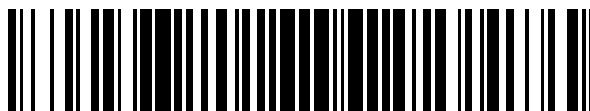


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 605**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2009 PCT/EP2009/002960**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2009 WO09132801**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2009 E 09737845 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2321126**

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

30 Prioridad:

**02.05.2008 DE 102008021995**

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

**15.11.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

ES 2 589 605 T3

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

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

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

Los aparatos modernos exigen una fuente de energía, como baterías o acumuladores, que posibilite una utilización independiente del lugar. Las baterías tienen el inconveniente de que deben ser eliminadas ecológicamente. Por ello se utilizan cada vez más acumuladores (baterías secundarias) que pueden cargarse una y otra vez con ayuda de cargadores desde la red eléctrica. Los acumuladores de níquel-cadmio (acumuladores NiCd) pueden por ejemplo alcanzar, con un uso adecuado, una duración de unos 1000 ciclos de carga.

15 Las baterías y acumuladores están compuestos siempre por dos electrodos, que se sumergen en una solución de electrolito y un separador, que separa ánodo y cátodo. Los distintos tipos de acumuladores se diferencian por el material utilizado para los electrodos, el electrolito y el separador utilizado. Al realizar la carga se hace fluir una corriente a través del acumulador. El flujo de corriente origina una reacción electroquímica en los electrodos. Cuando está cargado del acumulador puede tomarse del mismo corriente hasta que finaliza la reacción química inversa a la del proceso de carga.

20 Un separador de batería tiene la misión de separar espacialmente cátodo y ánodo en baterías, o bien los electrodos positivo y negativo en acumuladores. El separador tiene que ser una barrera que aísla eléctricamente ambos electrodos entre sí, para evitar cortocircuitos internos. No obstante, el separador debe ser a la vez permeable para iones, para que puedan discurrir las reacciones electroquímicas en la celda.

30 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 cuando las celdas estén llenas, aseguren el intercambio de iones. Mientras que antes se utilizaron entre otros tejidos, se emplean hoy en día predominantemente materiales de poros finos, como velos y membranas.

35 Así como existen distintos sistemas de batería, deben también ser diferentes los separadores allí utilizados, por ejemplo en función del electrolito al que están sometidos a lo largo de la vida útil. Otro criterio para elegir el separador es el precio. Los separadores que permanecen estables a lo largo de muchos ciclos de carga/descarga se fabrican a partir de materiales más valiosos que los que se utilizan en baterías económicas de usar y tirar.

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

45 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, situada claramente por debajo del punto de fusión o del punto de inflamación del litio. Con ello se evitan en gran medida las catastróficas consecuencias de un cortocircuito en las baterías de litio.

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

55 Se conoce por el estado de la técnica la combinación de membranas de polipropileno con capas adicionales, constituidas por materiales con un punto de fusión más bajo, por ejemplo de polietileno. Naturalmente tales modificaciones de los separadores no deben influir negativamente en las demás propiedades, como la porosidad, y no deben obstaculizar la migración de iones. No obstante, la inclusión de capas de polietileno influye sobre la permeabilidad y la resistencia mecánica del separador muy negativamente en su conjunto. Adicionalmente es problemática la adherencia de las capas de polietileno sobre el polipropileno, con lo que sólo pueden coextrusionarse polímeros elegidos de estas dos clases.

60 El documento WO2007/051103 describe una lámina con al menos dos capas. La primera capa con baja cristalinidad contiene un polímero con baja cristalinidad. La segunda capa con alta cristalinidad contiene un polímero con alta cristalinidad.

65 El polímero de alta cristalinidad tiene un punto de fusión (DSC) que es aproximadamente igual o hasta 25 °C inferior al punto de fusión del polímero con baja cristalinidad. La lámina se estira por debajo del punto

de fusión del polímero de baja cristalinidad. La lámina puede contener un agente nucleante, que aumenta la rigidez de la lámina.

5 El objetivo de la presente invención consistía en proporcionar un separador para baterías que presente una función de desconexión y una resistencia mecánica sobresaliente. Además debe poder fabricarse la membrana mediante procedimientos sencillos y económicos.

