

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 958**

51 Int. Cl.:

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 2/14 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2013** **PCT/EP2013/000574**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013** **WO13131624**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2013** **E 13708089 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 2823519**

54 Título: **Película separadora altamente porosa con laminación parcial**

30 Prioridad:

05.03.2012 DE 102012004161

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

11.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BUSCH, DETLEF;
SCHMITZ, BERTRAM y
KLEIN, DOMINIC

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 645 958 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).

PELÍCULA SEPARADORA ALTAMENTE POROSA CON LAMINACIÓN PARCIAL**DESCRIPCIÓN**

- 5 La presente invención se refiere a una película porosa, laminada y al uso de la misma como un separador.
- 10 Los aparatos modernos requieren una fuente de energía, tales como baterías o acumuladores, que permiten un uso espacialmente independiente. Las baterías tienen la desventaja de que tienen que ser desechadas. Por lo tanto, son utilizados cada vez más los acumuladores (baterías secundarias), los cuales pueden ser recargados una y otra vez con la ayuda de dispositivos de carga en la red eléctrica. Los acumuladores convencionales de níquel-cadmio (acumuladores de NiCd) por ejemplo, pueden alcanzar una vida útil de aproximadamente 1.000 ciclos de carga con un uso apropiado. En sistemas de alta energía o de alta potencia, las baterías de litio, de iones de litio, de polímero de litio y alcalinotérreas actualmente son utilizadas cada vez más como acumuladores.
- 15 Las baterías y los acumuladores siempre constan de dos electrodos, que se sumergen en una solución electrolítica y un separador, que separa el ánodo y el cátodo. Los varios tipos de acumuladores se diferencian en el material utilizado para el electrodo, el electrolito y el separador utilizado. Un separador de la batería tiene la tarea de separar espacialmente el cátodo y el ánodo en las baterías, o el electrodo negativo y positivo en los acumuladores. El separador debe ser una barrera que aísla eléctricamente los dos electrodos uno del otro con el fin de evitar cortocircuitos internos. Sin embargo, al mismo tiempo, el separador debe ser permeable para iones de manera que se puedan llevar a cabo las reacciones electroquímicas en la celda.
- 20 Un separador de baterías debe ser delgado, para que la resistencia interna sea tan baja como sea posible y se pueda obtener una alta densidad de empaquetado. Sólo así son posibles buenos datos de potencia y capacidades altas. Además, es necesario que los separadores absorban el electrolito y garanticen el intercambio de gases cuando las celdas están llenas. Mientras que antes se utilizaron telas tejidas, *inter alia*, los materiales de poros finos, tales como velos no tejidos y membranas, actualmente son utilizados predominantemente.
- 25 En las baterías de litio, la aparición de cortocircuitos es un problema. Bajo carga térmica, el separador de batería en las baterías de ion litio puede fundirse y por lo tanto puede llevar a un cortocircuito con consecuencias devastadoras. Riesgos similares existen si las baterías de litio se dañan mecánicamente o se sobrecargan debido a partes electrónicas defectuosas en los dispositivos de carga.
- 30 Para aumentar la seguridad de las baterías de ion litio, fueron desarrollados en el pasado separadores de desconexión (membranas de desconexión). Estos separadores especiales cierran sus poros muy rápidamente a una temperatura determinada, que es significativamente menor que el punto de fusión o el punto de ignición del litio. Por lo tanto, se previenen en gran parte las consecuencias catastróficas de un cortocircuito en las baterías de litio.
- 35 Sin embargo, al mismo tiempo se desea también una resistencia mecánica alta para los separadores y es asegurada por materiales que tienen altos puntos de fusión. Por ejemplo, las membranas de polipropileno son así ventajosas debido a su buena resistencia a la perforación, pero el punto de fusión del polipropileno de 164°C aproximadamente, es muy cercano al punto de inflamación del litio (170°C).
- 40 Las baterías de alta energía basadas en la tecnología de litio son utilizadas en aplicaciones en las que se trata de tener disponible una cantidad máxima de energía eléctrica en el más pequeño espacio. Este es el caso, por ejemplo, con las baterías para tracción para su uso en vehículos eléctricos y también en otras aplicaciones móviles en donde se requiere una densidad máxima de energía con un peso bajo, por ejemplo, en el campo aeroespacial. En la actualidad, se logran densidades de energía de 350 a 400 Wh/L o de 150 a 200 Wh/kg en baterías de alta energía. Estas altas densidades de energía son logradas mediante el uso de un material especial de electrodo (por ejemplo Li-CoO₂) y utilizando poco material en la carcasa. Así, en las baterías de Li del tipo de celda de bolsa, las unidades individuales de batería están ahora separadas entre sí por sólo una película.
- 45 Por esta razón se formulan incluso mayores exigencias a los separadores en tales celdas, ya que en el caso de un cortocircuito interno y sobrecalentamiento, las reacciones de combustión de tipo explosión se extienden a las celdas vecinas.
- 50 Los materiales del separador para tales aplicaciones deben tener las siguientes propiedades: Deben ser lo más delgados posible para garantizar que necesita poco espacio específico y para mantener baja la resistencia interna. Para garantizar estas bajas resistencias internas, es importante que el separador tenga también una alta porosidad. Además deben ser ligeros, para que se logre un bajo peso específico, y deben ser completamente seguros. Esto significa que, en el caso de un sobrecalentamiento o daño mecánico, los electrodos positivo y negativo deben por todos los medios permanecer separados para prevenir reacciones químicas adicionales causantes de que las baterías se incendien o estallen.
- 55
- 60
- 65

Se conoce en la técnica previa el combinar membranas de polipropileno con capas adicionales formadas por materiales que tienen puntos de fusión más bajos, por ejemplo de polietileno. En el caso de un sobrecalentamiento causado por un cortocircuito u otras influencias externas, se funde la capa de polietileno y cierra los poros de la capa porosa de polipropileno, con lo cual se interrumpe el flujo de iones y por lo tanto el flujo de corriente en la batería. Naturalmente, con una elevación adicional de temperatura (> 160°C), la capa de polipropileno también se funde y un cortocircuito interno causado por el contacto entre el ánodo y el cátodo y los problemas resultantes, tales como combustión y explosión espontáneas, ya no pueden evitarse. Además, la adherencia de las capas de polietileno a polipropileno es problemática, de modo que sólo se pueden combinar estas capas por laminación, o sólo polímeros seleccionados de estas dos clases se pueden co-extruir. En aplicaciones de alta energía, estos separadores ofrecen sólo seguridad insuficiente. Una película de este tipo se describe en WO 2010048395.

La US2011171523 describe un separador resistente al calor, que se obtiene por medio de un procedimiento con disolventes. Aquí, partículas inorgánicas (yeso, silicatos o alúmina) forman compuestos en un primer paso en la materia prima (UHMW-PE) junto con un aceite. Esta mezcla entonces es extruida a través de una tobera para formar una película preliminar, el aceite entonces se elimina de la película preliminar por medio de un disolvente para crear los poros, y esta película entonces se estira subsiguientemente para formar el separador. En este separador, las partículas inorgánicas entonces aseguran la separación entre el ánodo y el cátodo en la batería, aún en el caso de sobrecalentamiento severo.

Sin embargo, este procedimiento tiene la desventaja de que las partículas contribuyen a la debilitación de las propiedades mecánicas del separador y por otro lado, debido a aglomerados de las partículas, pueden aparecer defectos y estructura de poros desiguales.

La US2007020525 describe un separador cerámico que se obtiene por el procesamiento de partículas inorgánicas con un aglutinante basado en un polímero. Este separador también asegura que el ánodo y el cátodo en la batería permanezcan separados en caso de sobrecalentamiento severo. Sin embargo, el procedimiento de producción es complejo y las propiedades mecánicas del separador son insuficientes.

