

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 339**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)
C08J 3/205 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 71/16 (2006.01)
B29C 55/12 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
C07C 51/41 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2010 PCT/EP2010/006240**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2011 WO11047797**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2010 E 10767944 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2491073**

54 Título: **Agente de nucleación β a nanoescala para polipropileno**

30 Prioridad:

20.10.2009 DE 102009050439

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

22.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BUSCH, DETLEF;
KLEIN, DOMINIC y
SCHMITZ, BERTRAM**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 643 339 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).

AGENTE DE NUCLEACIÓN β A NANOESCALA PARA POLIPROPILENO**DESCRIPCIÓN**

5 La invención se refiere a un agente de nucleación β a nanoescala para polipropileno, así como a un procedimiento para aumentar la proporción de la modificación β -cristalina en polipropileno, así como a una lámina porosa.

Además de la fase amorfa, del polipropileno se conocen tres fases cristalinas diferentes, las fases α , β y γ . Durante el enfriamiento de masas fundidas de polipropileno, se forma usualmente de forma predominante el PP α -cristalino. Mediante un cierto control de la temperatura durante el enfriamiento de una masa fundida de polipropileno puede generarse una mayor proporción de fase β cristalina. La proporción de PP β -cristalino producida de esta manera es inferior al 10 % (primer calentamiento). La modificación β hexagonal del PP se distingue de la modificación α -monoclina por mejores propiedades mecánicas, por ejemplo mejor resistencia al impacto y resistencia a la tensofibración. Además, la modificación β del polipropileno tiene a 140-155 °C un punto de fusión claramente inferior al de la modificación α , con un punto de fusión de al menos 160 °C. Una mayor proporción de PP β -cristalino tiene por lo tanto un efecto favorable en algunas aplicaciones sobre ciertas propiedades funcionales del polipropileno. Por esta razón en el pasado se han desarrollado aditivos que, al enfriarse una masa fundida, dan lugar a altas proporciones de polipropileno en la modificación β , los denominados agentes β -nucleantes o β -nucleadores.

20 Como un β -nucleador con alta actividad, se describe el colorante γ -quinacridona en la patente alemana 1188278. La desventaja de este agente de nucleación, sin embargo, es la intensa coloración roja y la falta de estabilidad térmica. La patente US 3,540,979 describe la sal de calcio del ácido ftálico como agente de nucleación térmicamente estable. El inconveniente de este agente de nucleación es la baja actividad. La proporción de PP β -cristalino que así se logra es como máximo un 70% ($K \sim 0,5 - 0,7$).

25 El documento DE 3610644 describe un sistema de nucleación de dos componentes de carbonato cálcico y ácidos dicarboxílicos orgánicos. Sin embargo, este sistema de nucleación muestra en la práctica una actividad fluctuante. La utilización directa de las sales de calcio de los ácidos dicarboxílicos descritos en el documento DE 3 610 644 se describe en el documento DE 4 420 989. La actividad β nucleante de diversas dicarboxamidas, en particular N, N-diciclohexil-2,6-naftaleno dicarboxamidas se describe en el documento EP-0557721. El inconveniente de este nucleador es el alto costo del reactante, así como complicadas etapas de síntesis durante la fabricación.

35 El artículo "Preparación y características del agente de nucleación β soportado por CO_3Ca a nanoescala de polipropileno" ISSN 0014-3057 describe partículas a nanoescala de CO_3Ca que están recubiertas con ácido pimélico. Las nanopartículas se mezclan en polipropileno. El polipropileno se funde, se mantiene a esta temperatura y se enfría hasta la temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de 10 K/min. El portador de CO_3Ca a nanoescala se recubre entonces con ácido pimélico. Al enfriarse la masa fundida que contiene estas partículas recubiertas, resulta una proporción elevada de polipropileno β -cristalino.

40 El documento WO 02/081557 describe un procedimiento para fabricar un material microporoso. Se mezclan polímero de propileno y agente de nucleación β y un diluyente. El diluyente es miscible por encima de la temperatura de fusión con la masa fundida de polipropileno y forma por debajo de la temperatura de cristalización una fase separada. Después de enfriar la mezcla de masa fundida, se estira biaxialmente y se obtiene una lámina microporosa. El agente de nucleación β es pimelato de calcio.

45 El objetivo de la presente invención era proporcionar un agente de nucleación β mejorado, así como un procedimiento para fabricar polipropileno β -cristalino, así como un procedimiento mejorado para fabricar una lámina con una alta permeabilidad al gas. Mediante este procedimiento deben poder lograrse elevadas proporciones de β de manera reproducible y fiable. La realización del procedimiento debe ser sencilla y eficiente. La modificación con un agente de nucleación β no debe perjudicar las propiedades funcionales importantes usuales del polipropileno. Debe mejorarse la seguridad de funcionamiento en la fabricación de láminas porosas.

50 Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para fabricar una dispersión estable formada por una fase líquida anhidra y sales de ácido dicarboxílico dispersas, en el que un ácido dicarboxílico alifático reacciona con una sal metálica divalente en una solución acuosa para formar una sal de ácido dicarboxílico y la sal de ácido dicarboxílico a continuación se separa y se seca, separándose por gravedad dicha sal de ácido dicarboxílico secada en una solución líquida anhidra y triturándose hasta que se forma una dispersión estable, conteniendo la dispersión < 1% de sales de ácido dicarboxílico con un tamaño de partícula de > 1 μm , determinándose el tamaño de las partículas y la presencia de aglomerados en imágenes de las muestras en el microscopio electrónico de barrido. Bajo una dispersión en el sentido de la presente invención, se entiende una mezcla heterogénea en la que la sal de ácido dicarboxílico existe como sólido en la fase líquida continua finamente dividido como fase dispersa, no disolviéndose o disolviéndose poco la sal en la fase líquida. Las dos fases tampoco forman un compuesto químico. La dispersión se caracteriza también porque las fases individuales están delimitadas entre sí, es decir, no están disueltas una en otra y pueden separarse de nuevo entre sí mediante métodos físicos, por ejemplo filtrado, centrifugado. La dispersión estable ya no se disgrega sustancialmente por sí misma, por ejemplo por sedimentación.

En el sentido de la presente invención, se entiende bajo una fase anhidra un compuesto orgánico que es líquido a temperatura ambiente y cuyo contenido en agua es < 1% en peso, por ejemplo alcanos inferiores de alcohol, cetonas y líquidos similares.

- 5 En función del contexto dado, secado significa, en el sentido de la presente invención, tanto la eliminación de agua o humedad como también la separación de la fase líquida anhidra.

10 Este objetivo se logra también mediante un compuesto que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que se elimina la fase líquida anhidra producida a partir de la dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, mezclándose el polvo de sal de ácido dicarboxílico que queda con polipropileno y a continuación se funde la mezcla preliminar resultante y se extrusiona para formar un compuesto granulado.

15 En el sentido de la presente invención, se entiende bajo un compuesto una mezcla homogénea de al menos un polipropileno y sal de ácido dicarboxílico como aditivo.

20 El objetivo también se logra mediante un polipropileno que tiene una proporción de polipropileno β -cristalino, que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que se elimina la fase líquida anhidra de la dispersión preparada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, se mezcla el polvo restante de sal de ácido dicarboxílico con polipropileno y se funde a una temperatura de al menos 150 °C y la masa fundida se enfría a continuación lentamente a una temperatura en la gama de 60 a 135 °C y la masa fundida de polipropileno enfriada presenta una proporción de polipropileno β -cristalino de 10 a 95% (primer calentamiento), determinándose esta proporción de polipropileno β -cristalino por medio de medición DSC (calorimetría de barrido diferencial), tal como se describe en la descripción bajo el título correspondiente.