10 El objetivo básico de la invención se logra mediante una lámina microporosa orientada biaxialmente compuesta por al menos dos capas coextrusionadas, que incluyen al menos una capa de desconexión exterior y otra capa, conteniendo todas las capas una mezcla de homopolímero de propileno y copolímero en bloque de propileno y agente nucleante  $\beta$ , presentando el copolímero de propileno en bloque I de la otra capa un punto de fusión superior a 140 °C y comenzando la zona de fusión del copolímero de propileno en bloque II de la capa exterior de desconexión a una temperatura en la gama de 50 a 120°C y siendo el punto de fusión del copolímero de propileno en bloque I más alto que el punto de fusión del copolímero de propileno en bloque II.

15 Sorprendentemente presenta la lámina correspondiente a la invención, cuando se utiliza como separador, tanto una resistencia mecánica muy buena como también la deseada función de desconexión. La permeabilidad de la lámina al gas se reduce significativamente cuando la lámina se somete a una temperatura más elevada. Por ejemplo aumenta el índice de Gurley en al menos un 30% (referido al valor inicial), preferiblemente en un 40 a 80%, tras un tratamiento térmico de un minuto a 130 °C. En general presenta la lámina correspondiente a la invención tras este tratamiento térmico (1 min@130°C) un índice de Gurley de al menos 6.000 s, preferiblemente 10.000 a 500.000 s, en particular 15.000 a 100.000 s. Así puede evitar de manera efectiva la lámina, en su utilización correspondiente a la invención como separador en baterías, las consecuencias de un cortocircuito. Si como consecuencia de un cortocircuito resultan temperaturas más elevadas en el interior de la batería, se cierran los poros del separador debido a la adición del copolímero en bloque II especial en la capa interior o las capas interiores en un corto tiempo tal que se impide que continúe el paso de gases y/o iones y se interrumpe la reacción en cadena.

20  
25  
30 Todas las capas de la lámina contienen como componentes principales un homopolímero de propileno y de propileno con los respectivos puntos de fusión elegidos y/o las correspondientes características de fusión y al menos un agente nucleante  $\beta$ , así como dado el caso otras poliolefinas en pequeñas cantidades, siempre que las mismas no influyan negativamente sobre la porosidad y otras características esenciales y dado el caso aditivos usuales, por ejemplo estabilizadores, neutralizantes y/o partículas incompatibles, en cada caso en cantidades efectivas.

35  
40 En general contiene cada una de las capas de un 50 a un 90% en peso, preferiblemente de 50 a 80% en peso, en particular de 55 a 75% en peso de homopolímeros de propileno y de 10 a 50% en peso de copolímeros en bloque de propileno, preferiblemente de 20 a 50% en peso, en particular de 25 a 45% en peso y 0,001 a 5% en peso, preferiblemente de 50 a 10.000 ppm de al menos un agente nucleante  $\beta$ , referido al peso de la capa correspondiente. En el caso de que la o las capas incluyan otras poliolefinas, se reduce correspondientemente la proporción del homopolímero de propileno. En general la cantidad de polímeros adicionales es de 0 a <30% en peso, preferiblemente 0 a 20% en peso, en particular 0,5 a 5% en peso, cuando se incluyen los mismos adicionalmente. De la misma manera se reduce la citada proporción de homopolímero de propileno cuando se emplean cantidades más elevadas de hasta un 5% en peso de agente nucleante. Las proporciones de los distintos componentes pueden ser iguales o distintas en todas las capas y elegirse básicamente con independencia entre sí.

45  
50 Los homopolímeros de propileno adecuados contienen de un 98 a 100% en peso, preferiblemente de 99 a 100% en peso de unidades de propileno y poseen un punto de fusión (DSC) de 150°C o superior, preferiblemente de 150 a 170°C y en general un índice de fluidez en caliente de 0,5 a 10g/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 a un 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 elevada isotaxia de cadena de al menos un 96%, preferiblemente 97-99% (<sup>13</sup>C-NMR; método de triadas). Estas materias primas se conocen según el estado de la técnica como HIPP (polipropilenos altamente isotácticos) o HCPP (polipropilenos muy cristalinos) y se caracterizan por una elevada estereorregularidad de las cadenas polímeras, alta cristalinidad y un punto de fusión más alto que el de polímeros de propileno con una isotacticidad <sup>13</sup>C-NMR inferior al 96%, preferiblemente del 92 al 95%, que pueden utilizarse igualmente (<sup>13</sup>C-NMR; método de triadas).

55  
60  
65 Los copolímeros en bloque de propileno utilizados para cada capa contienen predominantemente unidades de propileno, es decir, más de un 50% en peso de las mismas, con preferencia de 70 a 99% en peso, en particular de 90 a 99% en peso. Son comonomeros adecuados en las cantidades correspondientes, por ejemplo <50% en peso; 1 a 30 % en peso; 1 a 10 % en peso, etileno, butileno u homólogos de alqueno más elevados, entre los cuales se prefiere el etileno.

