

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 222**

51 Int. Cl.:

B29C 47/00 (2006.01)
B32B 5/32 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
B29C 55/00 (2006.01)
H01G 11/52 (2013.01)
B29C 55/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2010** **E 14001500 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016** **EP 2842990**

54 Título: **Lámina microporosa para condensadores de doble capa**

30 Prioridad:

22.12.2009 DE 102009060446

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

04.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KLEIN, DOMINIC;
BUSCH, DETLEF y
SCHMITZ, BERTRAM

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 585 222 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 PARA CONDENSADORES DE DOBLE CAPA**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a una lámina microporosa y a su utilización como separador en condensadores de doble capa, así como a un procedimiento para fabricar la lámina.

10 Los condensadores de doble capa (DSK) electroquímicos alcanzan una importancia creciente como fuente de energía complementaria, que cierra el hueco existente las baterías y los condensadores tradicionales, ya que los mismos pueden proporcionar rápidamente, pero sólo por breve tiempo, una elevada potencia eléctrica. Una tal potencia se necesita por ejemplo en suministros de electricidad ininterrumpidos o en vehículos híbridos de reciente desarrollo. En puntas de potencia, por ejemplo en aceleraciones o al arrancar, puede proporcionar el condensador de doble capa esta potencia adicional muy rápidamente y con ello apoyar una fuente de energía existente o complementar un generador existente o bien cubrir un fallo de corriente de breve duración, hasta que pueda arrancar con retardo un grupo de emergencia.

20 La estructura y fabricación de los DSK son comparables a las de las baterías de iones de litio. La acumulación de energía en condensadores de doble capa se basa en el fenómeno de la doble capa electroquímica, la llamada capa de Helmholtz, que se configura en los electrodos en un líquido conductor al aplicar una tensión. Un condensador de doble capa electroquímico está compuesto esencialmente por dos electrodos, que se sumergen en una solución de electrolito y que están separados mediante el separador. Los electrodos están constituidos por carbono o bien se recubre otro material de electrodo con una gran superficie, por ejemplo una lámina metálica, que se recubre con una modificación de carbono. Entre ambos electrodos está dispuesto un separador, que sirve para el aislamiento eléctrico de ambas capas de electrodo. Este separador debe estar configurado poroso y alojar el electrolito. A la vez debe ser el mismo permeable para el electrolito, en particular para los iones que se forman mediante disociación de la sal conductora disuelta en el electrolito. Por lo tanto como separadores se eligen materiales porosos, por ejemplo de papel. No obstante son posibles también separadores de otros materiales, por ejemplo láminas de plástico, fieltros o tejidos de fibras de plástico o de vidrio.

30 Una celda de condensador sencilla está compuesta entonces por al menos dos electrodos y una capa separadora intercalada entre ellos. Usualmente se apilan varias capas de electrodos y capas separadoras alternadamente una sobre otra, para aumentar la capacidad, por ejemplo como apilamiento planar o más sencillamente y ahorrando más espacio, como arrollamiento. Tras fabricar un apilamiento o arrollamiento de electrodos y capas separadoras, se aloja el mismo en una carcasa y a continuación se impregna con un electrolito a través de una abertura de impregnación. En la impregnación debe llenar el electrolito todos los huecos y poros del separador y del recubrimiento poroso de los electrodos y expulsar del arrollamiento o apilamiento el gas allí contenido. Es importante una impregnación completa, ya que cuando el intercambio entre gas y electrolito es incompleto, puede tener lugar un posterior desprendimiento de gas, que al estar cerrada la carcasa del condensador hace que en un caso extremo explote la carcasa del condensador, destruyéndose así el condensador. Además, cuando el arrollamiento no está impregnado por completo con electrolito, la capacidad es menor y la ESR (resistencia serie equivalente) mayor.

45 El tamaño del intersticio entre ambos electrodos viene determinado por el grosor del separador y dado el caso por juntas eventualmente existentes. Para que la combinación electrolito/separador contribuya lo menos posible a la resistencia interna, debe ser el separador delgado y muy poroso. Además debe mostrar el mismo una estabilidad suficiente en el electrolito existente. Se proponen diversos materiales como separadores, por ejemplo velos de fibra de vidrio o papeles, ya que los mismos cumplen bien las exigencias relativas a la alta porosidad. Una alta porosidad contribuye aproximadamente elevada al cuadrado a la resistencia eléctrica. Así en determinadas circunstancias puede ser más efectivo un aumento de la porosidad que una reducción del grosor del separador. No obstante, esta optimización mediante altas porosidades y pequeños grosores tiene el límite de la estabilidad mecánica de los separadores, ya que en particular en superficies de electrodo rugosas, granuladas o fibrosas el separador puede perforarse fácilmente.