25 El objetivo también se logra mediante un polipropileno que tiene una proporción de polipropileno β -cristalino, que puede obtenerse por un procedimiento en el que un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, dado el caso mezclado con polipropileno sin agentes de nucleación y/u otras poliolefinas y/o aditivos adicionales, se funde a una temperatura de al menos 150 °C y a continuación se enfría la masa fundida lentamente a una temperatura en la gama de 60 a 135 °C y la masa fundida de polipropileno enfriada contiene una proporción de polipropileno β -cristalino de 10 a 95% (primer calentamiento), determinándose dicha proporción de polipropileno β -cristalino mediante medición DSC, tal como se describe en la descripción bajo el título correspondiente. El objetivo se logra también mediante una lámina de polipropileno estirada biaxialmente con al menos una capa porosa, que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, dado el caso mezclado con polipropileno adicional y/u otros polímeros y/o aditivos adicionales, se funde a una temperatura de al menos 160 °C y se extrusiona a través de una tobera plana y se enfría sobre rodillos de enfriamiento a una temperatura en la gama de 80 a 130 °C, con una larga permanencia a esta temperatura y la lámina preliminar enfriada presenta al menos un 40% (medido según DSC, primer calentamiento) de polipropileno β -cristalino, determinándose esta proporción de polipropileno β -cristalino mediante medición DSC, tal como se describe en la descripción bajo el título correspondiente y la lámina preliminar se calienta a continuación y se estira en la dirección longitudinal y en la dirección transversal y la temperatura durante el estiramiento se elige de modo que el polipropileno β -cristalino de la lámina preliminar se convierte en la modificación alfa del polipropileno.

45 El objetivo se logra finalmente mediante la utilización de una lámina porosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12 como membrana en baterías, baterías secundarias o en supercondensadores.

50 Las reivindicaciones dependientes describen formas de realización preferidas de la invención. La presente invención se basa en el descubrimiento de que las sales de ácido dicarboxílico a nanoescala, al enfriarse una masa fundida de polipropileno que contiene estas sales de ácido dicarboxílico a nanoescala, forman una elevada proporción de polipropileno β -cristalino (también denominado a continuación proporción de β). La masa fundida enfriada con una elevada proporción de β forma una matriz de PP transparente, ya que el tamaño de partícula de las sales de ácidos dicarboxílicos a nanoescala es claramente menor que la longitud de onda de la luz visible. Las sales de ácidos dicarboxílicos a nanoescala tienen generalmente un tamaño de partícula de 1 a 500 nm, preferiblemente de 5 a 300 nm, estando incluidas a la vez partículas o aglomerados con un tamaño de partícula > 1 μ m en menos del 3%, preferiblemente de > 0 a < 1%. Así también el tamaño medio de partícula de las sales de ácido dicarboxílico a nanoescala se encuentra en la citada gama de 1 a 500 nm, preferiblemente de 5 a 300 nm.

60 En el sentido de la presente invención, las sales de ácido dicarboxílico a nanoescala incluyen sales cuya base de ácido dicarboxílico alifático presenta al menos de 4 a 15 átomos de carbono, en particular de 5 a 10 átomos de carbono. Se prefieren especialmente sales del ácido pimélico o ácido subérico, por ejemplo pimelato de Ca o suberato de Ca. También pueden utilizarse mezclas de diferentes sales de ácido dicarboxílico. En general se prefieren sales alcalinotérricas, pero en principio pueden utilizarse también otras sales metálicas divalentes, por ejemplo a base de hierro divalente, níquel, zinc, etc. La sal de ácido dicarboxílico se separa por gravedad en la fase líquida. Después de la separación por gravedad de la sal en la fase líquida, se tritura el lodo. Para la trituración sirven por ejemplo molinos de mortero convencionales, ultrasonido o un molino de bolas u otros procesos comunes de molienda o trituración en húmedo. Entonces se tritura la sal de ácido dicarboxílico preferentemente hasta un tamaño de partícula de menos de 1 a 500 nm, en particular de 5 a 200 nm. La sal de ácido dicarboxílico a

nanoescala forma después de la trituración en la fase líquida una dispersión estable en la que ya no existen aglomerados de más de 1000 nm o sólo están presentes en pequeñas cantidades. La transición a la fase dispersa a nanoescala también se observa en que la sal de ácido dicarboxílico separada por gravedad antes de la trituración, después de la separación por gravedad en la fase líquida, se sedimenta de nuevo directamente, por ejemplo después de unos minutos, pero después de la molienda forma una dispersión estable, lechosa, turbia, en la que las partículas ya no se depositan. Esta dispersión es así esencialmente estable durante un periodo de tiempo usual hasta el procesamiento, por ejemplo durante al menos una o incluso varias horas. Eventualmente se pueden filtrar adicionalmente los lodos, para separar tales aglomerados, que aún existen después de la molienda. El medio filtrante se elige tal que todas las partículas con un tamaño $> 1 \mu\text{m}$ se separan y los sedimentos quedan entonces libres de partículas de este tamaño o al menos contiene de ellas menos del 1 %.

Esta dispersión estable puede mezclarse directamente con el polipropileno, por ejemplo en forma de polvo o gránulos y secarse. Alternativamente, se separa la fase líquida de la dispersión y se mezcla el polvo así obtenido de sal de ácido dicarboxílico a nanoescala con polipropileno en forma de polvo o gránulos. Mediante estas dos variantes posibles del procedimiento, se obtiene una mezcla preliminar de sales de ácido dicarboxílico a nanoescala y polipropileno. La separación de la fase líquida anhidra se lleva a cabo en ambos procesos por medios convencionales adecuados, por ejemplo mediante evaporación, evacuación en vacío, destilación o por medio de un filtro prensa. Las mezclas preliminares contienen generalmente de 0 a 2 % en peso de la fase líquida, preferiblemente > 0 a 1 % en peso.

Eventualmente, para evitar además con más seguridad la aglomeración de las sales de ácido dicarboxílico a nanoescala y para mejorar la dispersabilidad de las sales de ácido dicarboxílico en la matriz de polipropileno, bien en la obtención de la dispersión o bien al mezclar las sales de ácido dicarboxílico con polipropileno, puede añadirse una sustancia tensoactiva, como por ejemplo ácidos carboxílicos superiores, silanos, aminas o sulfonatos. Se prefieren especialmente para estos fines ácidos grasos de cadena larga, tales como ácido oleico o ácido esteárico. Pero sorprendentemente las dispersiones según la invención son, sin embargo, en gran medida estables, incluso sin tales medios auxiliares.

A continuación, estas mezclas preliminares de polipropileno y sal de ácido dicarboxílico pueden elaborarse directamente para generar productos, pudiendo añadirse eventualmente otras poliolefinas y/o aditivos adicionales. En una variante preferida, estas mezclas preliminares se convierten en una etapa adicional del proceso en granos de granulado con sales de ácidos dicarboxílicos a nanoescala. El compuesto se fabrica de la manera habitual fundiendo la mezcla preliminar a temperaturas adecuadas, por ejemplo en una gama de 160 a 300 °C. La fusión se lleva a cabo preferiblemente en un extrusor adecuado, por ejemplo en un extrusor de doble husillo, que al mismo tiempo asegura una buena mezcla de la sal de ácido dicarboxílico a nanoescala en el polipropileno. La mezcla fundida se extrusiona en granos de granulado y éstos se enfrían a temperaturas adecuadas. En la formación del compuesto, además del polipropileno, pueden añadirse igualmente otros aditivos y/u otras poliolefinas, por ejemplo polietilenos. Estos compuestos se utilizan entonces en la fabricación de los productos, por ejemplo piezas moldeadas por inyección, láminas, láminas porosas, fibras, etc.