La DE19838800 propone un separador eléctrico con una estructura compuesta que comprende un sustrato flexible, plano, provisto de una pluralidad de aberturas y con una laminación sobre el mismo. El material del sustrato se selecciona a partir de metales, aleaciones, plásticos, vidrio y fibras de carbono o una combinación de estos materiales y la laminación es una laminación cerámica, plana, continua, porosa que no conduce la electricidad. El uso de la laminación cerámica proporciona resistencia térmica y química. Sin embargo, estos separadores son muy gruesos debido al material de sustrato y han resultado problemáticos en términos de la producción, ya que una laminación perfecta de área grande sólo puede ser producida con un coste técnico considerable.

En la DE10208277, el peso y el espesor del separador se redujeron usando una tela polimérica no tejida, sin embargo las modalidades descritas en este documento de un separador tampoco cumplen todos los requisitos formulados a un separador para una batería de litio de alta energía, en particular porque, de acuerdo con las enseñanzas de esta solicitud, se otorgó un valor especial a tener poros en el separador tan grandes como sea posible. Con las partículas descritas allí, que son de hasta 5 µm en tamaño, no es posible, sin embargo, producir separadores de 10 a 40 µm de espesor, ya que allí sólo unas pocas partículas se apoyarían una encima de la otra. El separador así tendría inevitablemente una densidad alta de defectos e imperfecciones (por ejemplo orificios, rasgaduras, etc.).

La WO 2005038946 describe un separador resistente al calor formado por un sustrato hecho de fibras poliméricas tejidas o no tejidas con una capa cerámica, inorgánica y porosa sobre y en este sustrato, que está unida mediante un adhesivo al sustrato. Aquí también, la garantía de una laminación perfecta y también el espesor y peso resultantes, han de ser considerados como problemáticos.

La laminación de películas estiradas de polipropileno con materiales inorgánicos sólo se implementó rara vez hasta ahora, ya que es sabido que la sola adherencia de capas orgánicas de laminación es insuficiente y por lo tanto tienen que agregarse agentes adhesivos. Este problema se describe por ejemplo en la US4794136. Aquí se describe el uso de un imprimador de melamina/acrilato como un agente adhesivo entre las películas de poliolefina y las laminaciones de PVDC. Sin embargo, los agentes adhesivos tienden a cerrar los poros y así aumentar innecesariamente la resistencia. El descascarillado de la laminación durante la fabricación de la batería constituye un riesgo adicional para la seguridad. Además, los agentes adhesivos son insolubles en los electrolitos orgánicos utilizados en las baterías de Li, *inter alia*, para no influir negativamente en la conductividad del electrolito.

La EP1173330 se refiere al uso de una película de boPP como película de sustrato en la producción de condensadores cerámicos. La película multicapa está formada por una capa de base y por lo menos una capa de cubierta (A), en donde la capa de cubierta (A) contiene un polímero de propileno y por lo menos una poliolefina incompatible y en donde la poliolefina incompatible es un LDPE, HDPE, MDPE, copolímero de etileno-propileno o un polímero de ciclolefina o un polímero sindiotáctico. La película está dotada sobre una superficie de una laminación cerámica y esta laminación se seca y a continuación se separa de la

película de sustrato. En esta invención se aprovecha una adherencia baja de la laminación cerámica sobre la película de boPP. Dentro del alcance de la invención presente, se encontró sorprendentemente que los separadores de polipropileno pueden ser laminados parcialmente con una cierta estructura de superficie sin el uso de imprimadores, presentando las partículas, con el uso de una pequeña cantidad de aglutinante o aún sin aglutinante, una adherencia en la estructura de superficie y muestran una adherencia que es suficiente para el procesamiento posterior. La adherencia con respecto a muchas laminaciones también se da aquí sin el uso de un imprimador.

Los separadores de poliolefina pueden ser producidos actualmente por procedimientos diferentes: los procedimientos de relleno; estiramiento en frío, los procedimientos de extracción y los procedimientos de cristalita β . Estos procedimientos se diferencian básicamente en los mecanismos diferentes por medio de los cuales se producen los poros.

A manera de ejemplo, las películas porosas pueden fabricarse mediante la adición de cantidades muy altas de relleno. Los poros aparecen al estirar debido a la incompatibilidad de los rellenos con la matriz del polímero. Sin embargo, las cantidades grandes de relleno de hasta 40% en peso, que son necesarias para alcanzar altas porosidades, dañan apreciablemente la resistencia mecánica a pesar del alto estiramiento y por lo tanto estos productos no pueden ser utilizados como separadores en una celda de alta energía.

En lo que se conoce como procedimientos de extracción, los poros se generan en principio disolviendo un componente de la matriz polimérica por medio de disolventes convenientes. Aquí se han desarrollado un gran número de variaciones, las cuales difieren por el tipo de aditivos y disolventes apropiados. Pueden extraerse tanto aditivos orgánicos como inorgánicos. Esta extracción puede llevarse a cabo como el último paso del procedimiento en la producción de la película o puede combinarse con un paso de estiramiento subsiguiente. En este caso, es desventajoso el paso ecológicamente y económicamente delicado de extracción.

Un procedimiento más antiguo pero exitoso se basa en un estiramiento de la matriz polimérica a temperaturas muy bajas (estiramiento en frío). Para este fin, la película se extruye primero y luego se temple durante varias horas para incrementar el componente cristalino. En el siguiente paso del procedimiento, se realiza el estiramiento en frío en la dirección longitudinal a temperaturas muy bajas para producir un gran número de defectos en la forma de micro-grietas muy pequeñas. Esta película pre-estirada con defectos se estira entonces de nuevo en la misma dirección a una temperatura más alta y con factores más altos, aumentando de tamaño los defectos para formar poros, que forman una estructura de tipo de red. Estas películas combinan altas porosidades así como buena resistencia mecánica en la dirección en que se estiran, generalmente en la dirección longitudinal. Sin embargo, la resistencia mecánica en la dirección transversal permanece inadecuada, por lo cual la resistencia a la perforación es baja y hay una tendencia alta a empalmes en la dirección longitudinal. En general, el procedimiento muy costoso.

Otro procedimiento conocido para la producción de películas porosas se basa en la mezcla de agentes de nucleación β al polipropileno. Como resultado del agente de nucleación β , el polipropileno forma lo que es conocido como cristalita β en altas concentraciones a medida que la masa fundida se enfría. Con el estiramiento longitudinal posterior, la fase β se transforma en la modificación alfa del polipropileno. Ya que estas formas cristalinas diferentes varían en cuanto a densidad, aparecen también aquí inicialmente muchos defectos microscópicos, que se rasgan por el estiramiento para formar poros. Las películas producidas por este procedimiento tienen buenas porosidades y buenas resistencias mecánicas en las direcciones longitudinal y transversal y son muy rentables. En comparación con los separadores monoaxialmente estirados en frío, ellos forman una estructura de superficie esencial para la invención. Estas películas, se denominarán también en lo que sigue películas porosas β . Para mejorar la porosidad, puede introducirse una mayor orientación en la dirección longitudinal antes del estiramiento transversal.

El objetivo de la invención presente fue por lo tanto proporcionar una película flexible porosa que tiene por una parte una porosidad y permeabilidad altas y tiene excelente resistencia mecánica y por otro lado es laminada con materiales resistentes al calor y que, en el caso de un sobrecalentamiento, protege al ánodo y al cátodo contra un contacto directo una vez que la película porosa se ha fundido. Esta película entonces debe asegurar seguridad suficiente, aún en baterías de alta energía. Además, la película flexible porosa debe también ofrecer suficiente protección contra cortocircuitos internos cuando se usa como membrana separadora.

Se ha encontrado sorprendentemente que las películas de separador laminadas inorgánicamente, preferiblemente cerámicamente, basadas en películas porosas de poliolefina, que proporcionan la seguridad necesaria, pueden fabricarse cuando la laminación cerámica es aplicada a una película porosa biaxialmente orientada, de una capa o de capas múltiples, cuya porosidad es producida convirtiendo el polipropileno β cristalino cuando se estira la película, incluyendo la película porosa por lo menos una capa porosa y esta capa contiene por lo menos un polímero de propileno y un agente de nucleación β y en donde la película, antes de la laminación, tiene un valor de Gurley de <1.000 s y la laminación es aplicada en cantidades tan pequeñas que no se forma una capa continua en la superficie de la película.