5 La lámina correspondiente a la invención se caracteriza porque al menos una capa exterior de desconexión contiene un copolímero de propileno en bloque II especial, que es distinto del copolímero de propileno en bloque I de la otra capa. Este copolímero en bloque II presenta un comportamiento en cuanto a fusión distinto al del copolímero en bloque I de la otra capa. La composición de la capa exterior de desconexión origina a altas temperaturas una obturación de los poros, con lo que se reduce claramente la permeabilidad de la lámina microporosa. Esta capa exterior se denomina por lo tanto también capa de desconexión. Por el contrario no presenta la otra capa que contiene el copolímero en bloque I esta función de desconexión.

10 Es esencial para la invención que el punto de fusión del copolímero en bloque I de la otra capa sea superior al punto de fusión del copolímero en bloque II de la capa de desconexión exterior. El punto de fusión del copolímero en bloque II de la capa de desconexión exterior se encuentra en general por debajo de 150°C, preferiblemente en una gama de 100 a 145°C. Los copolímeros en bloque con un punto de fusión más elevado, superior a 150°C en la capa exterior no originan en general de la manera deseada, en particular no con la rapidez suficiente, el cierre de los poros a temperaturas inferiores al punto de inflamación del litio.

15 Adicionalmente es esencial que el copolímero en bloque II comience a fundirse a temperaturas relativamente bajas, es decir, comenzando la gama de fusión según DSC a una temperatura en la gama de 50 a 120°C, preferiblemente de 50 a 110°C, comenzando en particular la gama de fusión de 55 a 100°C. Esto significa que la gama de fusión comienza a una temperatura determinada, que se encuentra dentro de las gamas de temperaturas antes citadas y que caracteriza el comienzo del proceso de fusión.

20 Sorprendentemente la mezcla por adición de un copolímero en bloque II de bajo punto de fusión en este sentido, no perjudica de la forma esperada la resistencia de la lámina. Las láminas presentan no obstante una buena resistencia mecánica. Para los copolímeros en bloque II se prefiere un contenido mayor en comonomero, preferentemente etileno y se encuentra en general entre un 10 y un 50% en peso, preferentemente entre un 10 y un 25% en peso. El índice de fluidez en caliente de los copolímeros en bloque II se encuentra en general en una gama de 0,1 a 10g/10 min, preferiblemente de 0,3 a 5g/10 min.

25 Además es esencial que el copolímero en bloque I de la otra capa presente un punto de fusión superior a 140 a 170°C, preferiblemente de 150 a 165°C, en particular de 150 a 160°C. La gama de fusión de estos copolímeros en bloque I comienza en general en más de 120°C, preferiblemente en la gama de 125 a 140°C. Para copolímeros en bloque I se prefiere un contenido en comonomero inferior, preferiblemente contenido en etileno, y se encuentra en general entre 1 y 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso. En general contiene el copolímero en bloque I menos comonomero, preferiblemente etileno, que el copolímero en bloque II. El índice de fluidez en caliente de los copolímeros en bloque I se encuentra en general en una gama de 1 a 20g/10 min, preferiblemente de 1 a 10g/10 min.

30 Los parámetros "punto de fusión" y "comienzo de la gama 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.

35 Dado el caso puede contener cada capa de la lámina (capas interiores y exteriores) adicionalmente al homopolímero de propileno y copolímero de propileno en bloque otras poliolefinas. La proporción de estas otras poliolefinas se encuentra en general por debajo del 30% en peso, preferiblemente en una gama de 1 a 10% 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 del 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 HDPE, LDPE, VLDPE, MDPE y LLDPE.

40 Como agentes de nucleación  $\beta$  para las capas microporosas son adecuados básicamente todos los aditivos conocidos que promueven la formación de cristales  $\beta$  del polipropileno al enfriarse un baño de fusión de polipropileno. Tales agentes de nucleación  $\beta$ , así como también su acción en una matriz de polipropileno, se conocen por el estado de la técnica y se describirán a continuación en detalle.