En general, las mezclas preliminares y/o los compuestos granulados a partir de ellas, contienen de 0,0001 a 5% en peso, preferiblemente de 0,001 a 3% en peso de sales de ácido dicarboxílico alifáticas a nanoescala. En particular para aplicaciones en láminas se prefiere un contenido de 0,001 a 1% en peso de sales de ácido dicarboxílico en el compuesto o la mezcla preliminar. Los datos en % en peso se refieren en cada caso al peso de la mezcla o del compuesto. Eventualmente pueden también mezclarse diversas sales de ácido dicarboxílico y utilizarse a continuación.

Las mezclas preliminares o los compuestos de al menos un polipropileno y sales de ácido dicarboxílico a nanoescala, que se utilizan en la fabricación de los productos, generalmente contienen al menos 50 a < 100 % en peso, preferiblemente de 60 a 99% en peso, en particular de 70 a 99% en peso, de un polipropileno y, eventualmente otras poliolefinas, como por ejemplo polietilenos y/u otros aditivos. Los datos en % en peso se refieren en cada caso al peso de la mezcla.

Polipropilenos adecuados son, por ejemplo, homopolímeros de propileno isotácticos con un punto de fusión de 140 a 170 °C, preferiblemente de 155 a 168 °C, y un índice de fluidez (medido según DIN 53 735 a 21,6 N de carga y 230°C) de 1,0 a 50 g/10 min, preferiblemente de 1,5 a 20 g/10 min. La fracción soluble en n-heptano del polímero es generalmente de 1 a 10 % en peso, preferiblemente de 2 a 5 % en peso, referido al polímero inicial. La distribución del peso molecular del polímero de propileno puede variar.

La relación entre el promedio en peso M_w y el promedio numérico M_n se encuentra generalmente entre 1 y 15, preferiblemente de 2 a 10, con gran preferencia de 2 a 6. Una distribución de peso molecular tan estrecha del homopolímero de propileno se consigue, por ejemplo, mediante su degradación peroxídica o fabricando el polipropileno mediante catalizadores de metaloceno adecuados.

En una forma de realización adicional de la invención, el homopolímero de propileno utilizado es altamente isotáctico. En tales polipropilenos altamente isotácticos, el índice de isotaxia de cadena determinado mediante

espectroscopia de RMN ^{13}C de la fracción insoluble en n-heptano del polipropileno es al menos del 95 %, preferiblemente de 96 a 99 %.

Además, como polipropilenos son apropiados copolímeros de propileno, que contienen generalmente al menos un 80 % en peso, preferiblemente de 90 a < 100 % en peso, en particular 95 a 99 % en peso, de unidades de propileno. El contenido en comonomero correspondiente de como máximo 20 % en peso o bien > 0 a 10 % en peso o bien de 1 a 5 % en peso está compuesto, cuando existe, generalmente por etileno y/o butileno. Los datos en % en peso se refieren en cada caso al polímero de propileno. Los copolímeros adecuados, que contienen por ejemplo etileno y/o butileno como comonomero, son preferiblemente copolímeros estadísticos o copolímeros en bloque.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención para fabricar polipropileno con una proporción aumentada de polipropileno β -cristalino, se funde la mezcla preliminar de polipropileno y sales de ácido dicarboxílico a nanoescala o el compuesto a temperaturas apropiadas. Esta temperatura está generalmente en un rango de 160 a 300 °C. La fusión se lleva a cabo preferiblemente en un extrusor adecuado, por ejemplo en un extrusor de doble husillo, que al mismo tiempo garantiza una buena mezcla de la sal de ácido dicarboxílico a nanoescala en el polipropileno. La mezcla fundida se extrusiona y se enfría a temperaturas adecuadas.

Tanto la mezcla preliminar como también los compuestos se pueden utilizar en el procedimiento según la invención junto con otros polipropilenos sin agentes de nucleación y/o eventualmente con poliolefinas adicionales y/o aditivos. Todos los componentes se funden entonces conjuntamente en cualquier herramienta de extrusión o en una amasadora y se mezclan entre sí y se extrusionan para dar productos con una proporción en polipropileno β -cristalino.

En todas las variantes del procedimiento es esencial para la invención que después de la extrusión, el enfriamiento de la masa fundida, que contiene sales de ácidos dicarboxílicos a nanoescala, se realice de tal manera que se utilice la acción de nucleación β de las sales de ácidos dicarboxílicos a nanoescala. Para ello se prefiere enfriar la masa fundida lentamente a una temperatura en una gama de entre 60 y 135 °C, preferiblemente entre 80 y 130 °C. Cuanto más cerca se encuentre esta temperatura de la temperatura de cristalización del polipropileno β -cristalino, tanto más favorables son las condiciones para la formación de la modificación β -cristalina. De esta manera, mediante la elección de la temperatura durante el enfriamiento, puede generarse una proporción mayor o menor de β -polipropileno. Además, el tiempo de permanencia de la masa fundida que se enfría a la temperatura correspondiente tiene una influencia sobre el contenido en β obtenido. Para lograr la mayor proporción de β posible, la masa fundida se debe enfriar muy lentamente a las temperaturas más altas, dependiendo el tiempo de permanencia necesario, a la temperatura dada en cada caso individual, de la conformación durante la extrusión.

En función de la aplicación, pueden ser suficientes también proporciones de β inferiores en el polipropileno. Las sales de ácido dicarboxílico de β -nucleación tienen un efecto positivo en estos casos, ya que la velocidad de enfriamiento se puede aumentar, es decir, pueden utilizarse mayores velocidades de estiraje o extrusión. El contenido en β (primer calentamiento) del polipropileno fabricado de acuerdo con este procedimiento puede así, en función de la aplicación, variar en la gama de 10 – 95 %, preferiblemente de 20 - 80 %, en particular de 50 – 90 %.

Mediante el procedimiento según la invención, es posible, bajo las condiciones de enfriamiento correspondientes, obtener un contenido en polipropileno β de > 80 %, preferiblemente de 85 a 95 % (método DSC, primer calentamiento). Por ejemplo se determinó mediante mediciones DSC (primer calentamiento) en homopolímero de propileno isotáctico con 0,1 % en peso de ácido dicarboxílico a nanoescala, una proporción de polipropileno β -cristalino del 92 %.

El procedimiento según la invención se puede utilizar ventajosamente en la fabricación de láminas, cuerpos conformados, en particular tubos y tubos flexibles, fibras y otros productos de extrusión. La alta eficiencia de los ácidos dicarboxílicos β a nanoescala tiene un efecto favorable sobre las más diversas aplicaciones de extrusión, por ejemplo dado que la temperatura de extrusión se puede reducir o el tiempo de permanencia se puede acortar. Para algunas aplicaciones es ventajosa una proporción elevada de polipropileno β -cristalino, ya que esto mejora las propiedades de utilización del polipropileno; por ejemplo se consigue una mayor resistencia al choque en probeta entallada y una mayor resistencia a la tensofibración del polipropileno. En otra aplicación más se aprovecha la especialmente elevada proporción β en el polipropileno para generar láminas porosas mediante la conversión de la modificación β en la modificación alfa durante el estiramiento de láminas o para generar superficies rugosas de una lámina estirada.

Se ha encontrado que la sal de ácido dicarboxílico a nanoescala tiene ventajas sorprendentes cuando se usa en un procedimiento para fabricar una lámina biaxial porosa estirada o también una lámina estirada con una o varias capas porosas. Por un lado, los altos contenidos de polipropileno β tienen un efecto positivo sobre la porosidad de esta lámina o de la capa porosa y su permeabilidad al gas. No obstante, también se ha encontrado que otros agentes de nucleación β pueden conducir a contenidos β comparativamente altos en la lámina preliminar, por ejemplo también sales de ácido dicarboxílico que no se someten a la trituración adicional de los lodos durante la fabricación. Sin embargo, se observa que cuando se utilizan las mismas el polipropileno no puede estirarse de la misma manera para formar láminas o para formar capas con altas porosidades. Cuando se utilizan los ácidos

dicarboxílicos a nanoescala de acuerdo con la invención, se pueden utilizar condiciones de estiramiento, en particular altos factores de estiramiento, lo que da como resultado una alta porosidad de la lámina o de la capa, resultando al mismo tiempo una seguridad de funcionamiento sorprendentemente buena de la lámina.