De esta manera, el objeto de la presente invención es una película porosa biaxialmente orientada, de una capa o de capas múltiples, de acuerdo con la reivindicación 1.

5 Película separadora

10 Las películas separadoras, parcialmente laminadas, inorgánicas, preferiblemente cerámicas de acuerdo con la invención basadas en películas porosas de poliolefina comprenden una película biaxialmente orientada porosa hecha de polipropileno (BOPP) con muy alta porosidad y alta permeabilidad de <1.000 s (valor de Gurley). El uso de dichas películas de BOPP como películas separadoras ya es conocido. Estas películas contienen preferiblemente agentes de nucleación β . La porosidad de la película de acuerdo con la invención se produce por la conversión del polipropileno β cristalino durante el estiramiento de la película, estando presente por lo menos un agente de nucleación β en la película.

15 Las películas de BOPP porosas de este tipo también son particularmente convenientes para el uso como separadores en condensadores de doble capa (DLCs).

20 Las películas porosas usadas de acuerdo con la invención para la laminación, después de un estiramiento longitudinal, tienen una orientación moderada en la dirección longitudinal y a continuación se orientan en la dirección transversal, de manera que, como película de BOPP, tienen una alta porosidad y una muy alta permeabilidad y se reduce la tendencia al empalme en dirección longitudinal. Aquí, es ventajoso realizar este estiramiento transversal con una velocidad de estiramiento muy baja, preferiblemente menor que 40 %/s.

25 Las películas usadas de acuerdo con la invención para la laminación pueden ser de una sola capa o de múltiples capas. La producción de tal película de polipropileno porosa de una capa o de múltiples capas, en la que el polímero de polipropileno y el agente de nucleación β se funden en un extrusor y son extruidos a través de una tobera plana sobre un rodillo de extracción, ya se ha descrito en detalle en la DE-A-102010018374. La película fundida se enfría sobre el rodillo de extracción, con la formación de cristalita β y se solidifica. A continuación, esta película es estirada en la dirección longitudinal y luego inmediatamente en la dirección transversal.

35 En lugar del estiramiento transversal inmediato, las películas que se utilizan de acuerdo con la invención para la laminación pueden también enrollarse después del estiramiento en la dirección longitudinal y en un momento posterior pueden desenrollarse en un segundo procedimiento de estiramiento transversal, calentarse a la temperatura de estiramiento transversal y estirarse en la dirección transversal, siendo la velocidad del procedimiento en el procedimiento de estiramiento longitudinal mayor o menor que la velocidad del procedimiento en el procedimiento de estiramiento transversal.

40 Las películas porosas de BOPP utilizadas para la laminación de acuerdo con la invención comprenden por lo menos una capa porosa, que se forma a partir de polímeros de propileno, que son homopolímeros de propileno y copolímeros de bloque de propileno y contiene agentes de nucleación β . Si es adecuado, otras poliolefinas también pueden estar presentes en pequeñas cantidades, siempre que no afecten negativamente a la porosidad y a otras propiedades esenciales. Además, la capa microporosa contiene adicionalmente aditivos convencionales cuando sea apropiado, por ejemplo agentes estabilizadores y/o de neutralización, en cantidades efectivas en cada caso.

50 Los homopolímeros de propileno adecuados contienen 98 a 100% en peso, preferiblemente 99 a 100% en peso, de unidades de propileno y tienen un punto de fusión (DSC) de 150 °C o mayor, preferiblemente 155 a 170 °C y generalmente un índice de flujo de fusión de 0,5 a 10 g/10 min, preferiblemente 2 a 8 g/10 min, a 230 °C y una fuerza de 2,16 kg (DIN 53735). Los homopolímeros de propileno isotácticos con un componente soluble en n-heptano menor que 15% en peso, preferiblemente 1 a 10% en peso, representan los homopolímeros de propileno preferidos para la capa. Pueden utilizarse también ventajosamente homopolímeros de propileno isotácticos con una alta isotacticidad de la cadena de por lo menos 96%, preferiblemente 97 - 99% (¹³C-RMN; procedimiento de tríada). Estas materias primas son conocidas como polímeros HIPP (polipropileno altamente isotáctico) o HCPP (polipropileno altamente cristalino) en la técnica previa y se caracterizan por una alta estereoregularidad de las cadenas de polímero, mayor cristalinidad y un mayor punto de fusión (comparado con los polímeros de propileno con una isotacticidad de ¹³C-RMN de 90 a <96%, que pueden ser usados igualmente).

60 Los copolímeros de bloque de propileno tienen un punto de fusión de más de 140 a 170 °C, preferiblemente de 145 a 165 °C, particularmente de 150 a 160 °C y un intervalo de fusión que comienza sobre 120 °C, preferiblemente en un intervalo de 125 - 140 °C. El contenido de comonomero, preferiblemente el contenido de etileno, es por ejemplo entre 1 y 20% en peso, preferiblemente entre 1 y 10% en peso. El índice de flujo de fusión de los copolímeros de bloque de propileno está generalmente en un intervalo de 1 a 20 g/10 min, preferiblemente 1 a 10 g/10 min.

Cuando sea adecuado, la capa porosa puede contener además otras poliolefinas, mientras no afecten negativamente a las propiedades, en particular a la porosidad y la resistencia mecánica. Por ejemplo,

otras poliolefinas son copolímeros estadísticos de etileno y propileno con un contenido de etileno de 20% en peso o menos, copolímeros estadísticos de propileno con olefinas de C₄-C₈, con un contenido de olefina de 20% en peso o menor, terpolímeros de propileno, etileno y butileno con un contenido de etileno del 10% en peso o menor y con un contenido de butileno de 15% en peso o menor.

5

En una modalidad preferida, la capa porosa se forma solamente de homopolímero de propileno y/o copolímero de bloque de propileno y agente de nucleación β y cuando sea adecuado, un agente estabilizador y neutralizante.

10

En una modalidad preferida, las películas porosas de BOPP utilizadas de acuerdo con la invención para la laminación no comprenden ninguna poliolefina producida por medio de los llamados catalizadores de metaloceno.

15

En general, todos los aditivos conocidos que promueven la formación de cristales β de polipropileno al enfriar una masa fundida de polipropileno, son adecuados como agentes de nucleación β para la capa porosa. Tales agentes de nucleación β y también su forma de actuación en una matriz de polipropileno, son conocidos *per se* en la técnica previa y serán descritos en detalle posteriormente.

20

Se conocen diversas fases cristalinas de polipropileno. Cuando se enfría una masa fundida, generalmente se forma de manera predominante el PP cristalino α , cuyo punto de fusión cae en el intervalo de 155 – 170 °C, preferiblemente 158 – 162 °C. Por medio de un control específico de temperatura, puede generarse una baja proporción de fase β cristalina cuando se enfría la masa fundida, cuya fase tiene un punto de fusión mucho menor en comparación con la modificación monoclinica α , con valores de 145 – 152 °C, preferiblemente 148 – 150 °C. En la técnica previa, se conocen aditivos que conducen a una proporción aumentada de la modificación β cuando se enfría el polipropileno, por ejemplo γ -quinacridona, dihidroquinacridina o sales de calcio del ácido ftálico.