45 Se conocen distintas fases cristalinas del polipropileno. Al enfriar un baño de fusión se forma usualmente sobre todo el PP cristalino  $\alpha$ , cuyo punto de fusión se encuentra en unos 158-162°C. Mediante una determinada conducción de la temperatura puede generarse al enfriar una reducida proporción de fase cristalina  $\beta$ , que presenta frente a la modificación  $\alpha$  monoclina con 148-150°C un punto de fusión claramente inferior. Por el estado de la técnica se conocen aditivos que originan una mayor proporción de la modificación  $\beta$  al enfriar el polipropileno, por ejemplo quinacridona  $\gamma$ , dihidroquinacridina o sales de calcio del ácido ftálico.

50 Para los fines de la presente invención se utilizan preferiblemente agentes de nucleación  $\beta$  de alta actividad, que al enfriarse la película de fusión generan una proporción  $\beta$  de 40-95%, preferiblemente de 50 a 85% (DSC). La proporción  $\beta$  se determina a partir del DSC de la película de fusión enfriada. Para ello es adecuado por ejemplo un sistema de nucleación de dos componentes de carbonato cálcico y ácidos

dicarboxílicos orgánicos, que se describe en el documento DE 3610644, al que hacemos aquí referencia expresa. Son especialmente ventajosas sales cálcicas de los ácidos dicarboxílicos, como pimelato cálcico o suberato cálcico, tal como se describe en el documento DE 4420989, al que hacemos aquí igualmente referencia expresa. También las dicarboxamidas descritas en el documento EP-0557721, en particular N,N-diciclohexil-2,6-naftalendicarboxamida, son medios de nucleación  $\beta$  adecuados.

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

Las formas de ejecución especialmente preferentes de la lámina microporosa correspondiente a la invención contienen de 50 a 10.000 ppm, preferiblemente de 50 a 5.000 ppm, en particular de 50 a 2.000 ppm de pimelato cálcico o suberato cálcico en la correspondiente capa.

La lámina de membrana microporosa es multicapa e incluye al menos una capa de desconexión exterior y otra capa de la composición antes descrita, que no presenta ninguna función de desconexión de este tipo. Dado el caso puede tener la lámina dos capas y está compuesta entonces sólo por una capa de desconexión exterior y otra capa. Preferiblemente incluye la lámina de membrana 3 capas, estando adosadas capas de desconexión exteriores sobre ambos lados de la otra capa, que entonces constituye la capa de base central interior de la lámina. En otra forma de ejecución puede tener la lámina cuatro o cinco capas, pudiendo combinarse al menos una capa de desconexión exterior con una capa de base central y una capa intermedia o capas intermedias por ambos lados y otra capa exterior sin función de desconexión. La/s capa/s intermedia/s adicional/es están constituidas preferiblemente como la capa adicional antes descrita, sin función de desconexión. La capa de base puede tener una composición como la de la capa de desconexión exterior y también como la de la otra capa. Bajo capa de base se entiende en el sentido de la presente lámina la capa que tiene el máximo grosor. La capa de base es, a excepción de las formas de ejecución de dos capas, una capa central situada en el interior.

En otra forma de ejecución de cuatro o cinco capas está combinada la capa de desconexión exterior con una capa de base central y capa/s intermedia/s por uno o por ambos lados y una segunda capa de desconexión exterior. También aquí está/n constituida/s la/s capa/s intermedia/s adicional/es preferiblemente como la otra capa antes descrita sin función de desconexión. La capa de base puede igualmente tener una composición como la de la capa de desconexión exterior y también como la de la otra capa sin función de desconexión.

En todas estas formas de ejecución no tienen que presentar varias capas de desconexión y otras varias capas forzosamente idéntica composición, sino que más bien su composición corresponde a la de la descripción general para estas capas.

El grosor de la lámina de membrana se encuentra en general en una gama de 15 a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 20 a 80  $\mu\text{m}$ . La capa de desconexión exterior tiene en general un grosor de 3 a 30  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , en particular de 7 a 15  $\mu\text{m}$ . El grosor de la otra capa es en general de 0,5 a 30  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1 a 25  $\mu\text{m}$ . Los grosores de las capas adicionales pueden variar en una amplia gama, para ajustar el grosor total deseado para la lámina de membrana.

La lámina microporosa puede dotarse de un tratamiento de corona, llama o plasma, para mejorar el llenado con electrolitos.

