 53 735 y una cristalinidad del 35 al 80%, preferiblemente del 50 al 80%. La densidad, medida a 23 °C según DIN 53479, procedimiento A, o bien ISO 1183, se encuentra en la gama de > 0,94 a 0,97 g/cm<sup>3</sup>. El punto de fusión, medido con DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 °C/min) se encuentra entre 120 y 145 °C, preferiblemente 125-140°C. Un MDPE adecuado tiene en general un MFI (50N/190 °C) de más de 0,1 a 50 g/10 min, preferiblemente de 0,6 a 20 g/10 min, medido según DIN 53 735. La densidad, medida a 23 °C según DIN 53 479, procedimiento A, o bien ISO 1183, se encuentra en la gama de 0,925 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>. El punto de fusión medido con DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 °C/min) se encuentra entre 115 y 130 °C, preferiblemente 120-125 °C.

60 Adicionalmente es ventajoso para la invención que el polietileno presente una zona de fusión estrecha. Esto significa que en una DSC del polietileno el comienzo de la zona de fusión y el final de la zona de fusión se encuentran separados en un máximo de 10K, preferiblemente de 3 a 8K. Como comienzo de la zona de fusión rige aquí el onset (inicio) extrapolado y el final de la zona de fusión es correspondientemente el final extrapolado de la curva de fusión (velocidad de calentamiento 10 K/min).

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

Como componente adicional contiene la capa un copolímero en bloque de propileno. Tales copolímeros en bloque de propileno tienen un punto de fusión de más de 140 hasta 170°C, preferiblemente de 150 a 165°C, en particular de 150 a 160°C y una zona de fusión que comienza a más de 120°C, preferiblemente

en una gama de 125-140°C. El contenido en comonómeros, preferiblemente etileno, se encuentra por ejemplo entre 1 y 20% en peso, preferiblemente entre 1 y 10% en peso. El índice de fluidez de los copolímeros en bloque de propileno se encuentra en general en una gama de 1 a 20 g/10 min, preferiblemente de 1 a 10 g/10 min.

5

Dado el caso puede contener la capa adicionalmente a los homopolímeros de propileno y copolímeros en bloque de propileno otras poliolefinas. La proporción de estas otras poliolefinas se encuentra por lo general por debajo del 10%, preferiblemente en una gama de 0 a 5% en peso. Otras poliolefinas son por ejemplo copolímeros estadísticos de etileno y propileno con un contenido en etileno del 20% en peso o menos, copolímeros estadísticos de propileno con olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> con un contenido en olefinas de 20% en peso o menos, terpolímeros de propileno, etileno y butileno con un contenido en etileno de un 10% en peso o menos y con un contenido en butileno del 15% o menos u otros polietilenos, como LDPE, VLDPE y LLDPE.

10

15

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

20

Del polipropileno se conocen diversas fases cristalinas. Al enfriar una masa fundida usualmente se forma predominantemente el PP  $\alpha$ -cristalino, cuyo punto de fusión se encuentra en unos 158-162°C. Mediante una determinada conducción de la temperatura puede generarse al enfriar una pequeña proporción de fase  $\beta$ -cristalina, que en comparación con la modificación  $\alpha$ -monoclina presenta, con 140-150°C, un punto de fusión claramente inferior. Por el estado de la técnica se conocen aditivos que originan un aumento de la proporción de la modificación  $\beta$  al enfriar el polipropileno, por ejemplo  $\gamma$ -quinacridona, dihidroquinacridina o sales cálcicas del ácido ftálico.

25

30

Para los fines de la presente invención se utilizan preferentemente agentes nucleantes  $\beta$  de alta actividad, que al enfriar una masa de fusión de homopolímero de propileno (proporción de PP 100 %) generan una componente  $\beta$  del 40-95%, preferiblemente del 50-85% (DSC). La proporción  $\beta$  se determina a partir del DSC de la masa de fusión de homopolímero de propileno enfriada. Para ello es adecuado por ejemplo un sistema de nucleación bicomponente de carbonato cálcico y ácidos dicarboxílicos orgánicos, que se describe en el documento DE 3610644, al que hacemos aquí referencia expresa. Son especialmente ventajosas las sales de calcio de los ácidos dicarboxílicos, como pimelato cálcico o suberato cálcico, tal como se describe en el documento DE 4420989, al que hacemos igualmente referencia expresa. También las dicarboxamidas descritas en el documento EP-0557721, en particular N,N-diciclohexil-2,6-naftalendicarboxamida, son agentes nucleantes  $\beta$  adecuados.