25

30

Para los fines de la invención presente, preferiblemente se utilizan agentes de nucleación β altamente activos, los cuales, cuando se enfría una masa fundida de homopolímero de propileno, producen una proporción β de 40 - 95%, preferiblemente de 50 - 85% (DSC). La proporción β es determinada a partir del DSC de la masa fundida enfriada de homopolímero de propileno. A manera de ejemplo, se prefiere un sistema de nucleación β de dos componentes formado de carbonato de calcio y ácidos dicarboxílicos orgánicos, que se describe en la DE 3610644, a la cual se hace aquí referencia expresamente. Las sales de calcio de los ácidos dicarboxílicos, tales como pimelato de calcio o suberato de calcio, son especialmente ventajosas, como se describe en DE 4420989, a la que también se hace referencia expresamente. También las dicarboxamidas descritas en la EP-0557721, en particular N,N-diciclohexil-2,6-naftalen dicarboxamidas, son agentes de nucleación β adecuados. Además, se prefiere el uso de los agentes de nucleación a nanoescala descritos en la WO2011047797A1, a la que se hace referencia aquí expresamente, por ejemplo tales como pimelato de calcio-nano y suberato de calcionano. En el contexto de la invención presente, "nanoescala" significa un diámetro promedio de partícula en el intervalo de 1 a 500 nm.

35

40

45

Además de los agentes de nucleación β , es importante mantener un cierto intervalo de temperatura y tiempos de permanencia a estas temperaturas mientras se enfría la película fundida no estirada con el fin de obtener una alta proporción de polipropileno cristalino β . La película fundida se enfría preferiblemente a una temperatura entre 60 y 140°C, particularmente 80 y 130°C, por ejemplo 85 a 128°C. El enfriamiento lento también favorece igualmente el crecimiento de la cristallita β y por lo tanto la velocidad de extracción, es decir, la velocidad a la cual la película fundida pasa sobre el primer rodillo de enfriamiento, debe ser lenta para que los tiempos de permanencia necesarios a las temperaturas seleccionadas sean suficientemente largos. La velocidad de extracción es preferiblemente menor que 25 m/min, particularmente de 1 a 20 m/min. El tiempo de permanencia generalmente es 20 a 300 s; preferiblemente 30 a 200 s.

50

55

La capa porosa contiene de 50 a 85% en peso de homopolímeros de propileno, 15 a 50% en peso de copolímero de bloque de propileno y 50 – 10.000 ppm de por lo menos un agente de nucleación β con respecto al peso de la capa porosa.

60

65

En una modalidad adicional de la invención, pueden estar presentes poliolefinas adicionales en la capa porosa. La proporción de homopolímero de propileno o del copolímero de bloque se reduce así por consiguiente. Por ejemplo, los polietilenos son utilizados como poliolefinas adicionales. Generalmente, la cantidad de polímeros adicionales, en particular basados en el polietileno, en la capa es 0 a <40% en peso, preferiblemente 5 a 30% en peso, en particular 10 a 25% en peso. De la misma manera, dicha fracción de homopolímero de propileno o copolímero de bloque de propileno se reduce cuando se utilizan cantidades más grandes de hasta un 5% en peso de agente de nucleación. Además, la capa puede contener agentes estabilizadores y de neutralización convencionales, así como cuando sea adecuado otros aditivos, en las cantidades bajas usuales de menos de 2% en peso.

La capa porosa contiene 50 a 85% en peso, preferiblemente 60 a 75% en peso, de homopolímeros de propileno y 15 a 50% en peso de copolímeros de bloque de propileno, preferiblemente 25 a 40% en peso

y 50 a 10.000 ppm de por lo menos un agente de nucleación β , con respecto al peso de la capa y cuando sea adecuado los aditivos ya mencionados, tales como agentes estabilizadores y neutralizantes. En este caso también es cierto que otras poliolefinas pueden estar contenidas en una cantidad de 0 a < 10% en peso, preferiblemente 0 a 5% en peso, particularmente 0,5 a 2% en peso y la proporción del homopolímero de propileno o del copolímero de bloque entonces se reduce de manera correspondiente.

Modalidades particularmente preferidas de la película porosa de acuerdo con la invención contienen de 50 a 10.000 ppm, preferiblemente 50 a 5.000 ppm, en particular 50 a 2.000 ppm, de pimelato de calcio o suberato de calcio a nanoescala como agente de nucleación β en la capa porosa, prefiriéndose pimelatos de calcio o suberatos de calcio a nanoescala.

La película porosa puede ser de una capa o de capas múltiples. El espesor de la película generalmente cae en un intervalo 10 a 100 μm , preferiblemente 15 a 60 μm , por ejemplo 15 a 40 μm . La película porosa puede dotarse en su superficie de un tratamiento de corona, de llama o de plasma para mejorar el llenado con electrolitos.

En una modalidad de capas múltiples, la película comprende capas porosas adicionales, formadas como se describió antes, no teniendo que ser la composición de las varias capas porosas necesariamente idéntica. Para modalidades de capas múltiples, el espesor de las capas individuales es generalmente de 2 a 50 μm .

La densidad de la película porosa a laminar está generalmente en el intervalo de 0,1 a 0,6 g/cm^3 , preferiblemente de 0,2 a 0,5 g/cm^3 . La laminación parcial aplicada no cambia apreciablemente la densidad de la película porosa, o sólo la cambia en menor grado de aproximadamente 1 a 5%.

El punto de burbuja de la película a laminar no debe ser mayor de 350 nm, preferiblemente en el intervalo de 20 a 350 nm, en particular de 40 a 300 nm, particularmente preferente de 50 a 300 nm y el diámetro de poro promedio debe estar en el intervalo de 50 a 100 nm, preferiblemente en el intervalo de 60 - 80 nm.

La porosidad de la película porosa (película de BOPP) a laminar generalmente cae en un intervalo de 30% a 80%, preferiblemente 50% a 70%.

La película porosa (película de BOPP) a laminar tiene una rugosidad R_z definida (DIN 4768, corte de 2,5 mm) de 0,02 μm a 6 μm , preferiblemente de 0,3 a 6 μm , particularmente preferente de 0,5 a 5 μm , en particular 0,5 a 3,5 μm .

La película porosa (película de BOPP) a laminar preferiblemente tiene una actividad β de 35% a 99%.

En una modalidad adicional, la película porosa de BOPP a laminar tiene una función de interrupción. La función de interrupción puede estar integrada en la película porosa, de manera que la película porosa, aparte de los materiales antes mencionados, contenga adicionalmente los materiales de interrupción especificados más adelante. Alternativamente, la función de interrupción está presente en forma de una capa de interrupción específica en la película porosa de BOPP a laminar. En este caso, la película porosa de BOPP a laminar tiene por lo menos dos capas, formando el material de interrupción, junto con los polímeros de la película porosa, la capa de interrupción. Si la capa de interrupción está presente como capa de interrupción específica, el espesor de esta capa de interrupción separada es preferiblemente 3 a 25 μm , en particular 5 a 15 μm . Cuando sea adecuado, la película porosa puede comprender también dos capas de interrupción, que se forman a partir de una mezcla de los polímeros de la película porosa y del material de interrupción.

Los polietilenos, tales como HDPE o MDPE, son preferidos como materiales de interrupción. Estos son generalmente incompatibles con el polipropileno y forman una fase separada en la mezcla con polipropileno. La presencia de una fase separada se manifiesta por ejemplo en una medición de DSC, por un pico de fusión separado en la zona del punto de fusión del polietileno, generalmente en un intervalo de 115 - 140 $^{\circ}\text{C}$.

El HDPE generalmente tiene un MFI (50 N/190 $^{\circ}\text{C}$) mayor que 0,1 a 50 g/10 min, preferiblemente 0,6 a 20 g/10 min, medido de acuerdo con DIN 53 735 y un coeficiente de viscosidad, medido de acuerdo con DIN 53 728, parte 4, o ISO 1191, en el intervalo de 100 a 450 cm^3/g , preferiblemente 120 a 280 cm^3/g . La cristalinidad es 35 a 80%, preferiblemente 50 a 80%. La densidad, medida a 23 $^{\circ}\text{C}$ de acuerdo con DIN 53 479, procedimiento A, o ISO 1183, está en el intervalo de > 0,94 a 0,97 g/cm^3 . El punto de fusión, medido mediante DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), está entre 120 $^{\circ}\text{C}$ y 145 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de 125 - 140 $^{\circ}\text{C}$.