La densidad de la lámina de membrana microporosa se encuentra en general en una gama de 0,2 a 0,6  $\text{g/cm}^3$ , preferiblemente de 0,3 a 0,5  $\text{g/cm}^3$ . Para utilizar la lámina como separador en baterías debe presentar la lámina un índice de Gurley de 100 a 5.000 s, preferiblemente de 500 a 2.500 s. Éste es evidentemente el índice de Gurley de la lámina antes del tratamiento térmico. El bubble point (punto de formación de las primeras burbujas) de la lámina no debe ser superior a 350 nm, preferiblemente de 50 a 300 nm y el diámetro medio de los poros debe encontrarse en la gama de 50 a 100 nm, preferiblemente en la gama de 60 a 80 nm.

Bajo "función de desconexión" se entiende en el sentido de la presente invención una permeabilidad al gas reducida bajo la influencia de una temperatura elevada. La lámina correspondiente a la invención muestra esta función de desconexión debido a la capa de desconexión interior. El índice de Gurley de la lámina aumenta en al menos un 30%, preferiblemente en un 40 a 80%, respecto al valor inicial cuando se somete la lámina durante un minuto a una temperatura de 130°C. En general presenta la lámina correspondiente a la invención tras este tratamiento térmico (1min@130°C) un índice de Gurley de al

menos 6.000 s, preferiblemente de 10.0000 a 500.000s, en particular de 15.000 a 100.000s. La determinación se realiza básicamente según el método descrito para determinar la permeabilidad al gas, realizándose esta medición antes y después del tratamiento térmico en la lámina.

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

10 En el marco de este procedimiento se procede tal que las mezclas de homopolímero de propileno, copolímero de propileno en bloque I ó II y agente nucleante  $\beta$  de las correspondientes capas se funden en extrusores y se coextrusionan a través de una boquilla plana sobre un cilindro de estiraje, sobre el que se solidifica y enfría la película de fusión multicapa, formándose la cristalita  $\beta$ . Las temperaturas de enfriamiento y los tiempos de enfriamiento se eligen tal que aparece en la lámina preliminar una proporción lo más elevada posible de polipropileno cristalino  $\beta$ . Esta lámina preliminar con una elevada proporción de polipropileno cristalino  $\beta$  se estira a continuación biaxialmente tal que en el estiraje se transforma la cristalita  $\beta$  en polipropileno  $\alpha$ . Finalmente la lámina estirada biaxialmente se fija térmicamente y dado el caso se somete en 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 130 °C, preferiblemente de 90 a 120 °C, para favorecer la formación de una elevada proporción de polipropileno cristalino  $\beta$ .

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

35 El estiraje longitudinal se realiza convenientemente con ayuda de dos cilindros que corren a distintas velocidades en función de la relación de estiraje que se pretende y el estiraje transversal con ayuda del correspondiente marco tensor biaxial.

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

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

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

#### Índice de fluidez en caliente

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

#### Puntos de fusión y comienzo de la zona de fusión

55 Los polímeros termoplásticos semicristalinos, como por ejemplo polímeros de propileno, no poseen un punto de fusión fijo, debido a las distintas zonas cristalinas o fases, sino una zona de fusión. El punto de fusión y la zona de fusión son por lo tanto valores que de una manera exactamente definida se derivan de una curva DSC del correspondiente polímero. Al realizar la medición DSC, se le aporta al polímero, con una velocidad de calentamiento definida, una determinada cantidad de calor por unidad de tiempo y se registra el flujo térmico en relación con la temperatura, es decir, se mide la variación de la entalpía como evolución del flujo térmico desviada respecto a la línea de base. Bajo línea de base se entiende la parte (lineal) de la curva en la que no se realiza ninguna transformación de fase. Aquí existe una dependencia lineal entre la cantidad de calor aportada y la temperatura. En la zona en la que se realizan procesos de fusión se incrementa el flujo de calor en la energía de fusión necesaria y la curva DSC asciende. En la zona en la que la mayor parte de las cristalitas se funde, pasa la curva por un máximo y cae de nuevo a la línea de base, una vez que todas la cristalitas se han fundido. En el sentido de la presente invención, el máximo de la curva DSC es el punto de fusión. 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 línea de base y comienza a ascender la curva DSC.

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

5

#### 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 de la siguiente manera: La lámina preliminar se calienta en el DSC primeramente con una velocidad de calentamiento de 10K/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 la fase cristalina  $\beta$  y  $\alpha$  ( $H_{\beta} + H_{\alpha}$ ).

15

#### Densidad

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

20

#### Permeabilidad (índice de Gurley)

La permeabilidad de las láminas se midió con el comprobador Gurley 4110, según ASTM D 726-58. Al respecto se mide el tiempo (en segundos) que necesitan 100 cm<sup>3</sup> de aire para atravesar la superficie de la 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.