50 En el documento EP 1 950 821 A1 se describe una película porosa, orientada biaxialmente, cuya porosidad se genera transformando polipropileno β -cristalino al estirar la lámina, como separador para una celda de iones de litio o un condensador de doble capa. El documento WO 2009/132801 A1 describe una batería que contiene como separador una lámina porosa multicapa orientada biaxialmente.

60 Por el estado de la técnica se conocen básicamente láminas porosas, constituidas a partir de poliolefinas, como por ejemplo polipropileno o polietileno. Estos materiales se utilizan principalmente como membranas o separadores en baterías o acumuladores. Se conocen diversos procedimientos según los cuales pueden fabricarse láminas de poliolefinas con elevadas porosidades: procedimiento de relleno, estiraje en frío, procedimiento de extracción y procedimiento de cristalita β . Estos procedimientos se diferencian básicamente por los diversos mecanismos mediante los que se generan los poros.

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 deteriora la resistencia mecánica de estas láminas porosas pese al estiraje debido a las elevadas cantidades de material de relleno. 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.

Un procedimiento más antiguo, pero con éxito en la práctica, se basa en un 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 puntos defectuosos en forma de microfisuras muy pequeñas. Esta lámina sometida a estiraje previo con puntos defectuosos se estira a continuación a temperaturas más altas en factores elevados de nuevo en la misma dirección, aumentando el tamaño de los puntos defectuosos para formar poros, que configuran una estructura reticular. 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 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 β al polipropileno. Debido al agente nucleante β forma el polipropileno al enfriarse la masa fundida la llamada cristalita β en elevadas concentraciones. En el subsiguiente estiraje longitudinal se transforma la fase β en la modificación alfa del polipropileno. Puesto que estas distintas formas de cristal se diferencian en la densidad, aparecen también aquí al principio muchos puntos defectuosos microscópicos, 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 una rentabilidad muy buena. Estas láminas se denominarán a continuación también láminas porosas β . No obstante, la mayoría de láminas porosas fabricadas según este procedimiento no son en cuanto a la permeabilidad y a las características mecánicas suficientemente buenas para responder a las elevadas exigencias cuando se utilizan como separador en condensadores de doble capa.

En el marco de las investigaciones relativas a la presente invención se encontró que también la estabilidad dimensional del separador tiene una influencia sobre la calidad del DSK. En particular en ejecuciones en las que el conjunto de aluminio (como conductor eléctrico), electrodo y separador se elabora para formar un arrollamiento, se presentan problemas con separadores, que presentan una contracción demasiado alta, en particular una contracción longitudinal demasiado alta. Tras la fabricación del arrollamiento, se sueldan en sus caras frontales hilos de contacto a los electrodos o bien el conductor de aluminio, que constituyen el contacto eléctrico con el usuario. Entonces el sometimiento a ciertas temperaturas puede dar lugar a la contracción del separador. Como consecuencia de las tensiones que se presentan entonces en el arrollamiento puede suceder que se rasgue el separador o que se perforen irregularidades de los electrodos mediante el separador. Ambos sucesos originan un cortocircuito, dejando así inservible el condensador de doble capa.

Además, debido a la elevada contracción del separador durante la fabricación del DSK, pueden presentarse problemas, ya que el arrollamiento o el apilamiento se secan antes del llenado con el electrolito. Un secado intenso es necesario antes del llenado, ya que los electrodos utilizados están compuestos la mayoría de las veces por carbón activo o bien presentan un recubrimiento del carbón activo, que absorbe grandes cantidades de humedad. Esta humedad debe eliminarse por completo antes del llenado con electrolito. Este secado se realiza a elevadas temperaturas, en las que el separador ha de permanecer con dimensiones estables.

Las láminas de polipropileno microporosas fabricadas con ayuda de agentes nucleantes β , presentan por lo general elevados índices de contracción y por lo tanto son en general inadecuadas para utilizarlas en un DSK. Las condiciones especiales del proceso que han de cumplirse para generar los poros originan a la vez una elevada orientación de la matriz polímera, lo que implica una elevada contracción. Este problema se presenta aumentado en láminas con elevadas porosidades, ya que la porosidad puede mejorarse mediante estiraje a temperaturas especialmente bajas y/o utilizando factores de estiraje lo más altos posible. Pero estas condiciones originan precisamente un aumento adicional de la contracción, con lo que pese a la mejora de la porosidad estas láminas quedan en definitiva inservibles para utilizarlas como separador en un DSK.

El objetivo de la presente invención consistía por lo tanto en proporcionar una lámina porosa o bien un separador para condensadores de doble capa y mejorar las características de utilización del condensador de doble capa.

5 Sorprendentemente es posible proporcionar una lámina microporosa de polipropileno que tiene tanto una porosidad muy alta como una elevada permeabilidad y una baja contracción y con ello un perfil de características tal como el que se necesita para un separador en un DSK.