El MDPE adecuado generalmente tiene un MFI (50 N/190 $^{\circ}\text{C}$) mayor que 0,1 a 50 g/10 min, preferiblemente 0,6 a 20 g/10 min, medido de acuerdo con DIN 53 735. La densidad, medida a 23 $^{\circ}\text{C}$ de acuerdo con DIN 53 479, procedimiento A o ISO 1183, está en el intervalo de > 0,925 a 0,94 g/cm^3 . El punto de fusión, medido mediante DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), está entre 115 $^{\circ}\text{C}$ y 130 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de 120 - 125 $^{\circ}\text{C}$.

También es ventajoso de acuerdo con la invención que el polietileno tenga un intervalo de fusión estrecho. Esto significa que en un DSC del polietileno, el inicio del intervalo de fusión y el final del intervalo de fusión están separados uno del otro como máximo por 10 K, preferiblemente 3 a 8 K. Aquí, el comienzo del intervalo de fusión está constituido por la activación extrapolada y el final del intervalo de fusión está en consecuencia constituido por el final extrapolado de la curva de fusión (velocidad de calentamiento 10 K/min.).

El material que forma la función de interrupción, en particular el polietileno, es utilizado en la película porosa de BOPP de acuerdo con la invención junto con los polímeros de la película porosa, preferiblemente en cantidades de por lo menos 5% en peso en relación con los polímeros de propileno existentes y/o copolímeros de bloque de propileno existentes, particularmente preferente en cantidades de por lo menos 10% en peso.

La película porosa dotada de una función de interrupción tiene los intervalos preferidos antes descritos en cuanto a la porosidad, la permeabilidad, la nucleación β , el estiramiento transversal, la composición del polímero, la producción, la densidad, el punto de burbuja, la rugosidad de la superficie y/o la actividad β . Éstos son también explícitamente parte de la invención y de la descripción de la misma para esta modalidad, sin que éstos sean repetidos explícitamente en este lugar.

Laminación inorgánica, preferiblemente cerámica

La película porosa biaxialmente orientada de una sola capa o de múltiples capas de acuerdo con la invención, con o sin la función de interrupción, tiene por lo menos en un lado de la superficie, una laminación parcial inorgánica, preferiblemente cerámica. En este contexto, el término "parcialmente" significa que la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica no cubre la superficie entera de un lado de la película. Generalmente, solamente un área de hasta 95% de la superficie entera de un lado de la película se cubre con la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica, preferiblemente 10 a 95%, especialmente preferente 20 a 95%, en particular 25 a 90%, se cubre con la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica. La laminación parcial permite por un lado la protección suficiente contra cortocircuitos internos y por otro lado una permeabilidad suficiente de la película porosa laminada de < 1.200 s Gurley.

En una modalidad preferida, ambos lados de la película están dotados de la laminación parcial inorgánica, preferiblemente cerámica.

La laminación o el material de la laminación parcial son eléctricamente aislante.

La laminación inorgánica, preferiblemente de cerámica de la invención comprende partículas de cerámica, lo que también incluye partículas inorgánicas. El tamaño de las partículas, expresado como valor D50, está en el intervalo entre 0,005 y 10 μm , preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 7 μm . El tamaño exacto de la partícula es seleccionado de acuerdo con el espesor de la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica. Aquí se ha encontrado que el valor D50 no debe ser mayor del 50% del espesor de la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica, preferiblemente no debe ser mayor del 33% del espesor de la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica, en particular no debe ser mayor del 25% del espesor de la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica. En una modalidad particularmente preferida de la invención, el valor D90 no es mayor del 50% del espesor de la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica, preferiblemente no mayor del 33% del espesor de la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica, en particular no mayor del 25% del espesor de la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica.

En el contexto de la presente invención, se entiende como partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas, todos los minerales naturales o sintéticos, siempre e que tengan los tamaños de partícula antes mencionados. Las partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas, no están sometidas a ninguna limitación en términos de la geometría de las partículas, sin embargo, se prefieren partículas esféricas. Además, las partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas pueden estar presentes en forma cristalina, parcialmente cristalina (mínimo 30% de cristalinidad) o en la forma no cristalina.

En el contexto de la presente invención se entiende que partículas cerámicas significa materiales a base de materias primas de silicato, materias primas de óxido, en particular óxidos metálicos y/o materias primas no de óxido y no metálicas.

Las materias primas adecuadas de silicato incluyen materiales que tienen un tetraedro de SiO_4 , por ejemplo silicatos de capa o de entramado.

Ejemplos de materias primas de óxido adecuadas, en particular óxidos metálicos incluyen por ejemplo alúminas, óxidos de circonio, titanato de bario, titanatos de zirconato de plomo, ferritas y óxido de zinc.

Las materias primas adecuadas no de óxido y no metálicas son por ejemplo carburo de silicio, nitruro de silicio, nitruro de aluminio, nitruro de boro, boruro de titanio y siliciuro de molibdeno.

5 Otras partículas usadas de acuerdo con la invención están compuestas por materiales eléctricamente aislantes, preferiblemente un óxido no conductor de la electricidad de los metales Al, Zr, Si, Sn, Ti y/o Y. La producción de dichas partículas se describe detalladamente en la DE-A-10208277, por ejemplo.

10 Entre las partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas, se prefieren en particular partículas a base de óxidos de silicio con la fórmula molecular SiO_2 y también óxidos mezclados con la fórmula molecular AlNaSiO_2 y óxidos de titanio con la fórmula molecular TiO_2 pudiendo éstos estar presentes en forma cristalina, amorfa o mixta. Preferiblemente las partículas inorgánicas, con preferencia cerámicas, son materiales policristalinos, en particular aquellos con una cristalinidad mayor que 30%.

15 La cantidad de aplicación de la laminación parcial inorgánica, preferiblemente cerámica, es preferiblemente de $0,1 \text{ g/m}^2$ a 20 g/m^2 , en particular de $0,5 \text{ g/m}^2$ a 10 g/m^2 , en relación con las partículas, o en el caso que se use un aglutinante, las partículas más aglutinante después del secado.

20 La cantidad de aplicación de las partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas, es preferiblemente de $0,08 \text{ g/m}^2$ a 18 g/m^2 , en particular de $0,4 \text{ g/m}^2$ a 8 g/m^2 , con respecto a las partículas después del secado.

La laminación inorgánica, preferiblemente de cerámica de acuerdo con la invención comprende partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas, que preferiblemente tienen una densidad en el intervalo de $1,5$ a 8 g/cm^3 , preferiblemente de 2 a 5 g/cm^3 .

25 La laminación inorgánica, preferiblemente de cerámica de acuerdo con la invención comprende partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas, que preferiblemente tienen una dureza de por lo menos 2 en la escala de Mohs.

30 La laminación inorgánica, preferiblemente cerámica de acuerdo con la invención comprende partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas, que preferiblemente tienen una temperatura de fusión de por lo menos 160°C , en particular por lo menos 180°C , particularmente preferible por lo menos 200°C . Además, dichas partículas tampoco deben descomponerse a las temperaturas especificadas. Las especificaciones antes mencionadas pueden ser determinadas mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, DSC (calorimetría de barrido diferencial) o TG (termogravimetría).

35 La laminación inorgánica, preferiblemente cerámica de acuerdo con la invención comprende partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas, que preferiblemente tienen una resistencia a la compresión de por lo menos 100 kPa, especialmente preferible de por lo menos 150 kPa, en particular por lo menos 250 kPa. Resistencia a la compresión significa que por lo menos 90% de las partículas presentes no han sido destruidas por la presión que actúa.

40 Se prefieren laminaciones que tienen un espesor de $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ a $10 \text{ }\mu\text{m}$ y partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas en el intervalo entre $0,02$ y $5 \text{ }\mu\text{m}$ (valor d50), preferiblemente en el intervalo de $0,05$ a $2 \text{ }\mu\text{m}$ (valor d50).