25

#### Función de desconexión

La función de desconexión se determina mediante mediciones de Gurley antes y después de un tratamiento térmico a una temperatura de 130°C. El índice de Gurley de la lámina se mide tal como antes se ha descrito. A continuación se somete la lámina durante un minuto en el horno de calentamiento 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 incrementado en al menos un 30% y/o cuando el índice de Gurley tras el tratamiento de temperatura es de al menos 6.000s.

35

La invención se describirá ahora mediante los ejemplos siguientes.

40

#### Ejemplo 1

Según el procedimiento de coextrusión, se extrusionó a partir de una boquilla de ranura ancha, para una temperatura de extrusión de 240 a 250°C, una lámina preliminar de tres capas. Esta lámina preliminar se estiró primeramente sobre un cilindro de enfriamiento y se enfrió. A continuación se orientó la lámina preliminar en las direcciones longitudinal y transversal y finalmente se fijó. La lámina de tres capas tenía una estructura de capas de capa de desconexión exterior/otra capa/capa de desconexión exterior. Las distintas capas de la lámina tenían la siguiente composición:

45

Capas de desconexión exteriores con un grosor de 10  $\mu$ m en cada caso (primera y segunda capa de cubierta):

50

Aproximadamente 75% en peso de homopolimerizado de propileno (PP) muy isotáctico con una isotacticidad <sup>13</sup>C-NMR del 97% y una proporción soluble en n-heptano del 2,5% en peso (referido a 100% PP) y un punto de fusión de 165°C y un índice de fluidez en caliente de 2,5g/10 min a 230°C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y

55

aprox. 25% en peso de copolimerizado de propileno-etileno en bloque II con una proporción de etileno del 18% en peso referido al copolímero en bloque y un MFI (230°C y 2,16 kg) de 0,8 g/10 min y un punto de fusión de 144°C, comenzando la zona de fusión a 70°C (DSC) 0,1% en peso de pimelato de calcio como agente nucleante  $\beta$

60

Otra capa (capa de base interior con un grosor de 30  $\mu$ m):

65

Aproximadamente 75% en peso de homopolimerizado de propileno (PP) muy isotáctico con una isotacticidad <sup>13</sup>C-NMR del 97% y una proporción soluble en n-heptano del 2,5% en peso (referido a 100% PP) y un punto de fusión de 165°C y un índice de fluidez en caliente de 2,5 g/10 min a 230°C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y

aproximadamente 25% en peso de copolimerizado en bloque I de propileno-etileno con un MFI (230°C y 2,16 kg) de 5 g/10 min y un punto de fusión (DSC) de 164°C, comenzando la zona de fusión a 130°C (DSC), 0,1% en peso de pimelato de calcio como agente nucleante  $\beta$ .

La lámina contenía adicionalmente en cada capa un estabilizador y agente neutralizante en cantidades usuales.

- 5 Las mezclas de polímeros fundidas se estiraron y solidificaron tras la coextrusión 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:

10	Extrusión:	temperatura de extrusión 245°C
	cilindro de estiraje:	temperatura 120°C, tiempo de permanencia 55 seg
	estiraje longitudinal:	cilindro de estiraje T = 90°C
	estiraje longitudinal en el	factor 4
	estiraje transversal:	paneles de calentamiento T = 130°C
15	paneles de estiraje:	T = 130°C
	estiraje transversal en el	factor 4

20 La lámina porosa así fabricada tenía un grosor de unos 50 µm y presentaba una densidad de 0,43 g/cm<sup>3</sup> y mostraba un aspecto blanco-opaco uniforme. El índice de Gurley era de 3.000 s. Tras el tratamiento de temperatura en el horno a 130°C durante 1 min el índice de Gurley era de > 10.000 s.

### Ejemplo 2

25 Se fabricó una lámina como en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1 se utilizó ahora un 45% en peso del copolímero de propileno en bloque II en la capa de desconexión exterior. La proporción del homopolímero de propileno se redujo correspondientemente al 55% en peso. La composición de la capa de base interior, así como los grosores de las capas y los parámetros del proceso, no se modificaron. La lámina porosa así fabricada tenía un grosor de unos 50 µm y presentaba una densidad de 0,46 g/cm<sup>3</sup> y mostraba un aspecto blanco-opaco uniforme. El índice de Gurley era de 4.500 s. Tras el tratamiento térmico en el horno a 130 °C durante 1 min, el índice de Gurley era de >10.000 s.