10 El objetivo básico de la invención se logra así mediante una lámina microporosa mono- o multicapa orientada biaxialmente, cuya microporosidad se genera transformando polipropileno β -cristalino al estirar la lámina, que incluye al menos una capa porosa, que contiene homopolímero de propileno y/o copolímero en bloque de propileno y agentes nucleantes β , presentando la lámina porosa un índice de Gurley de < 400 s y en dirección longitudinal a $100^\circ\text{C}/1$ hora una contracción de $< 5\%$ y una contracción transversal a $100^\circ\text{C}/1$ hora de $< 10\%$.

15 Sorprendentemente es posible proporcionar una lámina porosa β con porosidades muy altas y elevada permeabilidad de < 400 s, que se caracteriza a la vez por coeficientes de contracción sobresalientemente bajos, siendo por ello especialmente adecuada para su utilización como separador en DSK. El índice de Gurley de la lámina correspondiente a la invención se encuentra en general en una gama de < 400 s, preferiblemente de 50 a 300 s, en particular de 100 a 250 s.

20 Se encontró sorprendentemente en el marco de la presente invención que es posible reducir de nuevo mediante medidas especiales la elevada orientación de la matriz polimérica que se introduce en la lámina cuando se generan los poros y la contracción que ello implica, sin perjudicar a la vez las elevadas porosidades que se desean. Además se caracteriza la lámina adicionalmente por deseadas resistencias mecánicas elevadas. Así el módulo E de la lámina correspondiente a la invención es en dirección longitudinal en general de 300 a 1800 N/mm^2 , preferiblemente de 400 a 1500 N/mm^2 , en particular de 600 a 1200 N/mm^2 y en dirección transversal de 500 a 3000 N/mm^2 , preferiblemente de 800 a 2500 N/mm^2 , en particular de 1000 a 2200 N/mm^2 .

25 La lámina correspondiente a la invención incluye al menos una capa porosa, constituida por homopolímero de propileno y/o copolímero en bloque de propileno y contiene agente nucleante β . Dado el caso pueden estar incluidas adicionalmente otras poliolefinas en pequeñas cantidades, siempre que no influyan negativamente sobre la porosidad, contracción, permeabilidad y otras características esenciales. Además contiene la lámina microporosa dado el caso adicionalmente aditivos usuales, por ejemplo estabilizadores, neutralizantes en cantidades efectivas en cada caso.

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 $10 \text{ g}/10 \text{ min}$, preferiblemente de 2 a $8 \text{ g}/10 \text{ min}$ 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}C -NMR; método de las triadas). Estas materias primas se conocen por 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 poliméricas, elevada cristalinidad y un alto punto de fusión (en comparación con polímeros de propileno con una isotacticidad ^{13}C -NMR de 90 a $< 96\%$, que pueden utilizarse igualmente).

35 Los copolímeros en bloque de propileno tienen un punto de fusión de más de 140 hasta 170°C , preferiblemente de 145 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 $20 \text{ g}/10 \text{ min}$, preferiblemente de 1 a $10 \text{ g}/10 \text{ min}$.

40 Dado el caso puede contener la capa porosa adicionalmente otras poliolefinas, siempre que las mismas no influyan negativamente sobre las características, en particular la porosidad y la resistencia mecánica y la permeabilidad. 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_4 - C_8 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% en peso o menos, o polietilenos, como por ejemplo LDPE, VLDPE y LLDPE.

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

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

Para los fines de la presente invención se utilizan preferentemente agentes nucleantes β de alta actividad, que al enfriar una masa fundida de homopolímero de propileno (proporción de PP 100 %) generan una componente β del 40-95%, preferiblemente del 50-85% (DSC). La proporción β se determina a partir del DSC de la masa fundida de homopolímero de propileno enfriada. Se prefiere por ejemplo un sistema de nucleación β 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 β adecuados.

Adicionalmente a los agentes nucleantes β , es importante mantener una determinada gama de temperaturas y tiempos de permanencia a estas temperaturas al enfriar la película de fusión no estirada para alcanzar una elevada proporción de polipropileno β -cristalino. El enfriamiento de la película de fusión se realiza preferiblemente a una temperatura de 60 a 140°C, en particular de 80 a 130°C, por ejemplo de 85 a 120 °C. Un enfriamiento lento favorece igualmente el crecimiento de la β -cristalita, por lo que la velocidad de extracción, es decir, la velocidad con la que corre la película de fusión sobre el primer cilindro enfriador debe ser lenta, para que los tiempos 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.