5 La invención es ventajosa en la fabricación de láminas porosas monocapa y multicapa. Una lámina de membrana se caracteriza porque sólo tiene una capa o, en el caso de varias capas, sólo incluye capas porosas y tiene alta permeabilidad al gas. Eventualmente puede utilizarse también la invención en una lámina multicapa, que además de una o varias capa/s porosa/s, comprende también una o varias capa/s adicional/es esencialmente impermeable/s al gas. Las indicaciones de esta descripción respecto a la lámina porosa se aplican por lo tanto adecuadamente de la misma manera o análogamente también a la capa porosa o las capas porosas de una lámina multicapa.

15 En detalle, en la fabricación de una lámina de polipropileno biaxialmente estirada, los componentes de la capa o capas porosas, es decir, la mezcla o el compuesto de la sal de ácido dicarboxílico a nanoescala y polipropileno, eventualmente mezclado con polipropileno adicional y/o polímeros adicionales y/o aditivos adicionales, se funden en un extrusor a una temperatura de al menos 160 °C. La masa fundida de polímero mono o multicapa se co/extrusiona a través de una tobera plana, la toma un rodillo de estiraje y se enfría sobre el rodillo de estiraje de tal manera que la masa fundida se solidifica para formar una lámina preliminar y resulta la proporción deseada de polipropileno β -cristalino. Este enfriamiento de la masa fundida se efectúa tal como se ha descrito antes en una gama de temperaturas de preferentemente 80 a 130 °C, con lo que un largo tiempo de permanencia a esta temperatura contribuye a una elevada proporción de polipropileno β -cristalino. Para la fabricación de una lámina o capa porosa, se pretende en general una proporción de al menos 40 %, preferiblemente de 60 a 95 %, de polipropileno β en la lámina preliminar (medida de acuerdo con DSC, primer calentamiento) y por el contrario para generar rugosidad superficial, pueden ser suficientes proporciones inferiores de por ejemplo 10 a 40 %. A continuación la lámina preliminar se calienta de una manera conocida per se y se estira en la dirección longitudinal, preferiblemente a una temperatura inferior a 140 °C, en particular de 80 a 125 °C, y con un factor de estiramiento de 2,5:1 a 6:1. Después del estiramiento longitudinal, la lámina estirada longitudinalmente se calienta de nuevo y se estira transversalmente, preferiblemente a una temperatura superior a 110 °C, en particular de 120 a 145 °C y con una relación de estiramiento de 3:1 a 8:1. Debido a las temperaturas elegidas durante el estiramiento, se transforma el polipropileno β -cristalino de la lámina preliminar en la modificación alfa del polipropileno y genera, dependiendo de las condiciones del proceso y del contenido en β de la lámina preliminar, una estructura continua en forma de red porosa en la lámina o en la capa porosa o al menos una rugosidad superficial debido a depresiones de tipo cráter, que se producen durante los procesos de transformación. Tales estructuras superficiales rugosas se desean, por ejemplo, en láminas con un carácter similar al papel o en láminas de condensador, que se utilizan como dieléctrico en condensadores. Para no perjudicar las propiedades eléctricas de tales láminas de condensador, se prefiere utilizar la sal de ácido dicarboxílico a nanoescala sólo en la/s capa/s de cubierta, que han de tener rugosidad superficial. Se encontró que las sales de ácido dicarboxílico a nanoescala no perjudican o sólo lo hacen ligeramente las características eléctricas de la lámina de condensador.

40 Sorprendentemente presenta la lámina o la capa, que está fabricada con las sales de ácido dicarboxílico a nanoescala de acuerdo con la invención, una porosidad muy alta y uniforme y una buena resistencia mecánica. La distribución uniforme del tamaño del poro es claramente visible en las imágenes REM. El diámetro medio de los poros (bubble point, punto de burbuja) se encuentra en el intervalo de 50 a 350 nm, preferiblemente en el intervalo de 60 a 300 nm. En la fabricación de la lámina porosa o de la lámina con capa porosa, sólo se producen fisuras muy rara vez, es decir, el proceso tiene una alta seguridad de funcionamiento. La lámina se puede estirar con factores muy altos, pudiendo lograrse porosidades excepcionalmente altas. En principio, el valor de Gurley de las diversas formas de realización de la lámina puede variar en una amplia gama. Para aquellas láminas que incluyen solamente capas porosas y se utilizan por ejemplo como láminas de membrana, el valor de Gurley se encuentra generalmente en un rango de 100 - 5000 seg; preferiblemente 100 a 2000 seg. Sorprendentemente, de acuerdo con la presente invención, los altos factores de estiramiento también hacen posible fabricar láminas porosas con valores de Gurley muy bajos de 10 a < 100 seg, preferiblemente de 15 a 80 seg, en particular de 15 a 50 seg aún con un procedimiento seguro. Tales valores de Gurley bajos de menos de 50 seg no pueden obtenerse con todos los métodos conocidos por la técnica anterior. También se pueden obtener películas porosas con valores de Gurley < 600 seg y porosidades > 50 % con un grosor inferior a 30 μ m, preferentemente entre 10 y 25 μ m, en particular entre 12 y 20 μ m, aún con seguridad de funcionamiento.

55 La lámina porosa, o la/s capa/s porosa/s de la lámina, contiene/n en otra forma de realización adicional, además de las sales de ácido dicarboxílico a nanoescala y los polipropilenos descritos anteriormente, como componente adicional, un copolímero en bloque de propileno, así como eventualmente otras poliolefinas, que no afectan negativamente a la porosidad. En estas formas de realización, contiene la lámina o la capa porosa generalmente de 50 a 85 % en peso, preferiblemente de 60 a 75 % en peso de homopolímeros de propileno y 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, preferentemente 50-1000 ppm, de la sal de ácido dicarboxílico a nanoescala como agente de nucleación β , referido al peso de la capa porosa, o referido al peso de la lámina. Eventualmente están incluidos aditivos usuales adicionalmente en pequeñas cantidades de menos del 2% en peso, por ejemplo estabilizantes y agentes neutralizantes. Para el caso de que estén contenidas poliolefinas adicionales, se reduce correspondientemente la proporción del homopolímero de propileno o del copolímero en bloque. En general, la cantidad de polímeros adicionales es de 0 a < 50 % en peso,

preferiblemente de 0,5 a 40 % en peso, en particular de 1 a 30 % en peso, cuando éstos están incluidos adicionalmente. En estos casos, la proporción antes descrita de polipropilenos o copolímeros en bloque de propileno se reduce correspondientemente. De manera similar, se reduce la citada proporción de polímero de propileno o copolímero en bloque de propileno cuando se utilizan cantidades mayores de hasta 2 % en peso de agente de nucleación.

La lámina porosa puede ser de una sola capa o de varias capas. El grosor de la lámina porosa se encuentra generalmente en una gama de 10 a 200 μm , preferiblemente de 15 a 150 μm , en particular de 15 a 100 μm . La densidad de la lámina porosa se encuentra generalmente en una gama de 0,1 a 0,6 g/cm^3 , preferiblemente de 0,2 a 0,5 g/cm^3 . La lámina porosa puede dotarse de un tratamiento de corona, llama o plasma, para mejorar el relleno con electrolitos. Eventualmente, la película microporosa puede comprender una capa de desconexión, que reduce la permeabilidad de la lámina a temperaturas elevadas.

Las láminas porosas se pueden utilizar ventajosamente como membrana, por ejemplo en baterías, baterías secundarias, en supercondensadores o aplicaciones similares.