45 Se prefieren especialmente las laminaciones que (i) tienen un espesor de $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ a $10 \text{ }\mu\text{m}$ y (ii) contienen partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas en el intervalo entre $0,02$ y $5 \text{ }\mu\text{m}$ (valor d50), preferiblemente en el intervalo de $0,05$ a $2 \text{ }\mu\text{m}$ (valor d50), cuya resistencia a la compresión es por lo menos 100 kPa, particularmente preferible por lo menos 150 kPa, en particular por lo menos 250 kPa.

50 Se prefieren especialmente las laminaciones que (i) tienen un espesor de $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ a $10 \text{ }\mu\text{m}$ y (ii) contienen partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas en el intervalo entre $0,02$ y $5 \text{ }\mu\text{m}$ (valor d50), preferiblemente en el intervalo de $0,05$ a $2 \text{ }\mu\text{m}$ (valor d50), cuya resistencia a la compresión es por lo menos 100 kPa, particularmente preferible por lo menos 150 kPa, en particular por lo menos 250 kPa y el valor d50 no es mayor que 50% del espesor de la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica, preferiblemente no mayor que 33% del espesor de la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica, en particular no mayor que 25% del espesor de la laminación inorgánica, preferiblemente cerámicas.

60 La laminación inorgánica, preferiblemente cerámica de acuerdo con la invención, aparte de las partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas antes mencionadas, también pueden contener por lo menos un aglutinante de consolidación final seleccionado del grupo de los aglutinantes basados en bicloruro de polivinileno (PVDC), poliacrilatos, polimetacrilatos, iminas de polietileno, poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliuretanos, policarbonatos, aglutinantes de silicato, poliolefinas injertadas, polímeros de la clase de los polímeros halogenados, por ejemplo PTFE y mezclas de los mismos.

65 Los aglutinantes utilizados de acuerdo con la invención deben ser aislantes eléctricamente, es decir, no deben exhibir conductividad eléctrica alguna. Aislado eléctricamente o sin conductividad eléctrica significa que estas propiedades pueden estar presentes en un grado pequeño, pero no aumentan los valores para la película sin laminar.

La cantidad de aplicación del aglutinante de consolidación final seleccionado del grupo de aglutinantes basado en bicloruro de polivinileno (PVDC), poliácridatos, polimetacrilatos, polietileniminas, poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliuretanos, policarbonatos, aglutinantes de silicato, poliolefinas injertadas, polímeros de la clase de los polímeros halogenados, por ejemplo PTFE, y mezclas de los mismos es preferiblemente 0,05 g/m² a 10 g/m², en particular 0,1 g/m² a 5 g/m², [sólo aglutinante, secado]. Los intervalos preferidos para los aglutinantes basados en bicloruro de polivinileno (PVDC) son 0,05 g/m² a 10 g/m², preferiblemente de 0,1 g/m² a 5 g/m² (sólo aglutinante, secado).

En el caso de utilizar un aglutinante, la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica de acuerdo con la invención, con respecto al aglutinante y partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas en el estado seco, comprenden 98% en peso a 50% en peso de partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas y 2% en peso a 50% en peso de aglutinante, seleccionado del grupo de los aglutinantes basados en bicloruro de polivinileno (PVDC), poliácridatos, polimetacrilatos, polietileniminas, poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliuretanos, policarbonatos, aglutinantes de silicato, poliolefinas injertadas, polímeros de la clase de polímeros halogenados, por ejemplo PTFE y mezclas de los mismos, prefiriéndose entre los aglutinantes los aglutinantes de consolidación final a base de bicloruro de polivinileno (PVDC). Además, la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica de acuerdo con la invención también puede contener aditivos en un grado limitado, que son necesarios para el manejo de la dispersión.

La laminación inorgánica, preferiblemente cerámica de acuerdo con la invención se aplica por medio de técnicas conocidas de laminación, por ejemplo rascado o rociado o impresión, como polvo o como dispersión, sobre la película porosa de BOPP.

En una variante, la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica se aplica como dispersión. Estas dispersiones, aparte de las partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas de acuerdo con la invención, comprenden por lo menos uno de los aglutinantes antes mencionados, preferiblemente aglutinantes a base de bicloruro de polivinileno (PVDC), y/o agua y/o sustancias opcionalmente orgánicas, que mejoran la estabilidad de la dispersión o aumentan la humectabilidad de la película porosa de BOPP. Las sustancias inorgánicas son sustancias orgánicas volátiles, tales como alcoholes monovalentes o polivalentes, en particular aquéllos cuyo punto de ebullición no excede de 140°C. Debido a la disponibilidad, el isopropanol, propanol y etanol son preferidos especialmente.

La aplicación de las partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas, se describe detalladamente por ejemplo en la DE-A-10208277.

Las dispersiones preferidas comprenden:

- i. 20% en peso a 90% en peso, particularmente preferible 30% en peso a 80% en peso de partículas inorgánicas, preferiblemente cerámicas;
- ii. 1% en peso a 30% en peso, particularmente preferible 1,5% en peso al 20% en peso del aglutinante seleccionado del grupo de aglutinantes basados en bicloruro de polivinilideno (PVDC), poliácridatos, polimetacrilatos, polietileniminas, poliésteres, poliamidas, poliimidas, poliuretanos, policarbonatos, aglutinantes de silicato, poliolefinas injertadas, polímeros de la clase de los polímeros halogenados, por ejemplo, PTFE y mezclas de los mismos, prefiriéndose entre los aglutinantes los aglutinantes finales consolidados basados en bicloruro de polivinilideno (PVDC),
- iii. opcionalmente de 0,01 a 3,0% en peso, particularmente preferible de 0,01% en peso a 0,5% en peso, de sustancias orgánicas, que mejoran la estabilidad de la dispersión o aumentan la humectabilidad de la película porosa de BOPP, en particular alcoholes monovalentes o polivalentes,
- iv. opcionalmente de 0,00001% en peso a 10% en peso, particularmente preferible de 0,001% en peso a 5% en peso, de otros aditivos, tales como estabilizadores de dispersión y/o agentes antiespumantes,
- v. agua, de modo que la suma de todos los componentes sea del 100% en peso.

En una modalidad adicional, puede realizarse una laminación en seco de la película porosa. Aquí, las partículas antes descritas se aplican directamente a la superficie de la película porosa utilizando herramientas convenientes, por ejemplo un rascador, un rodillo o similar. En este caso, la laminación aplicada está compuesta sólo por las partículas. De acuerdo con este procedimiento, pueden aplicarse preferiblemente partículas con un tamaño de partícula menor que 5 µm, preferiblemente 0,001 a 2 µm, en particular las partículas a base de silicato o partículas de TiO₂.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para producir la película porosa, laminada, preferiblemente cerámica e inorgánica de BOPP de acuerdo con la invención. De acuerdo con este procedimiento, la película porosa se produce mediante el procedimiento de extrusión o co-extrusión de película plana, que se conoce *per se*. Dentro del alcance de este procedimiento, se procede de manera que la mezcla de homopolímero de propileno y/o copolímero de bloque de propileno y agente de nucleación β y opcionalmente polímeros adicionales (por ejemplo el material que tiene la función de interrupción) se mezcla con la capa respectiva, se funde en un extrusor y opcionalmente, al mismo tiempo y simultáneamente, se extruye o coextruye a través de una tobera plana sobre un rodillo de extracción, sobre el cual la película fundida de una capa o de múltiples capas se solidifica y enfría, formando así la

cristalita β . Las temperaturas y los tiempos de enfriamiento son seleccionados de manera que se produce una máxima proporción de polipropileno β cristalino en la película preliminar. En general, esta temperatura del rodillo o rodillos de extracción es de 60 a 140 °C, preferiblemente de 80 a 130 °C. El tiempo de permanencia a esta temperatura puede variar y debe ser por lo menos de 20 a 300 s, preferiblemente de 30 a 100 s. La película preliminar así obtenida generalmente contiene una proporción de cristalita β de 40 - 95%, preferiblemente de 50 - 85%.