La capa porosa contiene en general de un 45 a < 100% en peso, preferiblemente de un 50 a 95% en peso de homopolímeros de propileno y/o copolímeros en bloque de propileno y de 0,001 a 5% en peso, preferiblemente entre 50-10.000 ppm de al menos un agente nucleante β , referido al peso de la capa porosa. En el caso de que la capa contenga otras poliolefinas, se reduce correspondientemente la proporción del homopolímero de propileno o del copolímero en bloque. En general la cantidad de polímeros adicionales en la capa es 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 están incluidos adicionalmente. De la misma manera es válido reducir la citada proporción de homopolímero de propileno o de copolímero en bloque de propileno 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.

En una forma de ejecución preferente está constituida la capa porosa por una mezcla de homopolímero de propileno y copolímero en bloque de propileno. La capa porosa contiene en estas formas de ejecución en general de 50 a 85 % en peso, preferiblemente de 60 a 75% en peso de homopolímeros de propileno y de 15 a 50% en peso de copolímeros en bloque de propileno, preferiblemente de 25 a 40% en peso y 0,001 a 5% en peso, preferiblemente de 50 a 10.000 ppm de al menos un agente nucleante β , referido al peso de la capa, así como dado el caso los aditivos ya citados, como estabilizadores y neutralizantes. También aquí es válido que pueden estar incluidas otras poliolefinas en una cantidad de 0 a < 10% en peso, preferiblemente de 0 a 5% en peso, en particular de 0,5 a 2% en peso y la proporción del homopolímero de propileno o del copolímero en bloque se reduce entonces correspondientemente.

Unas 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 agente nucleante β en la capa porosa.

La lámina de membrana microporosa puede ser monocapa o multicapa. El espesor de la lámina de membrana se encuentra en general en una gama de 10 a 100 μm , preferiblemente de 15 a 60 μm , por ejemplo de 15 a 40 μm . La lámina microporosa puede dotarse de un tratamiento de corona, a la llama o de plasma, para mejorar el llenado con electrolito.

En una forma de ejecución multicapa incluye la lámina otras capas porosas, constituidas como se ha descrito antes, no teniendo que ser la composición de las diversas capas porosas necesariamente idéntica.

La densidad de la lámina microporosa se encuentra en general en una gama de 0,1 a 0,6 g/cm³, preferiblemente de 0,2 a 0,5 g/cm³. Para utilizar la lámina como separador en condensadores de doble capa debe presentar la lámina un índice de Gurley de < 400 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 tiene en dirección longitudinal a 100° y 1 hora una contracción longitudinal de < 5%, preferiblemente de 0,5 a 4%, en particular de 1 a 3% y en dirección transversal una contracción a 100 °C y 1 hora de < 10%, preferiblemente de 0,5 a 6%, en particular de 1 a 4%. Las láminas deben tener una resistencia a la rotura de > 10 N/mm², preferentemente de > 30 N/mm² en las direcciones transversal y longitudinal.

10

La presente invención se refiere además a un procedimiento para fabricar la lámina porosa. Según este procedimiento se fabrica la lámina porosa preferiblemente según el procedimiento de coextrusión de lámina plana, de por sí conocido. En el marco de este procedimiento se procede tal que la mezcla de homopolímero de propileno y/o copolímero en bloque de propileno y agente nucleante β de la correspondiente capa se mezcla, se funde en un extrusor y se extrusiona o coextrusiona dado el caso en conjunto y a la vez a través de una boquilla plana sobre un cilindro de estiraje, sobre el que se solidifica la película de fusión mono- o multicapa formando la β-cristalita y se enfría. Las temperaturas de enfriamiento y los tiempos de enfriamiento se eligen tal que resulta una proporción lo más alta posible de polipropileno β-cristalino en la lámina preliminar. En general esta temperatura del cilindro de estiraje o de los cilindros de estiraje es de 60 a 135 °C, preferiblemente de 80 a 130 °C. El tiempo de permanencia a esta temperatura puede variar y debe ser de al menos 20 a 300 s, preferiblemente de 30 a 100 s. La lámina preliminar así obtenida contiene en general una proporción de cristalitas β de 40–95%, preferiblemente de 50–85%.

15

20

25

Esta lámina preliminar con una elevada proporción en polipropileno β-cristalino se estira a continuación biaxialmente tal que al estirla se realiza una transformación de la β-cristalita en polipropileno α-cristalino y se constituye una estructura reticular porosa. 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).