Se utilizaron los siguientes métodos de medición para caracterizar las materias primas y las láminas:

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 y a 190 °C y 2,16 kg para polietilenos.

Puntos de fusión

En la medición DSC, se aporta al polímero una cantidad de calor por unidad de tiempo con una velocidad de calentamiento definida y el flujo de calor se representa en función de la temperatura. 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 la curva DSC con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 10K/1min en la gama de 20 a 200 °C. Para determinar el punto de fusión de los polímeros, se evalúa la segunda curva de calentamiento como es usual.

Densidad

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

Porosidad

La porosidad se calcula a partir de la densidad ρ_F determinada en la lámina porosa y de la densidad de la materia prima de partida polipropileno como sigue:

$$P [\%] = 100 \times (1 - \rho_F) / \rho_{PP}$$

Se supuso una densidad de 0,92 g/cm^3 para polipropileno.

Permeabilidad (valor Gurley)

La permeabilidad de las láminas se midió con el equipo de prueba Gurley 4110, de acuerdo con ASTM D 726-58. Al hacerlo, se determina el tiempo (en seg) que necesitan 100 cm^3 de aire para permear la superficie de una etiqueta de 1 pulgada² (6,452 cm^2). La diferencia de presión a través de la lámina corresponde entonces a la presión de una columna de agua de 12,4 cm de altura. El tiempo requerido corresponde entonces al valor de Gurley.

Contenido en β

La proporción de polipropileno β -cristalino se determina mediante DSC. Esta caracterización se describe en J. O. Appl. Polymer Science, vol. 74, páginas 2357-2368, 1999 de Varga y se realiza como sigue: La muestra aditivada con β -nucleador se calienta primeramente en el DSC hasta 220 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y se funde (primer calentamiento). A continuación se enfría hasta 100 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min, antes de fundirse de nuevo con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min (segundo calentamiento).

Partiendo de la curva DSC del primer calentamiento, se determina a partir de la relación entre las entalpías de fusión de la fase β -cristalina (H_β) y la suma de las entalpías de fusión de la fase β y α -cristalina ($H_\beta + H_\alpha$), el grado de cristalinidad $K_{\beta,DSC}$ (fracción de polipropileno β -cristalino) presente en la muestra medida (lámina no estirada, pieza de moldeo por inyección). El valor porcentual se calcula de la siguiente manera:

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

5 Partiendo de la curva DSC del segundo calentamiento, se determina a partir de la relación entre las entalpías de fusión de la fase β -cristalina (H_{β}) y la suma de las entalpías de fusión de la fase β y α -cristalina ($H_{\beta} + H_{\alpha}$), el grado de cristalinidad $K_{\beta,DSC}$ (segundo calentamiento), que indica la proporción máxima de β que puede alcanzarse en la correspondiente muestra de polipropileno.

Aglomerados y tamaño de partículas

10 El tamaño de partículas de las sales de ácido dicarboxílico y la presencia de aglomerados se determinan mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (REM) de las muestras.

15 Para llevar a cabo la toma de imágenes REM en una muestra de lámina, se corta una pieza a medida de 5 x 5 mm de la lámina estirada biaxialmente y se adhiere al soporte de la muestra. A continuación, se aplica en una unidad de pulverización catódica una capa de unos nanómetros de grosor de un metal noble (Pt, Au, Pd,...) sobre la superficie de la lámina.

20 La muestra pulverizada catódicamente se introduce entonces en el REM a través de una compuerta y allí se escanea en alto vacío con una tensión de aceleración de varios kV. La tensión de aceleración se elige tal que se forma una imagen nítida sin que se deforme la matriz de la lámina debido a la carga térmica a la que está sometida. Las partículas son tan claramente visibles en la imagen que el tamaño de las partículas individuales puede medirse usando la escala de medida.

25 La determinación correspondiente del tamaño de las partículas de las sales de ácido dicarboxílico en el compuesto se realiza sobre una lámina fundida como muestra de ensayo. Para ello se fabrica a partir del compuesto una lámina fundida no estirada de aproximadamente 120 a 150 μm . Esta lámina fundida se procesa como se ha descrito anteriormente.

30 La lámina, o el compuesto están en el sentido de la presente invención libres de aglomerados cuando en la imagen REM de la muestra de lámina no se encuentran partículas con un tamaño de más de 1 μm o cuando existe como máximo una partícula de $> 1 \mu\text{m}$. El tamaño medio de partícula se puede determinar midiendo el tamaño de partícula de un número estadísticamente suficiente de partículas. Correspondientemente, puede determinarse también la proporción de aglomerados de $> 1 \mu\text{m}$ sobre la base de las imágenes REM.

35 Para determinar el tamaño de partícula de las sales de ácido dicarboxílico en dispersión, se aplica una pequeña cantidad de la dispersión sobre un portaobjetos, se seca y pulveriza igualmente. En esta muestra pulverizada catódicamente se puede tomar un REM y determinarse el tamaño de partícula. Sobre estas muestras así preparadas, se comprueba la presencia de aglomerados.

40 La invención se describirá ahora más en detalle en base a ejemplos de realización:

Ejemplo 1

45 Una solución acuosa que contenía 40 g de ácido pimélico se introdujo en 1000 ml de agua y se calentó a 83 °C hasta que el ácido pimélico se disolvió completamente. A esta solución se le añadió una leche acuosa de hidróxido de calcio (18,4 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en 200 ml de agua) agitando, precipitando el pimelato de calcio en forma de precipitado blanco. El precipitado sedimentado se filtró por succión y se secó preliminarmente a 130 °C en el armario de secado. Finalmente, la humedad residual y el agua de cristalización se eliminaron en un armario de secado al vacío a 200 °C durante 24h. De esta manera se obtuvo un polvo seco de grano grueso de pimelato de calcio.

50 Se separaron por gravedad 100 g de este pimelato de calcio seco en 500 ml de anhídrido (contenido en agua $< 1\%$ en peso) de isopropanol y los lodos se introdujeron en un molino de bolas y se molieron. Resultó entonces una dispersión lechosa estable. Las imágenes REM muestran un tamaño de partícula de las partículas en la dispersión en la gama de 75 nm. En las muestras no se encontraron aglomerados con un tamaño de partícula de más de 0,8 μm .

55 Ejemplo 1 a:

60 La dispersión lechosa según el ejemplo 1 se secó en el secador de aire de escape a 90 °C durante 10 h, excluyendo la humedad. Se obtuvo un polvo blanco de pimelato de calcio a nanoescala. Este polvo se mezcló en el mezclador en una concentración del 0,4 % en peso, referido al polipropileno, con granulado de homopolímero de polipropileno isotáctico (punto de fusión 162 °C; MFI 3 g/10 min). Esta mezcla se fundió en un extrusor de doble husillo (temperatura de la carcasa 240 °C y 200 $1/\text{min}^{-1}$) y se granuló en granos en forma de varilla.

65 Las imágenes REM de los granulos (muestra de ensayo de lámina fundida) muestran el pimelato de calcio finamente distribuido sin aglomerado en la matriz de PP. No se encontraron partículas con un tamaño $> 1 \mu\text{m}$ en las imágenes

REM. Por medio de análisis DSC, el compuesto de polipropileno y pimelato cálcico a nanoescala muestra un valor β de 97% en el segundo calentamiento.

Ejemplo 1 b

La dispersión lechosa según el ejemplo 1 se mezcló utilizando un mezclador de tambor directamente sobre un granulador de homopolímero de polipropileno isotáctico y esta mezcla se secó durante la mezcla en el tambor (o a continuación). Después del secado están recubiertos los granos del granulador con una capa de pimelato de calcio a nanoescala y mostraban un color blanco lechoso.