35

40

Adicionalmente a los agentes nucleantes, es importante mantener una determinada gama de temperaturas y tiempos de permanencia a estas temperaturas al enfriar la película de fusión para alcanzar una elevada proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino. El enfriamiento de la película de fusión se realiza preferiblemente a una temperatura de 60 a 140°C, en particular de 80 a 130°C. Un enfriamiento lento favorece igualmente el crecimiento de la  $\beta$ -cristalita, por lo que la velocidad de extracción, es decir, la velocidad con la que corre la película de fusión sobre el primer cilindro enfriador debe ser lenta, para que los tiempos de permanencia necesarios a las temperaturas elegidas sean suficientemente largos. La velocidad de extracción es preferentemente de menos de 25 m/min, en particular de 1 a 20 m/min.

45

50

Las formas de ejecución especialmente preferentes de la lámina microporosa correspondiente a la invención contienen de 50 a 10.000, preferiblemente de 50 a 5000 ppm, en particular de 50 a 2000 ppm de pimelato cálcico o suberato cálcico como medio de nucleación  $\beta$ .

55

La composición correspondiente a la invención de la lámina de homopolímero de propileno, copolímero en bloque de propileno, agente nucleante  $\beta$  y polietileno muestra en la medición DSC en la segunda fusión un patrón característico de al menos 3 picos. Estos picos pueden asociarse al homopolímero de propileno  $\alpha$ -cristalino, a la fase  $\beta$ -cristalina del homopolímero de propileno y al polietileno. La lámina correspondiente a la invención presenta así para una medición DSC un pico en la gama de 115-145 °C para el polietileno, un pico en la gama de 140-155 °C para el polipropileno  $\beta$ -cristalino y un tercer pico de 155-175 °C para el polipropileno  $\alpha$ -cristalino.

60

La lámina de membrana microporosa es monocapa. El espesor de la lámina de membrana se encuentra en general en una gama de 10 a 100  $\mu$ m, preferiblemente de 15 a 60  $\mu$ m. La lámina microporosa puede dotarse de un tratamiento de corona, a la llama o de plasma, para mejorar el llenado con electrolitos.

65

La densidad de la lámina de membrana microporosa se encuentra en general en una gama de 0,1 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de 0,2 a 0,5 g/cm<sup>3</sup>. Para utilizar la lámina como separador en baterías debe presentar la lámina un índice de Gurley de 50 a 5000 s, preferiblemente de 100 a 2500 s. El punto de burbuja (bubble point) de la lámina no debe encontrarse por encima de 350 nm, preferiblemente en la

gama de 50 a 300nm y el diámetro medio de los poros debe encontrarse en la gama de 50 a 100 nm, preferiblemente en la gama de 60-80 nm.

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

10 En el marco de este procedimiento se procede tal que la mezcla de homopolímero de propileno, copolímero en bloque de propileno, polietileno y agente nucleante  $\beta$  de la capa se funden en un extrusor y se extrusionan a través de una boquilla plana sobre un cilindro de estiraje, sobre el que se solidifica la película de fusión formando la  $\beta$ -cristalita y se enfría. Las temperaturas de enfriamiento y los tiempos de enfriamiento se eligen tal que resulta una proporción lo más alta posible de polipropileno  $\beta$ -cristalino en la lámina preliminar. Debido a la proporción de polietileno, se reduce ligeramente el contenido en cristales  $\beta$  frente a las simples láminas de polipropileno. En general la proporción de cristalitas  $\beta$  en la lámina preliminar es de 30–85%, preferiblemente 40–80%, en particular 60-70%. Esta lámina preliminar con una elevada proporción en polipropileno  $\beta$ -cristalino se estira a continuación biaxialmente tal que al estirla se realiza una transformación de la  $\beta$ -cristalita en  $\alpha$ -polipropileno. Finalmente la lámina estirada biaxialmente se fija térmicamente y dado el caso se somete sobre una superficie a un tratamiento de corona, de plasma o de llama.

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

25 El cilindro de estiraje o los cilindros de estiraje se mantienen a una temperatura de 60 a 135°C, preferiblemente de 100 a 130°C, para favorecer la formación de una elevada proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino.