30

35

Para el estiraje en dirección longitudinal se conduce la lámina preliminar enfriada primeramente a través de uno o varios cilindros de calentamiento, que calientan la lámina hasta la temperatura adecuada. En general esta temperatura es inferior a 140°C, preferiblemente de 70 a 120°C. El estiraje longitudinal se realiza entonces en general con ayuda de dos cilindros que marchan a distinta velocidad, en función de la relación de estiraje pretendida. La relación de estiraje longitudinal se encuentra entonces en una gama de 2:1 a 5:1, preferiblemente de 3:1 a 4,5:1. Tras este estiraje se enfría la lámina primeramente de nuevo a través de cilindros correspondientemente templados. En una forma de ejecución del procedimiento correspondiente a la invención es especialmente ventajoso enfriar la lámina sólo ligeramente tras el estiraje longitudinal, manteniendo estos cilindros de enfriamiento a una temperatura superior a 80 °C, preferiblemente a una temperatura de 85-130 °C, en particular a 90-120 °C. De estas gamas indicadas se elige preferiblemente una temperatura que se encuentra de 5-20 °C, preferiblemente de 10-15 °C por debajo de la temperatura de estiraje longitudinal. Entonces debe quedarse la lámina estirada longitudinalmente un tiempo de permanencia suficientemente largo a estas altas temperaturas, por ejemplo de 30 a 60 s, preferiblemente de 35 a 55 s. A continuación se realiza en los llamados paneles de calentamiento de nuevo un calentamiento hasta la temperatura de estiraje transversal, que en general se encuentra en una temperatura de 120°C–145°C. A continuación se realiza el estiraje transversal con ayuda del correspondiente marco tensor biaxial, encontrándose la relación de estiraje transversal en una gama de 2:1 a 9:1, preferiblemente de 3:1 a 8:1.

40

45

50

Dado el caso, tras el estiraje biaxial se trata una superficie de la lámina según uno de los métodos conocidos de corona, plasma o a la llama. A continuación se realiza en otra variante correspondiente a la invención del procedimiento de fabricación una termofijación (tratamiento térmico), manteniéndose la lámina durante unos 5 a 500 s, preferiblemente de 10 a 300 s, a una temperatura de 120 a 150°C, preferiblemente de 130 a 145 °C, por ejemplo mediante cilindros o una caja de calentamiento de aire. Finalmente se enrolla la lámina de la forma usual con un equipo para bobinar.

55

60

Dado el caso se mueve la lámina inmediatamente antes de la termofijación o durante la misma de forma convergente, siendo la convergencia preferiblemente de 5-25%, en particular de 8 a 20%. Bajo convergencia se entiende una ligera marcha convergente del marco de estiraje transversal, tal que la máxima anchura del marco que resulta al final del proceso de estiraje transversal es mayor que la anchura al final de la termofijación. Evidentemente esto vale correspondientemente en cuanto a la anchura de la banda de la lámina. El grado de marcha convergente del marco de estiraje transversal se indica como convergencia, que se calcula a partir de la anchura máxima del marco de estiraje transversal B_{\max} y la anchura final de la lámina B_{Folie} según la siguiente fórmula:

65

$$\text{convergencia [\%]} = 100 \times (B_{\max} - B_{\text{Folie}}) / B_{\max}$$

Las condiciones del proceso correspondientes al procedimiento de la invención para fabricar las láminas porosas se diferencian de las condiciones de proceso que se dan usualmente en la fabricación de una

lámina orientada biaxialmente. Para lograr una elevada porosidad son críticas tanto las condiciones de enfriamiento al solidificarse para formar la lámina preliminar como también las temperaturas y los factores durante el estiraje. Primeramente debe lograrse, mediante un enfriamiento correspondientemente lento y moderado, es decir, a temperaturas relativamente altas, una elevada proporción de cristalitas β en la lámina preliminar. En el subsiguiente estiraje longitudinal se transforman los cristales β en la modificación alfa, con lo que resultan puntos de irregularidad en forma de microgrietas. Para que resulten estos puntos de irregularidad en cantidad suficiente y en la forma adecuada, debe realizarse el estiraje longitudinal a temperaturas relativamente bajas. Esto vale correspondientemente en cuanto a la temperatura durante el estiraje transversal, mediante el que se rasgan los puntos de irregularidad para formar poros, con lo que resulta la estructura reticular característica de estas láminas porosas.

Estas temperaturas del estiraje longitudinal y transversal, inferiores a las de los procesos boPP tradicionales, implican elevadas fuerzas de estiramiento, que por un lado aumentan el peligro de rotura y por otro lado aportan una alta orientación a la matriz polímera. El proceso resulta por ello tanto más crítico cuanto mayor deba ser la porosidad de la lámina. A la vez, una alta orientación de la matriz polímera origina una elevada contracción de la lámina.

Por esta razón en una lámina porosa β implica una elevada porosidad forzosamente altos valores de contracción. Cuanto mayor sea la porosidad deseada, tanto más reducidas deben ser las temperaturas durante el estiraje y tanto más altos deben ser los factores de estiraje. Ambos factores provocan forzosamente un aumento adicional de la contracción.