Las imágenes REM de estos gránulos (muestra de ensayo de lámina fundida) muestran pimelato de calcio finamente distribuido sin aglomerado en la superficie de los gránulos. Estos gránulos recubiertos se fundieron en un extrusor de doble husillo (temperatura de la carcasa 240 °C y 200 1/min⁻¹) y se granularon para formar granos en forma de barra. Este compuesto de polipropileno y pimelato de calcio a nanoescala muestra igualmente mediante análisis DSC un valor β del 97 % en el segundo calentamiento. Las imágenes REM de estos granos de granulador muestran las partículas de pimelato de calcio finamente distribuida con un tamaño de < 100 nm. En las imágenes REM no se encontraron partículas con un tamaño de > 1 μ m.

Ejemplo comparativo 1

Una solución acuosa que contenía 40 g de ácido pimélico se introdujo en 1000 ml de agua y se calentó a 83 °C hasta que el ácido pimélico se disolvió completamente. A esta solución se le añadió una solución acuosa de hidróxido de calcio (18,4 g de Ca(OH)₂ en 200 ml) agitando, precipitando el pimelato de calcio como precipitado blanco. El precipitado sedimentado se filtró por succión y se secó preliminarmente a 130 °C en el armario de secado. Finalmente, la humedad residual y el agua de cristalización se eliminaron en un armario de secado al vacío a 200 °C durante 24h. De esta manera se obtuvo un polvo seco de grano grueso de pimelato de calcio.

Se introdujeron 100 g de este pimelato de calcio seco en un molino de bolas y se molieron en seco. Resultó entonces un polvo blanco de pimelato de calcio. Las imágenes REM muestran un tamaño de partícula del polvo en la gama de 500 nm con aglomerados con un tamaño de partícula de hasta 2 μ m.

Ejemplo comparativo 1a:

El polvo según el ejemplo comparativo 1 se mezcló en el mezclador en una concentración de 0,4% en peso con granulador de homopolímero de polipropileno isotáctico (punto de fusión 162 °C, MFI 3 g/10 min). Esta mezcla se fundió en un extrusor de doble husillo (temperatura de la carcasa 240 °C y 200 1/min⁻¹) y se granuló para formar granos en forma de varilla.

Las imágenes REM de los gránulos (muestra de ensayo de lámina fundida) muestran el pimelato de calcio finamente distribuido en la matriz de PP, pero existen también aglomerados con un tamaño de partículas de 1 a 10 μ m. Por medio de análisis DSC, muestra la mezcla de polipropileno y pimelato de calcio a nanoescala un valor β de 97 % en el segundo calentamiento.

Ejemplo de lámina 1

En un mezclador, se mezcló el compuesto según el ejemplo 1a con homopolímero de propileno y copolímero en bloque de propileno. Esta mezcla se fundió en un extrusor y se homogeneizó adicionalmente. Según el procedimiento de extrusión, la masa fundida se extrusionó a partir de una tobera de ranura ancha a una temperatura de extrusión de 245 °C para formar una lámina de una sola capa. Esta lámina tenía la siguiente composición:

Aprox. 50 % en peso de homopolímero de propileno (PP) con un contenido soluble en n-heptano de 4,5% en peso (referido al 100 PP) y un punto de fusión de 165 °C; y un índice de fluidez de 3,2 g/10 min a 230 °C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y

aprox. 49,96 % en peso de copolímero en bloque de propileno-etileno con un contenido en etileno de aprox. 5 % en peso referido al copolímero en bloque y un índice de fluidez (230 °C y 2,16 kg) de 6 g/10 min

0,04 % en peso de pimelato de Ca a nanoescala como agente de nucleación β .

La lámina contenía adicionalmente estabilizante y agente neutralizante en cantidades usuales.

Después de la extrusión, la mezcla de polímeros se hizo pasar a través de un primer rodillo de estiraje y un trío de rodillos adicional, se enfrió y solidificó y a continuación se estiró longitudinalmente, se estiró transversalmente y se fijó, habiéndose elegido en detalle las siguientes condiciones:

Extrusión: temperatura de extrusión 245 °C

Rodillo de enfriamiento: temperatura 125 °C,
 Velocidad de extracción: 1,5 m/min (tiempo de permanencia en el rodillo de estiraje: 55 seg)
 Estiramiento longitudinal: rodillo de estiraje T = 90 °C
 Estiramiento longitudinal en el factor 4
 5 Estiramiento transversal: paneles de calentamiento T = 145 °C
 Paneles de estiramiento T = 145 °C
 Estiramiento transversal en el factor 4

10 La lámina porosa así producida tenía un grosor de aprox. 30 µm y tenía una densidad de 0,30 g/cm³ y mostró un aspecto blanco opaco uniforme. La porosidad fue del 66% y el valor de Gurley de 340 seg. Durante la fabricación de las láminas no se produjeron fisuras durante varias horas. La imagen REM (figura 1) muestra una distribución uniforme del pimelato de Ca sin aglomerados en la lámina porosa. Las sales de ácido dicarboxílico son fácilmente reconocibles como manchas brillantes en las cadenas de polímero de la red de polipropileno.

15 Ejemplo de lámina 2

Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo de lámina 1. A diferencia del ejemplo de lámina 1, se utiliza ahora el compuesto según el ejemplo 1b. Se obtuvo una lámina con las mismas características que según el ejemplo 1. Tampoco aparecieron fisuras durante la fabricación.

20 Ejemplo de lámina 3

25 Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo de lámina 2. La composición no se modificó. A diferencia del ejemplo de lámina 1, se realizó durante la fabricación un estiramiento con un factor de estiramiento longitudinal de 4,8 y en el estiramiento transversal con un factor de 5,8. La lámina porosa así fabricada tenía un grosor de aprox. 20 µm y tenía una densidad de 0,25 g/cm³ y mostró un aspecto uniforme blanco opaco. La porosidad fue del 60 % y el valor de Gurley de 200 seg. Tampoco aparecieron fisuras durante la fabricación.

30 Ejemplo de lámina 4

35 Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo de lámina 3. La composición no se modificó. A diferencia del ejemplo de lámina 1, se eligió para la fabricación una velocidad de extracción inferior, de 1 m/min (tiempo de permanencia en el rodillo de estiraje: 80 seg). Las demás condiciones del procedimiento no se modificaron. La lámina porosa así fabricada tenía un grosor de aproximadamente 25 µm y tenía una densidad de 0,25 g/cm³ y mostraba un aspecto blanco opaco uniforme. La porosidad era del 70 % y el valor de Gurley era de 60 seg. Esta lámina también pudo fabricarse sorprendentemente con un proceso de fabricación seguro.

Ejemplo comparativo 1 (Lámina)

40 Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo de lámina 1. Sin embargo, a diferencia del ejemplo de lámina 1, se utilizó un compuesto fabricado según el ejemplo comparativo 1a. Se obtuvo una lámina con un perfil de características similar. Pero en el transcurso de 4 horas de fabricación hubo 5 fisuras. Las imágenes REM de la lámina estirada biaxialmente muestran partículas aglomeradas con un tamaño de hasta 5 µm.

45 Ejemplo comparativo 2:

50 Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo de lámina 3. Sin embargo, a diferencia del ejemplo de lámina 3 se utilizó un compuesto fabricado según el ejemplo comparativo 1a. Se obtuvo una lámina con un perfil de características similar al del ejemplo de lámina 3. Pero en el transcurso de 4 horas de fabricación se produjeron 10 fisuras. De facto la lámina no podía fabricarse con un procedimiento seguro ni era rentable. Las imágenes REM (figura 2) muestran partículas aglomeradas con un tamaño de hasta 5 µm. En particular en la figura 2 puede verse bien cómo estos aglomerados generan desgarros durante el estiramiento, que originan fisuras durante la fabricación.

55 Ejemplo comparativo 3:

60 Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo de lámina 4. Sin embargo, a diferencia del ejemplo de lámina 4, se utilizó un compuesto fabricado según el ejemplo comparativo 1a. Con estas condiciones del proceso no pudo fabricarse ninguna lámina, debido a las continuas fisuras.