Esta película preliminar con una alta proporción de polipropileno β cristalino es entonces biaxialmente estirada en tal forma que, durante el estiramiento, la cristalita β se convierte en polipropileno α cristalino y se forma una estructura porosa de tipo red. El estiramiento biaxial (orientación) es realizado generalmente sucesivamente, estirándose preferiblemente primero longitudinalmente (en la dirección de la máquina) y luego transversalmente (perpendicularmente a la dirección de la máquina).

Para el estiramiento en la dirección longitudinal, la película preliminar enfriada inicialmente es guiada por uno o más rodillos de calentamiento, que calientan la película a la temperatura apropiada. Esta temperatura es generalmente menor que 140 °C, preferiblemente de 70 a 120 °C. El estiramiento longitudinal entonces es realizado generalmente con ayuda de dos rodillos que corren a velocidades diferentes de acuerdo con la proporción de estiramiento buscada. La relación de estiramiento longitudinal aquí está en el intervalo de 2:1 a 6:1, preferiblemente de 3:1 a 5:1. Para evitar que la orientación sea demasiado alta en la dirección longitudinal, la contracción del ancho durante el estiramiento longitudinal se mantiene baja, por ejemplo ajustando un intersticio de estiramiento comparativamente estrecho. La longitud del intersticio de estiramiento es generalmente de 3 a 100 mm, preferiblemente de 5 a 50 mm. Elementos de fijación, tales como sujetadores en anchura, pueden contribuir también opcionalmente a una contracción baja en anchura. La contracción debe ser inferior al 10%, preferiblemente de 0.5 - 8%, en particular de 1 - 5%.

Siguiendo a este estiramiento longitudinal, la película es primero enfriada otra vez a través de rodillos, que tienen temperatura correspondientemente controlada. Entonces se realiza de nuevo un calentamiento en lo que se conocen como paneles de calentamiento hasta una temperatura de estiramiento transversal, que generalmente es una temperatura de 120 - 145 °C. A continuación se realiza el estiramiento transversal con la ayuda de un marco sujetador correspondiente, estando la relación de estiramiento transversal en un intervalo de 2:1 a 9:1, preferiblemente de 3:1 - 8:1. Con el fin de obtener altas porosidades, el estiramiento transversal se realiza con una velocidad de estiramiento transversal de moderada a lenta de > 0 a 40 %/s, preferiblemente en un intervalo de 0,5% a 30 %/s, en particular de 1% a 15 %/s.

Opcionalmente, después del último estiramiento, generalmente el estiramiento transversal, una superficie de la película puede ser tratada con corona, plasma o llama de acuerdo con uno de los procedimientos conocidos, de manera que se favorece el llenado con electrolito. Al respecto, la superficie es preferiblemente la superficie de la película, que no es laminada a continuación.

Finalmente se realiza opcionalmente un termofijado (tratamiento térmico), en el que la película se mantiene durante aproximadamente 5 a 500 s, preferiblemente 10 a 300 s, a una temperatura de 110 a 150 °C, preferiblemente de 125 a 145 °C, por ejemplo mediante rodillos o una caja de calentamiento de aire. La película es opcionalmente transportada en una manera que converge inmediatamente antes de o durante el termofijado, siendo la convergencia preferiblemente de 5 - 25%, en particular de 8 a 20%. Se entiende que el término convergencia significa un breve acercamiento del marco de estiramiento transversal, de manera que el ancho máximo del marco que se da al final del procedimiento de estiramiento transversal es mayor que el ancho al final del termofijado. Desde luego, lo mismo aplica para el ancho de la banda de la película. El grado en el que el marco de estiramiento transversal se acerca es especificado como convergencia, que se calcula a partir del ancho máximo del marco de estiramiento transversal $B_{\max}$ y el ancho final de la película $B_{\text{película}}$ usando la siguiente fórmula:

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

Finalmente, la película se enrolla en la manera usual utilizando un dispositivo de enrollado.

En los procedimientos secuenciales conocidos, en los que el estiramiento longitudinal y transversal es realizado sucesivamente en un procedimiento, no sólo la velocidad de estiramiento transversal depende de la velocidad del procedimiento. La velocidad de extracción y la velocidad de enfriamiento también varían en función de la velocidad del procedimiento. Por lo tanto no se pueden seleccionar estos parámetros independientemente uno del otro. De ello se deduce que, bajo condiciones por lo demás idénticas, para una velocidad más lenta del procedimiento no sólo se reduce la velocidad de estiramiento transversal, sino también la velocidad de enfriamiento o estiraje de la película preliminar. Esto puede constituir un problema adicional, aunque éste no sea necesariamente el caso.

En una modalidad adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, es por lo tanto ventajoso dividir el procedimiento para producir la película estirada secuencialmente en dos procedimientos separados, es decir en un primer procedimiento, que incluye todos los pasos del procedimiento hasta el

enfriamiento después del estiramiento longitudinal inclusive, de aquí en adelante llamado el procedimiento de estiramiento longitudinal y en un segundo procedimiento, que incluye todos los pasos del procedimiento después del procedimiento de estiramiento longitudinal, de aquí en adelante llamado el procedimiento de estiramiento transversal. Esta modalidad del procedimiento de acuerdo con la invención como un procedimiento de dos etapas hace posible seleccionar la velocidad del procedimiento del primer procedimiento y con ello las condiciones respectivas, en particular las velocidades de enfriamiento y extracción, así como las condiciones de estiramiento longitudinal, independientemente de la velocidad de estiramiento transversal. Por consiguiente, la velocidad de estiramiento transversal puede ser desacelerada arbitrariamente en el segundo procedimiento de estiramiento transversal, reduciendo por ejemplo la velocidad del procedimiento o alargando el marco de estiramiento, sin influir negativamente en la formación de la cristalita β o las condiciones del estiramiento longitudinal. Esta variante del procedimiento es implementada realizando el procedimiento de estiramiento longitudinal como fue descrito antes y enrollando primeramente esta película después del enfriamiento de la película estirada longitudinalmente. Esta película estirada longitudinalmente entonces se utiliza en el segundo procedimiento de estiramiento transversal, es decir en este segundo procedimiento todos los pasos del procedimiento que siguen al enfriamiento de la película estirada longitudinalmente son realizados como fue descrito antes. Entonces, puede seleccionarse independientemente la velocidad óptima de estiramiento transversal.

Bajo las velocidades antes mencionadas del procedimiento de estiramiento longitudinal o del procedimiento de estiramiento transversal o del procedimiento secuencial, en cada caso se entiende que significa la velocidad, por ejemplo en m/min, con la que la película es transportada durante el respectivo enrollado final. Dependiendo de las condiciones, puede ser ventajosa durante el procedimiento de estiramiento transversal tanto una velocidad de procedimiento más rápida como también más lenta que durante el procedimiento de estiramiento longitudinal.

Las condiciones del procedimiento durante el procedimiento de acuerdo con la invención para producir las películas porosas difieren de las condiciones del procedimiento que se observan generalmente en la producción de una lámina biaxialmente orientada. Para obtener una alta porosidad y permeabilidad, son críticos tanto las condiciones de enfriamiento durante la solidificación para formar la película preliminar, como también las temperaturas y los factores durante el estiramiento. En primer lugar, tiene que lograrse una alta proporción de cristalita β en la película preliminar, al disminuir y moderar correspondientemente el enfriamiento, es decir a temperaturas comparativamente altas. Durante el estiramiento longitudinal subsiguiente, los cristales β se transforman en la modificación alfa, con lo que se producen imperfecciones en la forma de microgrietas. Para que estas imperfecciones se obtengan en número suficiente y en la forma correcta, el estiramiento longitudinal debe llevarse a cabo a temperaturas comparativamente bajas. Durante el estiramiento transversal, estas imperfecciones se rasgan para formar poros, para que se produzca la estructura de red característica de estas películas porosas.