30 En el estiraje en dirección longitudinal la temperatura es inferior a 140°C, preferiblemente de 70 a 120°C. La relación de estiraje longitudinal se encuentra en una gama de 2,0:1 a 5:1. El estiraje en la dirección transversal se realiza a una temperatura de 120°C–145°C y debe elegirse tal que la temperatura de estiraje transversal no se encuentre sensiblemente por encima del punto de fusión del polietileno. En general puede encontrarse la temperatura de estiraje transversal en hasta 5°C, preferiblemente en hasta 3°C por encima del punto de fusión del polietileno. En el caso de que la temperatura de estiraje transversal se encuentre por debajo del punto de fusión de polietileno, pueden ser mayores las desviaciones, por ejemplo de hasta 20°C, preferiblemente en hasta 10°C. En este caso se orienta la temperatura de estiraje transversal en función de la posibilidad de estiraje del componente de polipropileno en la lámina. La relación de estiraje transversal se encuentra en una gama de 2,0:1 a 9:1, preferiblemente de 3:1 a 8:1.

40 El estiraje longitudinal se realiza convenientemente con ayuda de dos cilindros que marchan a distinta velocidad, en función de la relación de estiraje que se pretende y el estiraje transversal con ayuda del correspondiente marco tensor biaxial. Al estiraje biaxial de la lámina le sigue en general su termofijación (tratamiento térmico), sometiéndose la lámina durante unos 0,5 a 500 s, preferiblemente de 10 a 300 s a una temperatura de 110 a 140°C, preferiblemente de 115 a 130°C, por ejemplo mediante cilindros o una caja de calentamiento de aire. La temperatura en la termofijación debe ajustarse tal que la temperatura que alcanza la lámina al recorrer el campo de fijación se encuentra por debajo del punto de fusión del polietileno o como máximo de 1 a 2°C por encima. A continuación se enrolla la lámina de la forma usual con un equipo para bobinar.

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

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

55 Índice de fluidez

El índice de fluidez de los polímeros de propileno se midió según DIN 553 735 a 2,16 kg de carga y 230°C y a 190°C y 2,16 kg para polietileno.

60 Puntos de fusión y zona de fusión

65 Los polímeros termoplásticos semicristalinos como por ejemplo polímeros de propileno no poseen, debido a las distintas zonas o fases cristalinas, un punto de fusión fijo, sino una zona de fusión. Por lo tanto el punto de fusión y la zona de fusión son valores que se deducen de una forma exactamente definida a partir de una curva DSC del correspondiente polímero. Durante la medición DSC se aporta al polímero, con una determinada velocidad de calentamiento, una cierta cantidad de calor por unidad de tiempo y se registra el flujo de calor en función de la temperatura, es decir, se mide la variación de la entalpía como evolución del flujo de calor distinto de la de la curva de base. Bajo curva de base se entiende la parte (lineal) de la curva en la que no hay ninguna transformación de fase. Aquí existe una relación lineal entre

la cantidad de calor aportada y la temperatura. En la zona en la que tienen lugar procesos de fusión aumenta el flujo de calor en la cantidad de energía de fusión necesaria y la curva DSC asciende. En la zona en la que funden la mayoría de las cristalitas pasa la curva por un máximo y cae de nuevo una vez que se han fundido todas las cristalitas hasta la línea de base. El punto de fusión es en el sentido de la presente invención el máximo de la curva DSC. El comienzo de la zona de fusión es en el sentido de la presente invención aquella temperatura a la que la curva DSC se desvía de la curva de base y comienza el ascenso de la curva DSC. Correspondientemente el final de la zona de fusión es aquella temperatura a la que la curva DSC ha caído de nuevo hasta la curva de base. La diferencia de temperaturas entre el comienzo y el final es la zona de fusión.

Para determinar el punto de fusión y la zona de fusión, se funde la muestra una primera vez con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 K/1 min en la gama de 20 a 200°C y se enfría de nuevo. A continuación, como es usual, se toma bajo las mismas condiciones una segunda curva DSC (20-200°C y 10 K/1min) y se evalúa esta segunda curva de calentamiento tal como se ha descrito.

Contenido en  $\beta$  de la lámina preliminar

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

Densidad

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

Permeabilidad (índice de Gurley)

La permeabilidad de las láminas se midió con el comprobador Gurley 4110 según ASTM D 726-58. Entonces se determina el tiempo (en segundos) que necesitan 100 cm<sup>3</sup> de aire para permear la superficie de etiqueta de 1 pulgada<sup>2</sup> (6,452 cm<sup>2</sup>). La diferencia de presiones a través de la lámina corresponde entonces a la presión de una columna de agua de 12,4 cm de altura. El tiempo necesario corresponde entonces al índice de Gurley.