Ejemplo 2

65 Una solución acuosa que contenía 40 g de ácido subérico se introdujo en 1000 ml de agua y se calentó a 85 °C hasta que el ácido subérico se disolvió completamente. A esta solución se le añadió una leche acuosa de hidróxido de calcio (17,02 g de Ca(OH)₂ en 200 ml de agua) agitando, precipitando el suberato de calcio como precipitado blanco. El precipitado sedimentado se filtró por succión y se secó preliminarmente a 130 °C en el armario de

secado. Finalmente, la humedad residual y el agua de cristalización se eliminaron en un armario de secado al vacío a 200 °C durante 24h. De esta manera se obtuvo un polvo seco de grano grueso de suberato de calcio.

5 Se separaron por gravedad 100 g de este suberato de calcio seco en 300 ml de anhídrido de isopropanol y los lodos se introdujeron en un molino de bolas y se molieron. Resultó entonces una dispersión lechosa estable. Las imágenes REM muestran un tamaño de partícula de las partículas en la dispersión en la gama de 75 nm. En las muestras no se encontraron aglomerados con un tamaño de partícula de más de 1 µm.

10 Ejemplo 2a: Polvo

La dispersión lechosa según el ejemplo 2 se secó en el secador de aire de escape a 90 °C durante 10 h, excluyendo la humedad. Se obtuvo un polvo blanco de suberato de calcio a nanoescala.

15 Este polvo se mezcló en el mezclador en una concentración del 0,4 % en peso, referido al polipropileno, con granulado de homopolímero de polipropileno isotáctico (punto de fusión 162 °C; MFI 3 g/10 min). Esta mezcla se fundió en un extrusor de doble husillo (temperatura de la carcasa 240 °C y 200 1/min⁻¹) y se granuló en granos en forma de varilla.

20 Las imágenes REM de los gránulos (muestra de ensayo de lámina fundida) muestran el suberato de calcio finamente distribuido sin aglomerado en la matriz de PP. Por medio de análisis DSC, la mezcla de polipropileno y suberato de calcio a nanoescala muestra un valor β de 99 % en el segundo calentamiento.

Ejemplo 2b

25 La dispersión lechosa según el ejemplo 2 se mezcló utilizando un mezclador de tambor directamente sobre un granulado de homopolímero de polipropileno isotáctico y esta mezcla se secó durante la mezcla en el tambor (o a continuación). Después del secado están recubiertos los granos del granulado con una capa de suberato de calcio a nanoescala y muestran un color blanco lechoso.

30 Las imágenes REM de estos granos del granulado (muestra de ensayo de lámina fundida) muestran suberato de calcio finamente distribuido sin aglomerado en la superficie de los granos del granulado. Estos granos del granulado recubiertos se fundieron en un extrusor de doble husillo (temperatura de la carcasa 240 °C y 200 1/min⁻¹) y se granularon para formar granos en forma de varilla. Este compuesto de polipropileno y suberato de calcio a nanoescala también muestra mediante análisis DSC un valor β del 99 % en el segundo calentamiento. Las imágenes REM de los granos del granulado (muestra de ensayo de lámina fundida) muestran las partículas de suberato de calcio finamente distribuidas con un tamaño de < 100 nm. No se encontraron aglomerados con un tamaño de partícula de > 1 µm.

40 Ejemplo de lámina 5

En un mezclador se mezcló el compuesto según el ejemplo 2a con homopolímero de propileno y copolímero en bloque de propileno. Esta mezcla se fundió en un extrusor y se homogeneizó adicionalmente. Según el procedimiento de extrusión, la masa fundida se extrusionó a partir de una tobera ancha a una temperatura de extrusión de 245 °C para formar una lámina de una sola capa. Esta lámina tenía la siguiente composición:

45 Aprox. 50 % en peso de homopolímero de propileno (PP) con un contenido soluble en n-heptano de 4,5 % en peso (referido al 100 % PP) y un punto de fusión de 165 °C; y un índice de fluidez de 3,2 g/10 min a 230 °C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y

50 aprox. 49,96 % en peso de copolímero en bloque de propileno-etileno con un contenido en etileno de aprox. 5 % en peso referido al copolímero en bloque y un índice de fluidez (230 °C y 2,16 kg) de 6 g/10 min

0,04 % en peso de suberato de Ca a nanoescala como agente de nucleación β.

55 La lámina contenía adicionalmente estabilizador y agente neutralizante en cantidades usuales.

Después de la extrusión, la mezcla de polímeros se hizo pasar a través de un primer rodillo de estiraje y un trío de rodillos adicional, se enfrió y solidificó y a continuación se estiró longitudinalmente, se estiró transversalmente y se fijó, habiéndose elegido en detalle las siguientes condiciones:

60 Extrusión: temperatura de extrusión 245 °C
 Rodillo de enfriamiento: temperatura 125 °C,
 Velocidad de extracción: 1,5 m/min (tiempo de permanencia en el rodillo de estiraje: 55 seg)
 Estiramiento longitudinal: rodillo de estiramiento T = 90 °C

65 Estiramiento longitudinal en el factor 4
 Estiramiento transversal: paneles de calentamiento T = 145 °C

Paneles de estiramiento T = 145 °C
Estiramiento transversal en el factor 4

- 5 La película porosa así fabricada tenía un espesor de aprox. 30 μm y tenía una densidad de 0,30 g/cm^3 y mostró un aspecto blanco opaco uniforme. La porosidad fue del 66 % y el valor de Gurley de 340 seg. Durante la fabricación de las láminas no se produjeron fisuras durante varias horas.