En el marco de la presente invención se encontró que es posible no obstante fabricar una lámina con elevada porosidad y baja contracción, si se toman una o varias de las medidas antes descritas, preferiblemente cuando la lámina, tras su estiraje biaxial, se somete a una termofijación a elevadas temperaturas. Sorprendentemente un tal tratamiento térmico sólo perjudica la porosidad de manera insignificante, por lo que la lámina tratada térmicamente sigue presentando incluso después de esta medida la deseada alta porosidad. Sorprendentemente es posible reducir la contracción mediante una temperatura suficientemente alta durante este tratamiento térmico tal que la misma sea hasta un 80% inferior a la de antes de este tratamiento térmico o bien la de un tratamiento térmico a inferior temperatura. Se encontró que la contracción puede reducirse aún más cuanto más tiempo se mantenga la lámina a la correspondiente temperatura. Así es también alternativa o complementariamente posible aumentar mediante paneles de fijación correspondientemente largos el tiempo de permanencia a la correspondiente temperatura y reducir de esta manera la contracción de la lámina. Además, una conducción convergente de la lámina en la zona de la termofijación apoya adicionalmente la reducción de la contracción.

Se encontró además otra medida alternativa o adicional dentro del procedimiento que provoca una reducción similar de la alta contracción y/o que contribuye adicionalmente a una reducción de la contracción, sin perjudicar la alta porosidad. Por ejemplo se obtienen también láminas con reducida contracción y elevada porosidad cuando el cilindro de enfriamiento presenta tras el estiraje longitudinal una elevada temperatura por ejemplo superior a 80 °C y se mantiene la lámina durante suficiente tiempo a esta temperatura.

Dado el caso pueden también combinarse entre sí las medidas antes descritas de forma adecuada. El procedimiento correspondiente a la invención posibilita así la fabricación de una nueva lámina porosa que presenta valores de contracción que hasta ahora no pudieron mostrarse junto con las elevadas porosidades inferiores a 400 s. Con ello puede proporcionarse una lámina adecuada para la aplicación en DSK, debido a las elevadas permeabilidades y que a la vez cumple las exigencias en cuanto a bajos índices de contracción. La lámina porosa muestra ventajas esenciales frente a separadores de papel o velos. Además de las altas porosidades y de los bajos valores de contracción, se caracteriza la lámina microporosa por una resistencia mecánica claramente mejor.

Cuando se utiliza la lámina correspondiente a la invención como separador en un DSK, puede secarse por completo el carbón activo o el recubrimiento de carbón activo de los electrodos antes del llenado con el electrolito bajo las condiciones usuales. La lámina correspondiente a la invención permanece estable en cuanto a dimensiones en estas condiciones y no da lugar, debido a contracciones no deseadas, a los defectos descritos como consecuencia de las cargas térmicas durante el proceso de fabricación del DSK. No se observa fallo alguno tras la soldadura de los hilos de contacto en el arrollamiento relleno, lo cual se atribuye igualmente a la excelente estabilidad dimensional de la lámina.

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

Índice de fluidez

El índice de fluidez de los polímeros de propileno se midió según DIN 53 735 a 2,16 kg de carga y 230°C.

Punto de fusión

El punto de fusión es en el sentido de la presente invención el máximo de la curva DSC. Para determinar el punto de fusión se toma una curva DSC con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 10 K/1 min en la gama de 20 a 200 °C. Para determinar el punto de fusión se evalúa tal como es usual la segunda curva de calentamiento una vez que se ha enfriado con 10K/1 min en la gama de 200 a 20 °C.

5

Contenido en β de la lámina preliminar

La determinación del contenido en β de la lámina preliminar tiene lugar 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 β (H_{β}) y la suma de las entalpías de fusión de las fases β- y α-cristalina ($H_{\beta}+H_{\alpha}$).

10

15

$$K_{\beta,DSC} [\%] = 100 \times H_{\beta} / (H_{\beta} + H_{\alpha})$$

Densidad

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

20

Porosidad

Como porosidad se calcula la reducción de la densidad ($\rho_{Sep} - \rho_{pp}$) de la lámina separadora respecto a la densidad del polipropileno puro ρ_{pp} como sigue:

25

$$\text{Porosidad} [\%] = 100 \times (\rho_{Sep} - \rho_{pp}) / \rho_{pp}$$

Permeabilidad (índice de Gurley)

30

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 cm³ de aire para permear la superficie de etiqueta de 1 pulgada² (6,452 cm²). La diferencia de presiones a través de la lámina corresponde entonces a la presión de una columna de agua de 12,4 cm de altura. El tiempo necesario corresponde entonces al índice de Gurley.