### Ejemplo 3

35 Con los parámetros de proceso descritos en el ejemplo 1 se fabricó una lámina de dos capas con la siguiente composición:

40 Capa de desconexión de 15 µm  
 Aprox. 30% en peso del copolímero de propileno en bloque II, que se utilizó en la capa de cubierta del ejemplo 1 y  
 70% en peso del homopolímero de propileno, que se utilizó en el ejemplo 1 segunda capa de 15 µm  
 20% en peso del copolímero de propileno en bloque I, que se utilizó en la capa de base interior del ejemplo 1  
 80% en peso del homopolímero de propileno, que se utilizó en el ejemplo 1.

45 La lámina porosa así fabricada tenía un grosor de aprox. 30 µm, presentaba una densidad de 0,40 g/cm<sup>3</sup> y mostraba un aspecto blanco-opaco uniforme. El índice de Gurley era de 2.500 s. Tras el tratamiento térmico en el horno a 130 °C durante 1 min, el índice de Gurley era de >10.000 s/100 cm<sup>3</sup>.

### Ejemplo 4

50 Se fabricó una lámina tal como se describe en el ejemplo 3. A diferencia del ejemplo 3, se aumentó en la segunda capa la proporción de copolímero de propileno en bloque I al 50% en peso y se redujo la proporción del homopolímero de propileno correspondientemente al 50% en peso. La composición de la capa de base interior, así como los grosores de capa y los parámetros del proceso no se modificaron respecto al ejemplo 3.

55 La lámina porosa así fabricada tenía un grosor de unos 50 µm, presentaba una densidad de 0,41 g/cm<sup>3</sup> y mostraba un aspecto blanco-opaco uniforme. El índice de Gurley era de 3.000 s. Tras el tratamiento térmico en el horno a 130°C durante 1 min el índice de Gurley era de > 10.000 s.

### Ejemplo comparativo

60 Se fabricó una lámina tal como se describe en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, se modificó la composición de ambas capas exteriores:

65 Capas exteriores: (primera y segunda capa de cubierta):

Aproximadamente 75% en peso de homopolimerizado de propileno (PP) muy isotáctico con una isotacticidad <sup>13</sup>C-NMR del 97% y una proporción soluble en n-heptano del 2,5% en peso (referido a 100%



## ES 2 589 605 T3

PP) y un punto de fusión de 165°C y un índice de fluidez en caliente de 2,5 g/10 min a 230°C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y

aproximadamente 25% en peso de copolimerizado de propileno-etileno en bloque I con un MFI (230°C y 2,16 kg) de 5g/10 min y un punto de fusión (DSC) de 164 °C, comenzando la zona de fusión a 130 °C (SC)

0,1% en peso de pimelato de calcio como agente nucleante  $\beta$ .

La composición de la capa de cubierta, así como los grosores de las capas y los parámetros del proceso, no se modificaron. La lámina porosa así fabricada tenía un grosor de unos 50  $\mu\text{m}$  y presentaba una densidad de 0,40 g/cm<sup>3</sup> y mostraba un aspecto blanco-opaco uniforme. El índice de Gurley era de 500 s. Tras el tratamiento térmico en el horno a 130°C durante 1 min el índice de Gurley era de 550 s.

La comprobación de un efecto de desconexión se aporta al alcanzar un índice de Gurley de 10.000 s. Por lo tanto, la medición se interrumpió después de 10.000 s y muestra que el índice de Gurley real se encuentra por encima de 10.000 s.

Los índices de Gurley antes y después del tratamiento térmico, así como las resistencias mecánicas de las láminas, se compendian en la siguiente tabla:

**Tabla**

Ejemplo	Índice de Gurley, seg	Índice de Gurley, seg, tras el tratamiento térmico	Módulo E en MD/TD N/mm <sup>2</sup>
VB	500	550	820/1780
1	3000	>10000	800/1750
2	4500	>10000	780/1740
3	2500	>10000	740/1690
4	3500	>10000	720/1590