Función de desconexión

La función de desconexión se determina mediante mediciones de Gurley antes y después de un tratamiento térmico de una duración de 5 min a 130°C. El índice de Gurley de la lámina se mide tal como antes se ha descrito. A continuación se somete la lámina durante cinco minutos en el horno a la temperatura de 130°C. A continuación se determina de nuevo el índice de Gurley tal como se ha descrito. La función de desconexión resulta cuando la lámina presenta tras el tratamiento térmico un índice de Gurley de al menos 5000 y ha aumentado en al menos 1000 s.

La invención se describirá ahora mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

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

Aproximadamente un 80% en peso de homopolimerizado de propileno (PP) muy isotáctico con una isotacticidad <sup>13</sup>C-NMR del 97% y un componente soluble en n-heptano del 2,5% en peso (referido a 100% de PP) y un punto de fusión de 165°C y un índice de fluidez de 2,5 g/10 min a 230°C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y

aproximadamente 20% en peso de HDPE (High Density Polyethylen, polietileno de alta densidad) con una densidad de 0,954 (ISO 1183) y un MFI de 0,4 g/10 min a 190°C y 2,16 kg de carga (ISO 1133/D) o bien 27 g/10 min a 190 °C y 21,6 kg de carga (ISO 1333/G) y un punto de fusión de 130 °C (DSC: pico para 10 K/min de velocidad de calentamiento), comenzando la zona de fusión a 125 °C, aprox. 20% en peso de copolímero en bloque de propileno-etileno con una proporción de etileno del 5% en peso referido al copolímero en bloque y un MFI (230 °C y 2,16 kg) de 6 g/10 min y un punto de fusión (DSC) de 165 °C y 0,04% en peso de pimelato de Ca como agente nucleante  $\beta$

La lámina contenía adicionalmente un estabilizador y un neutralizante en las pequeñas cantidades usuales.

## ES 2 543 796 T3

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

5

Extrusión: temperatura de extrusión 235°C  
Cilindro de estiraje: temperatura 125°C,  
Velocidad de estiraje: 4 m/min  
Estiraje longitudinal: cilindro de estiraje T = 90°C  
10 Estiraje longitudinal en el factor 3,0  
Estiraje transversal: paneles de calentamiento T = 125°C  
Paneles de estiraje T = 125°C  
Estiraje transversal en el factor 5,0  
15 Fijación: T = 125°C

La lámina porosa así fabricada tenía aproximadamente 25 µm de espesor y presentaba una densidad de 0,38 g/cm<sup>3</sup> y tenía un aspecto blanco opaco uniforme.

### Ejemplo 2

20

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1 se redujo la proporción de homopolímero de propileno al 55% en peso y se incrementó la proporción de HDPE al 25% en peso. El resto de la composición, así como las condiciones del procedimiento, no se modificaron. La lámina porosa así fabricada tenía unos 24 µm de espesor, presentaba una densidad de 0,42 g/cm<sup>3</sup> y mostraba un aspecto blanco opaco.

25

### Ejemplo 3

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1 se utilizó, en lugar del HDPE, un 20% de un MDPE con una densidad de 0,954 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183) y un MFI de 0,4 g/10 min a 190°C y 2,16 kg de carga (ISO 1133/D) y/o 27 g/10 min a 190°C y 21,6 kg de carga (ISO 1333/G) y punto de fusión de 130 °C (DSC: pico para 10°C/min de velocidad de calentamiento), comenzando la zona de fusión a 125°C. La temperatura de estiraje transversal se redujo a 120 °C. El resto de la composición y las restantes condiciones de procedimiento no se modificaron. La lámina porosa así fabricada tenía un espesor de unos 24 µm, presentaba una densidad de 0,42 g/cm<sup>3</sup> y mostraba un aspecto blanco opaco.

30

35

### Ejemplo 4

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1 se utilizó adicionalmente, en lugar del homopolímero de propileno de elevada isotacticidad, un polipropileno normal con una isotacticidad <sup>13</sup>C-NMR del 94% y una proporción soluble en n-heptano del 2,5% en peso (referida al 100% de PP) y un punto de fusión de 161 °C y un índice de fluidez de 2,5 g/10 min a 230 °C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735). La lámina porosa así fabricada tenía un espesor de unos 25 µm y presentaba una densidad de 0,38 g/cm<sup>3</sup> y mostraba un aspecto blanco opaco.

40

45

### Ejemplo comparativo 1

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, no contenía la lámina polietileno alguno. La proporción de homopolímero de propileno se incrementó correspondientemente en un 20%. La lámina porosa así fabricada tenía un espesor de unos 25 µm y presentaba una densidad de 0,38 g/cm<sup>3</sup> y mostraba un aspecto blanco opaco.