35

Contracción:

40

Los valores de la contracción longitudinal y transversal se refieren a la correspondiente extensión de la lámina (longitudinalmente L_0 y transversalmente Q_0) antes del proceso de contracción. La dirección longitudinal es la dirección de la máquina y como dirección transversal se define correspondientemente la dirección transversal a la marcha de la máquina. La probeta de 10*10 cm² se contrae en el horno de circulación forzada, a la correspondiente temperatura (100 °C) durante 60 min. A continuación se determinan de nuevo las extensiones que quedan en la probeta longitudinal y transversalmente (L_1 y Q_1). Como contracción en % se indica entonces la diferencia de extensiones determinadas en relación con la longitud original L_0 y Q_0 multiplicada por cien.

45

$$\text{contracción longitudinal } L_s [\%] = \frac{L_0 - L_1}{L_0} * 100 [\%]$$

$$\text{contracción transversal } Q_s [\%] = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} * 100 [\%]$$

50

Este método de determinación para la contracción longitudinal y transversal corresponde a DIN 40634.

La invención se describirá ahora mediante los siguientes ejemplos.

55

Ejemplo 1

60

Según el procedimiento de extrusión se extrusionó a partir de una boquilla de ranura ancha a una temperatura de extrusión de 240 a 250°C en cada caso una lámina preliminar de una sola capa. Esta lámina preliminar se estiró primeramente sobre un cilindro enfriador y se enfrió. A continuación se calentó la lámina preliminar hasta la temperatura de estiraje longitudinal y se estiró longitudinalmente sobre cilindros que marchaban a distinta velocidad. A continuación se transportó la lámina sobre cilindros enfriadores y se enfrió. Seguidamente se conduce la lámina por los paneles de calentamiento del marco de estiraje transversal, se calienta hasta la temperatura de estiraje transversal y se orienta en dirección transversal. Tras esta orientación transversal se realiza la termofijación, en la que la lámina se traslada convergiendo. La lámina tenía la siguiente composición:

ES 2 585 222 T3

5 Se utilizó aproximadamente un 80% en peso de homopolimerizado de propileno (PP) muy isotáctico con una isotacticidad ^{13}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 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 β .

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

Se eligieron en detalle las siguientes condiciones y temperaturas para la fabricación de la lámina:

15	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
20	Estiraje longitudinal en el	factor 3,0
	Temperatura del cilindro de estiraje	
	tras el estiraje longitudinal	90 °C
	Tiempo de permanencia sobre	
	el cilindro enfriador:	40 s
25	Estiraje transversal:	paneles de calentamiento T = 125°C
	Paneles de estiraje	T = 125°C
	Estiraje transversal en el	factor 5,0
	Fijación:	T = 140°C
	Convergencia	15%
30	Tiempo de permanencia	
	en el panel de fijación:	20 s

La lámina porosa así fabricada tenía aproximadamente 25 μm de espesor. La lámina presentaba una densidad de 0,34 g/cm³ y mostraba un aspecto blanco opaco uniforme.

35 Ejemplo 2

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1 se redujo en la termofijación la convergencia de 15% a 10%. Por lo demás, no se modificó la composición de la lámina y se mantuvieron las demás condiciones del proceso.

40

Ejemplo 3

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 2. A diferencia del ejemplo 2 se aumentó la temperatura del cilindro enfriador tras el estiraje longitudinal de 90 °C a 110 °C. Por lo demás, no se modificó la composición de la lámina y se mantuvieron las demás condiciones del proceso.

45

Ejemplo 4

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 2. A diferencia del ejemplo 2 se aumentó la temperatura en la fijación de 140 °C a 145 °C. Por lo demás, no se modificó la composición de la lámina y se mantuvieron las demás condiciones del proceso.

50

Ejemplo 5

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 2. A diferencia del ejemplo 2 se alargó el tiempo de fijación calentando otro segmento del panel de fijación de 20s a 40s. Por lo demás, no se modificó la composición de la lámina y se mantuvieron las demás condiciones del proceso.

55

Ejemplo 6

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 2. A diferencia del ejemplo 2 se fabricó una lámina con un espesor de 40 μm . Por lo demás, no se modificó la composición de la lámina y se mantuvieron las demás condiciones del proceso.

60

65 Ejemplo comparativo 1

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 2. A diferencia del ejemplo 2 se redujo la temperatura en la fijación de 140 °C a 110 °C. Por lo demás, no se modificó la composición de la lámina y se mantuvieron las demás condiciones del proceso.

Ejemplo comparativo 2

- 5 Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 2. A diferencia del ejemplo 2 se redujo la temperatura en la fijación de 140 °C a 90 °C. Por lo demás, no se modificó la composición de la lámina y se mantuvieron las demás condiciones del proceso.

Ejemplo comparativo 3

- 10 Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 2. A diferencia del ejemplo 2 se aumentó la temperatura del estiraje longitudinal de 90 °C a 120 °C. Por lo demás, no se modificó la composición de la lámina y se mantuvieron las demás condiciones del proceso.