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Lámina microporosa orientada biaxialmente, compuesta por al menos dos capas coextrusionadas, que incluye una capa de desconexión exterior y otra capa, conteniendo ambas capas una mezcla de homopolímero de propileno y copolímero de propileno en bloque y agente nucleante  $\beta$ ,  
10 **caracterizada porque** el copolímero de propileno en bloque I de la otra capa presenta un punto de fusión superior a 140 °C y el copolímero de propileno en bloque II de la capa de desconexión exterior presenta una gama de fusión que comienza a una temperatura en la gama de 50 a 120°C y siendo el punto de fusión del copolímero de propileno en bloque I más alto que el punto de fusión del copolímero de propileno en bloque II.
- 15 2. Lámina según la reivindicación 1,  
**caracterizada porque** el copolímero de propileno en bloque II presenta un punto de fusión inferior a 150° y la gama de fusión comienza a una temperatura en una gama de 50 a 110 °C.
- 20 3. Lámina según la reivindicación 1 ó 2,  
**caracterizada porque** el copolímero de propileno en bloque II presenta un contenido en etileno o butileno del 10 al 25% en peso y un índice de fluidez en caliente de 0,1 a 10 g/10 min (para 2,16kg y 230°C).
- 25 4. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 3,  
**caracterizada porque** el copolímero de propileno en bloque I presenta un punto de fusión de 150 a 170°C y la zona de fusión comienza a una temperatura superior a 120°C.
- 30 5. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 4,  
**caracterizada porque** el copolímero de propileno en bloque I presenta un contenido en etileno o butileno de 1 a 20% en peso y un índice de fluidez en caliente de 1 a 20g/10min (a 2,16kg y 230°C).
- 35 6. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 5,  
**caracterizada porque** la otra capa contiene de un 50 a 80% en peso de homopolímero de propileno, de 20 a 50% en peso de copolímero en bloque I y de 50 a 10.000 ppm de agente nucleante  $\beta$  y la capa de desconexión exterior de un 50 a 80% en peso de homopolímero de propileno, de un 20 a 50% en peso de copolímero en bloque II y de 50 a 10.000 ppm de agente nucleante  $\beta$ .
- 40 7. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 6,  
**caracterizada porque** el homopolímero de propileno es un polipropileno muy isotáctico con una isotaxia de cadena (<sup>13</sup>C-NMR) de 95 a 98%.
- 45 8. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 7,  
**caracterizada porque** el agente nucleante es una sal de calcio del ácido pimélico o del ácido subérico o una carboxamida.
- 50 9. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 8,  
**caracterizada porque** la densidad de la lámina se encuentra en una gama de 0,2 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>.
- 55 10. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 9,  
**caracterizada porque** la lámina presenta un índice de Gurley de 100 a 5.000 s/100cm<sup>3</sup>.
- 60 11. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 10,  
**caracterizada porque** la lámina, después de un tratamiento térmico de un minuto a una temperatura de 130 °C, presenta un índice de Gurley que es al menos un 30% superior al índice de Gurley de la lámina antes del tratamiento térmico.
- 65 12. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 11,  
**caracterizada porque** la lámina tiene tres capas y presenta por ambos lados capas de desconexión exteriores y la otra capa constituye la capa de base de la lámina.
13. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 11,  
**caracterizada porque** la lámina tiene cuatro o cinco capas y la capa de base es otra capa de desconexión de la lámina y la/s capa/s intermedia/s está/n constituida/s por homopolímero de polipropileno y copolímero de propileno en bloque I y agente nucleante  $\beta$ .
14. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 11,  
**caracterizada porque** la lámina tiene cuatro o cinco capas y una o ambas capas intermedias está/n constituida/s por homopolímero de polipropileno y copolímero de propileno en bloque I y agente nucleante  $\beta$ .

## ES 2 589 605 T3

15. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 14,  
**caracterizada porque** la capa de desconexión exterior presenta un grosor de 3 a 30  $\mu\text{m}$ .
- 5 16. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 15,  
**caracterizada porque** la lámina presenta un grosor de 15 a 100  $\mu\text{m}$ .
- 10 17. Procedimiento para fabricar una lámina según una o varias de las reivindicaciones 1 a 16,  
**caracterizado porque** la lámina está fabricada según el procedimiento Stenter y la temperatura del cilindro de estiraje se encuentra en una gama de 60 a 130°C.
- 15 18. Procedimiento según la reivindicación 17,  
**caracterizado porque** la lámina preliminar no estirada presenta un contenido en cristalita  $\beta$  del 40 al 95%.
- 20 19. Procedimiento según la reivindicación 17 ó 18,  
**caracterizado porque** la lámina se estira en dirección longitudinal y transversal a una temperatura inferior a la del comienzo de la gama de fusión del copolímero en bloque II.
- 20 20. Procedimiento según la reivindicación 19,  
**caracterizado porque** la lámina se estira en dirección longitudinal y transversal a una temperatura inferior a 135°C.
21. Utilización de una lámina según una de las reivindicaciones 1 a 16 como separador en baterías o acumuladores.