50

### Ejemplo comparativo 2

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 1. La composición de la lámina no se modificó. A diferencia del ejemplo 1 se realizó un estiraje transversal a una temperatura de 135 °C. La lámina porosa así fabricada tenía unos 25 µm de espesor y presentaba una densidad de 0,38 g/cm<sup>3</sup> y mostraba un aspecto blanco opaco.

55

60

Los índices de Gurley antes y después del tratamiento térmico y los módulos E de las láminas según los ejemplos y los ejemplos comparativos se compendian en la siguiente tabla.

## ES 2 543 796 T3

Tabla

Ejemplo	Índice de Gurley [s]	Índice de Gurley tras el tratamiento térmico (5 min@ 130°C) [s]	Módulo E en MD/TD [N/mm <sup>2</sup> ]
Ejemplo 1	460	9.000	820/1800
Ejemplo 2	620	15.000	700/1400
Ejemplo 3	860	12.000	800/1700
Ejemplo 4	400	6.700	800/1400
Ejemplo comparativo 1	400	600	820/1800
Ejemplo comparativo 2	5500	18.000	920/1700

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Lámina microporosa monocapa orientada biaxialmente con función de desconexión, cuya microporosidad se genera transformando polipropileno  $\beta$ - cristalino al estirar la lámina, que contiene homopolímero de propileno y copolímero en bloque de propileno y agentes nucleantes  $\beta$  y polietileno, presentando la lámina un índice de Gurley de 50 a 5000 s,
- 10 **caracterizada porque** la lámina presenta un módulo E en dirección longitudinal de 300-1800 N/mm<sup>2</sup> y en dirección transversal de 400-3000 N/mm<sup>2</sup> y presentando la lámina, una vez que se ha sometido la misma durante 5 minutos a una temperatura de 130°C, un índice de Gurley de al menos 5000 s, siendo el índice de Gurley tras este tratamiento térmico superior en al menos 1000 s al valor previo.
- 15 2. Lámina según la reivindicación 1,  
**caracterizada porque** el polietileno presenta un punto de fusión de 115-140 °C.
3. Lámina según la reivindicación 1 ó 2,  
**caracterizada porque** la zona de fusión del polietileno presenta una anchura de como máximo 10 K.
- 20 4. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 3,  
**caracterizada porque** el polietileno es un HDPE o un MDPE.
5. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 4,  
**caracterizada porque** la lámina contiene de 15 a 45% en peso de polietileno referido al peso de la lámina.
- 25 6. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 5,  
**caracterizada porque** la lámina contiene de 45 a 75% en peso de homopolímero de propileno, 10 a 45% en peso de copolímero en bloque de propileno y 50 a 10.000 ppm de agente nucleante  $\beta$ .
- 30 7. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 6,  
**caracterizada porque** el homopolímero de propileno es un polipropileno de alta isotacticidad con una isotacticidad de cadena (<sup>13</sup>C-NMR) del 95 al 98%.
- 35 8. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 6,  
**caracterizada porque** el homopolímero de propileno es un polipropileno isotáctico con una isotacticidad de cadena (<sup>13</sup>C-NMR) de 90 a < 96%.
- 40 9. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 8,  
**caracterizada porque** el agente nucleante es una sal de calcio del ácido pimelínico o del ácido subérico o una carboxamida.
- 45 10. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 9,  
**caracterizada porque** la densidad de la lámina se encuentra en una gama de 0,1 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>.
- 50 11. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 10,  
**caracterizada porque** la lámina presenta un índice de Gurley de 50 a 5000 s y tras haber sido sometida durante cinco minutos a una temperatura de 130 °C, presenta un índice de Gurley de al menos 8000 s.
- 55 12. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 11,  
**caracterizada porque** la lámina presenta un espesor de 15 a 100  $\mu$ m.
13. Procedimiento para fabricar una lámina según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12,  
**caracterizado porque** la lámina está fabricada según el procedimiento de lámina plana y la temperatura del rodillo de estiraje se encuentra en una gama de 60 a 130 °C.
- 60 14. Procedimiento según la reivindicación 13,  
**caracterizado porque** la lámina preliminar sin estirar presenta un contenido en cristalitas  $\beta$  del 30 al 85%.
- 65 15. Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14,  
**caracterizado porque** la lámina se estira en dirección transversal a una temperatura superior al punto de fusión del polietileno en como máximo 2 °C.
16. Utilización de una lámina según una de las reivindicaciones 1 a 12 como separador en baterías o acumuladores.