Ejemplo de lámina 6

- 10 Se fabricó una lámina como se describe en el ejemplo de lámina 5. A diferencia del ejemplo de lámina 5, se utilizó ahora el compuesto según el ejemplo 2b. Se obtuvo una lámina con las mismas características que según el ejemplo de lámina 5. Tampoco aparecieron fisuras durante la fabricación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para fabricar una dispersión estable formada por una fase líquida anhidra y sales de ácido dicarboxílico dispersas, en el que un ácido dicarboxílico alifático reacciona con una sal metálica divalente en una solución acuosa para formar una sal de ácido dicarboxílico y la sal de ácido dicarboxílico a continuación se separa y se seca,
caracterizado porque a continuación se separa por gravedad la sal de ácido dicarboxílico secada en una fase líquida anhidra y se tritura hasta que se forma una dispersión estable, conteniendo la dispersión < 1% de sales de ácido dicarboxílico con un tamaño de partícula de > 1 µm, determinándose el tamaño de las partículas y la presencia de aglomerados en imágenes de las muestras en el microscopio electrónico de barrido.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque el ácido dicarboxílico es un ácido dicarboxílico alifático con 4 a 15 átomos de C y la fase líquida anhidra es un alcohol.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,
caracterizado porque el ácido dicarboxílico es ácido pimérico o ácido subérico y la sal metálica es una sal alcalinotérrica.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizado porque la sal metálica es un hidróxido, un carbonato o un cloruro.
- 25 5. Compuesto de polipropileno, que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que la fase líquida anhidra se elimina de la dispersión fabricada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, se mezcla el polvo que queda de sal de ácido dicarboxílico con polipropileno y a continuación se funde la mezcla preliminar así obtenida y se extrusiona para formar un compuesto granulado.
- 30 6. Compuesto de polipropileno, que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que una dispersión, fabricada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, se mezcla con polipropileno, se elimina la fase líquida anhidra de esta mezcla y a continuación se funde la mezcla preliminar así obtenida y se extrusiona para formar un compuesto granulado.
- 35 7. Polipropileno con una proporción de polipropileno β-cristalino, que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que se elimina la fase líquida anhidra de la dispersión fabricada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, se mezcla el polvo que queda de ácido dicarboxílico con polipropileno y se funde a una temperatura de al menos 150 °C y la masa fundida se enfría a continuación lentamente a una temperatura en la gama de 60 a 135 °C y la masa fundida de polipropileno enfriada presenta una proporción de polipropileno β-cristalino de 10 a 95%, determinándose esta proporción de polipropileno β-cristalino por medio de medición DSC, tal como se describe en la descripción bajo el título correspondiente.
- 40 8. Polipropileno con una proporción de polipropileno β-cristalino, que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, dado el caso mezclado con polipropileno sin agentes de nucleación y/u otras poliolefinas y/o aditivos adicionales, se funde a una temperatura de al menos 150 °C y a continuación se enfría la masa fundida lentamente a una temperatura en la gama de 60 a 135 °C y la masa fundida de polipropileno enfriada contiene una proporción de polipropileno β-cristalino de 10 a 95%, determinándose dicha proporción de polipropileno β-cristalino mediante medición DSC, tal como se describe en la descripción bajo el título correspondiente.
- 45 9. Lámina de polipropileno estirada biaxialmente con al menos una capa porosa, que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, dado el caso mezclado con polipropileno adicional y/u otros polímeros y/o aditivos adicionales, se funde a una temperatura de al menos 160 °C y se extrusiona a través de una tobera plana y se enfría sobre rodillos de enfriamiento a una temperatura en la gama de 80 a 130 °C, con una larga permanencia a esta temperatura y la lámina preliminar enfriada presenta al menos un 40% de polipropileno β-cristalino, determinándose esta proporción de polipropileno β-cristalino mediante medición DSC, tal como se describe en la descripción bajo el título correspondiente y la lámina preliminar se calienta a continuación y se estira en la dirección longitudinal y en la dirección transversal y en la que la temperatura durante el estiramiento se elige de modo que el polipropileno β-cristalino de la lámina preliminar se convierte en la modificación α del polipropileno.
- 50 10. Lámina de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 9,
caracterizada porque la sal de ácido dicarboxílico a nanoescala presenta en la lámina porosa un tamaño de partícula inferior a 100 nm y no existe ningún aglomerado con un tamaño de partícula de > 1 µm.
- 55 11. Lámina de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10,
caracterizada porque la lámina presenta un valor de Gurley de <500 seg, medido según ASTM D 726-58.
- 60 65

- 5 12. Lámina de polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11,
caracterizada porque la porosidad de la lámina es $> 50\%$, determinándose la porosidad P mediante medición de la densidad según DIN 53 479, procedimiento A, tal como se describe en la descripción bajo el correspondiente título.
13. Utilización de una lámina porosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, como membrana en baterías, baterías secundarias o en supercondensadores.
- 10 14. Lámina de polipropileno estirada biaxialmente con al menos una capa, que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que para la capa un compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 6, dado el caso mezclado con polipropileno adicional y/u otros polímeros y/o aditivos adicionales, se funde a una temperatura de al menos $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se extrusiona a través de una tobera plana y se enfría sobre rodillos de enfriamiento a una temperatura en la gama de 80 a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una larga permanencia a esta temperatura y la lámina preliminar enfriada presenta en la capa de un 10 a 40% de polipropileno β -cristalino, determinándose esta proporción de polipropileno β -cristalino mediante medición DSC, tal como se describe en la descripción bajo el título correspondiente y la lámina preliminar se calienta a continuación y se estira en la dirección longitudinal y en la dirección transversal y en la que la temperatura durante el estiramiento se elige de modo que el polipropileno β -cristalino de la lámina preliminar se convierte en la modificación α del polipropileno y la capa forma una capa exterior de la lámina y esta capa presenta sobre la superficie exterior una rugosidad superficial debido a depresiones de tipo cráter.
- 15 20 25 15. Utilización de una lámina de acuerdo con la reivindicación 14 como dieléctrico en condensadores o como lámina con propiedades similares al papel.

FIGURA I

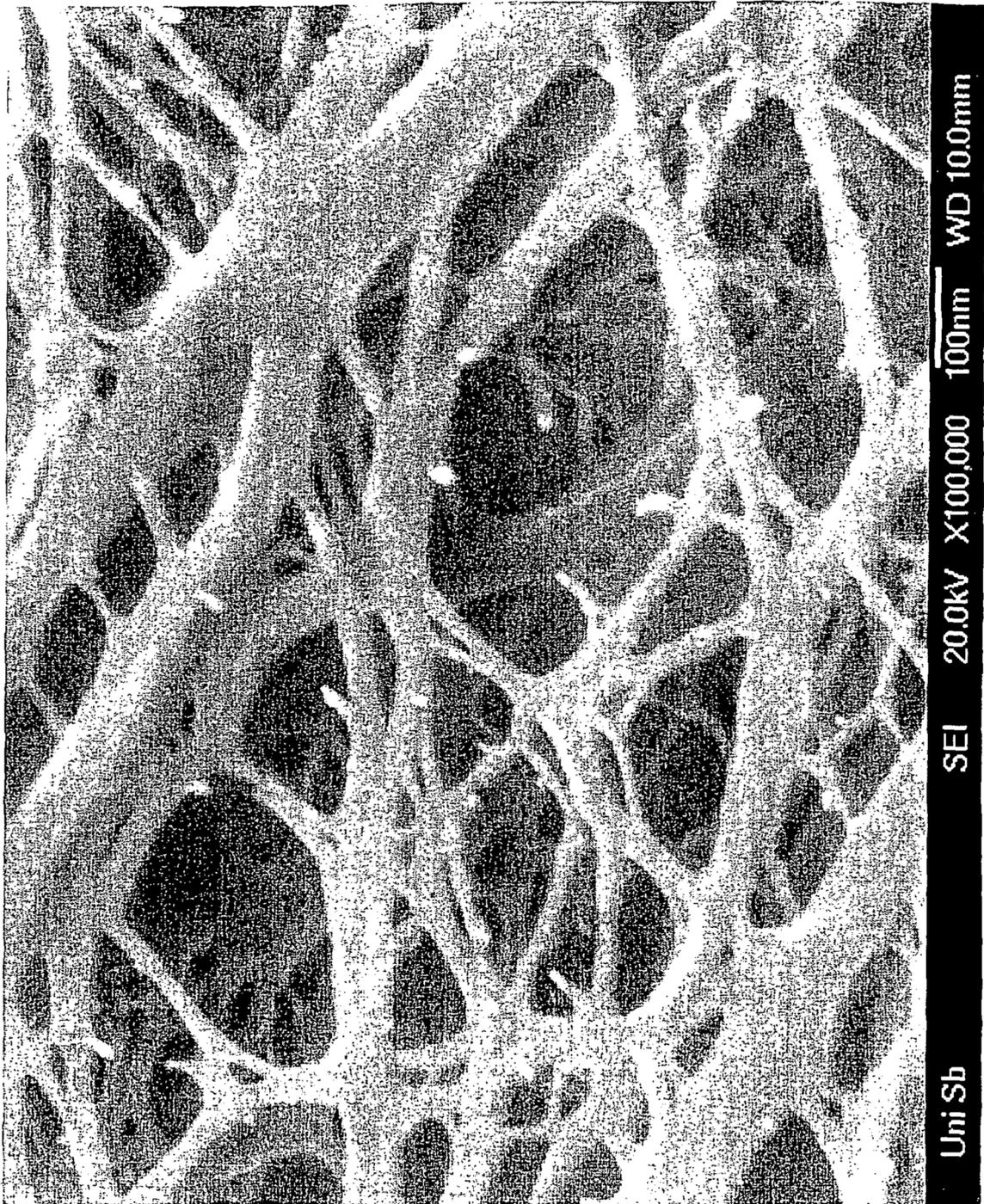


FIGURA II