Ejemplo comparativo 4

- 15 Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo 2. A diferencia del ejemplo 2 se aumentó la temperatura en el estiraje transversal de 125 °C a 155 °C. Por lo demás, no se modificó la composición de la lámina y se mantuvieron las demás condiciones del proceso.
- 20 Las características de las láminas según los ejemplos y los ejemplos comparativos se compendian en la siguiente tabla. Se observa que sólo las láminas fabricadas según el procedimiento correspondiente a la invención presentan la combinación de características deseada de alta porosidad y baja contracción y por el contrario otras medidas para reducir la contracción perjudican a la vez considerablemente la porosidad. Por ello sólo las láminas de los ejemplos correspondientes a la invención son adecuadas para su
- 25 utilización en DSK.

TABLA

	Grosor [μm]	Densidad [g/cm^3]	Porosidad [%]	Gurley [s]	cilindro enfriador MD T[°C]	cilindro enfriador tiempo [s]	Fijación T[°C]	fijación tiempo [s]	Convergencia [%]	contracción MD [%] 1h@100°C	contracción TD 1h@100°C	poros
ej.1	25	0,34	63	150	90	40	140	20	15	2,7	1,2	No
ej.2	25	0,33	64	140	90	40	140	20	10	2,2	3,2	No
ej.3	25	0,34	63	150	110	40	140	20	10	1,4	3,0	No
ej.4	25	0,34	63	158	90	40	145	20	10	2,0	2,5	No
ej.5	25	0,26	72	95	90	40	140	40	5	2,2	3,3	No
ej.6	40	0,33	64	160	90	40	140	20	10	3,7	3,6	No
ej.com 1	25	0,32	60	140	90	40	110	20	10	6,2	10,5	Sí
ej.com 2	25	0,32	60	130	90	40	90	20	10	10,1	24	Sí
ej.com 3	25	0,45	51	950	90	40	110	20	10	4,2	6,3	
ej.com 4	25	0,6	36	2400	90	40	110	20	10	3,8	4,5	

REIVINDICACIONES

- 5 1. Lámina porosa mono- o multicapa orientada biaxialmente, que incluye al menos una capa porosa, conteniendo esta capa homopolímero de propileno y/o copolímero en bloque de propileno y agentes nucleantes β ,
caracterizada porque la lámina presenta un índice de Gurley de 50 a 400 s y en dirección longitudinal a 100 °C/1 hora una contracción de < 5% y una contracción transversal a 100 °C/1 hora de < 10% y una resistencia a la rotura de >30 N/mm² en las direcciones transversal y longitudinal. .
- 10 2. Lámina según la reivindicación 1,
caracterizada porque el homopolímero de propileno es un polipropileno muy isotáctico con una isotaxia de cadena (¹³C-NMR) de 96 a 99%.
- 15 3. Lámina según la reivindicación 1 ó 2,
caracterizada porque el homopolímero de propileno es un polipropileno isotáctico con una isotaxia de cadena (¹³C-NMR) de 90 a <96%.
- 20 4. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizada porque el agente nucleante es una sal cálcica del ácido pimélico o del ácido subérico o una carboxamida.
- 25 5. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizada porque la lámina contiene homopolímero de propileno isotáctico y copolímero en bloque de propileno con un contenido en comonomero de entre 1 y 20% en peso y agente nucleante β .
- 30 6. Lámina según la reivindicación 5,
caracterizada porque la lámina contiene de 50 a 85% en peso de homopolímero de propileno, 15 a 50% en peso de copolímero en bloque de propileno y 50 a 10.000 ppm de agente nucleante β .
- 35 7. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizada porque la densidad de la lámina se encuentra en una gama de 0,1 a 0,5 g/cm³ y/o la capa porosa tiene un diámetro medio de poro en la gama de 50 a 100 nm.
- 40 8. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 7,
caracterizada porque la lámina presenta un espesor de 10 a 100 μ m y/o la capa porosa un diámetro medio de poros en la gama de 50 a 100 nm.
- 45 9. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 8,
caracterizada porque la misma tiene un módulo E en dirección longitudinal de 300 a 1800 N/mm² y en dirección transversal un módulo E de 500 a 3000 N/mm².
- 50 10. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 9,
caracterizada porque la porosidad de la capa porosa puede generarse mediante transformación de polipropileno β -cristalino al estirar la lámina.
- 55 11. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 10,
caracterizada porque el agente nucleante β puede generar al enfriarse una masa fundida de homopolímero de propileno (proporción de PP 100%) una proporción β de 40-95%.
12. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 11,
caracterizada porque la lámina es monocapa.
13. Condensador de doble capa que incluye una lámina según una de las reivindicaciones 1 a 12 como separador.
14. Condensador de doble capa según la reivindicación 13,
que contiene carbón activo o electrodos recubiertos de carbón activo.