Estas temperaturas, que son bajas en comparación con procesos habituales de boPP, en particular durante el estiramiento longitudinal, requieren grandes fuerzas de estiramiento, que por un lado introducen una alta orientación en la matriz polimérica y por otro lado, aumentan el riesgo de desgarro. Cuanta más alta sea la porosidad deseada, tanto más bajas deben ser las temperaturas seleccionadas durante el estiramiento y más altos los factores de estiramiento. El proceso es por lo tanto en principio más crítico cuanto más altas sean la porosidad y la permeabilidad de la película. La porosidad por lo tanto no puede ser aumentada arbitrariamente mediante factores de estiramiento más altos o una disminución de la temperatura de estiramiento. En particular, la disminución en la temperatura de estiramiento longitudinal da como resultado una fiabilidad de marcha de la película altamente deteriorada y un aumento no deseado de la tendencia al empalme. La porosidad por lo tanto ya no puede ser mejorada aún más disminuyendo las temperaturas de estiramiento longitudinal por ejemplo por debajo de 70°C.

Además, es posible influir adicionalmente en la porosidad y la permeabilidad de la película mediante la velocidad de estiramiento durante el estiramiento transversal. Una velocidad lenta de estiramiento transversal aumenta más la porosidad y la permeabilidad sin conducir a más desgarros u otras perturbaciones durante el proceso de producción. La película exhibe una combinación especial de alta porosidad y permeabilidad, resistencia mecánica, buena fiabilidad de marcha durante el proceso de producción y baja tendencia al empalme en la dirección longitudinal.

A continuación se aplica la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica de acuerdo con la invención por medio de tecnologías conocidas, por ejemplo por rascado o rociado o impresión, en forma de una dispersión o como un polvo, preferiblemente una dispersión acuosa, a la película porosa de BOPP previamente fabricada. La aplicación también puede ser realizada por medio de rodillo, de manera que el área a ser laminada puede ser ajustada por el patrón de superficie de los rodillos.

La película porosa (película de BOPP) a ser laminada preferiblemente tiene una aspereza R_z definida (DIN 4768, corte de 2,5 mm) de 0,02 μm a 6 μm , preferiblemente de 0,3 a 6 μm .

La película porosa (película de BOPP) a ser laminada preferiblemente tiene una actividad β de 35% a 99%.

Si la película porosa (película de BOPP) a ser laminada tiene una aspereza Rz baja de 0,02 a 1 μm , la laminación parcial puede ser producida por procedimientos diferentes. Un procedimiento posible es el uso de máscaras o plantillas, que cubren la película en parte o permiten la aplicación sólo en parte. Una posibilidad adicional para producir la laminación parcial de acuerdo con la invención consiste en correspondientes técnicas de impresión, por ejemplo impresión a chorro de tinta o por el uso de rodillos que tienen un patrón de superficie definido (cavidades), por medio de los cuales se aplican las áreas parciales. Los patrones de superficie preferidos son formas geométricas definidas, tales como polígonos regulares con n vértices, en particular aquéllos en los que n es un entero de 3 a 8, círculos u óvalos. La profundidad del patrón es determinada por el espesor deseado de la laminación cerámica.

Considerando que la película porosa (película de BOPP) a ser laminada tiene una aspereza Rz de 0,02 a 6 μm , en particular de 0,3 a 6 μm , preferiblemente > 1 a 6 μm , la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica se acumula en las depresiones de la superficie y suaviza éstas. La tensión superficial existente en las dispersiones puede ser seleccionada de manera que la dispersión con la que se aplica la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica, sobresale de estas depresiones y así se produce la laminación de acuerdo con la invención.

La laminación inorgánica parcial, preferiblemente cerámica, es aplicada preferiblemente directamente a la película porosa de BOPP previamente producida, de manera que no hay necesidad de ningún tratamiento previo de la película con agentes adhesivos, ni tampoco hay necesidad de utilizar agentes adhesivos en la masa de laminación inorgánica, preferiblemente cerámica, utilizada para la laminación.

Además, ha sido encontrado que, en particular en el caso de películas porosas de BOPP, no hay necesidad de ningún post-tratamiento de la superficie de la película, en particular del lado de la película que será laminado subsiguientemente, por medio de uno de los procedimientos conocidos, tal como tratamiento de corona, de plasma o de llama y la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica, puede ser aplicada directamente a la película porosa de BOPP sin tratamiento. En una modalidad adicional, la laminación parcial también puede ser aplicada después de un tratamiento de la superficie por medio de corona, llama o plasma.

La cantidad de aplicación de la dispersión está preferiblemente entre 0,5 g/m² y 20 g/m². Si las partículas son aplicadas como dispersión, la película porosa de BOPP recién laminada es secada por medio de secadores disponibles comercialmente, en donde se cura el aglutinante opcionalmente presente. El secado es realizado generalmente a temperaturas entre 50 °C y 140 °C. Aquí, los tiempos de secado están entre 30 segundos y 60 minutos.

Por medio de la presente invención, puede proporcionarse una película que debido a la alta permeabilidad, es adecuada para el uso en baterías de alta energía y al mismo tiempo satisface los requisitos de resistencia mecánica, en particular una baja tendencia al empalme, y también la estabilidad térmica requerida para esta aplicación.

La película puede también usarse ventajosamente en otras aplicaciones, en las que se requiere o es ventajosa una permeabilidad muy alta. Por ejemplo, en forma de un separador altamente poroso en baterías, en particular en baterías de litio con altas exigencias a la potencia.

La película del separador laminada, parcialmente inorgánica, preferiblemente cerámica de acuerdo con la invención basada en la película porosa de poliolefina comprende una película porosa biaxialmente orientada formada por polipropileno con una porosidad de 30 a 80% y una permeabilidad de < 1.000 s (valor de Gurley) y la permeabilidad de las películas del separador de acuerdo con la invención con laminación parcial inorgánica, preferiblemente cerámica, es < 1.200 s (valor de Gurley).

De acuerdo con la invención, el valor de Gurley de la película porosa sólo aumenta ligeramente por la laminación parcial. Generalmente, el valor de Gurley aumenta después de la laminación parcial en menos de 1.000 segundos de Gurley, preferiblemente en 1 a 600 segundos de Gurley, en particular en 3 a 400 segundos de Gurley, de manera que la permeabilidad de la película se mantiene substancialmente. Más específicamente, la cantidad de aplicación y el grado de laminación son controlados de manera que la laminación parcial aumenta el valor de Gurley sólo en los valores antes mencionados. En modalidades especialmente ventajosas, el valor de Gurley puede permanecer casi constante, es decir, aumenta sólo en > 0 a 200 segundos de Gurley.

Considerando que las películas del separador parcialmente inorgánicas, preferiblemente cerámicas, de acuerdo con la invención basada en películas porosas de poliolefina tienen adicionalmente una función de interrupción, esta película muestra un valor de Gurley de > 6.000 s cuando, o una vez que, las películas laminadas del separador se calientan durante 5 minutos a más de 140°C.

El material que forma la función de interrupción, en particular el polietileno, existe en la película porosa de BOPP usada de acuerdo con la invención preferiblemente en cantidades de por lo menos 5% en peso en relación con los polímeros de propileno y/o copolímeros de bloque de propileno existentes, con especial preferencia en cantidades de por lo menos 10% en peso.

La figura 1 muestra una imagen microscópica de la película del separador parcialmente laminada de acuerdo con la invención, basada en películas porosas de poliolefina.

La figura 2 muestra una impresión de una imagen microscópica de la película del separador parcialmente laminada de acuerdo con la invención basada en películas porosas de poliolefina después de la pulverización por bombardeo iónico con Pt en papel fotográfico para determinar el grado de laminación. Las áreas oscuras representan las áreas sin laminar, mientras que las áreas claras representan las áreas laminadas.

La laminación inorgánica, preferiblemente cerámica existente sobre la película del separador de acuerdo con la invención muestra buen comportamiento adhesivo, lográndose éste sin el uso de agentes adhesivos.

Sorprendentemente, la buena adherencia entre la película y la laminación también es lograda sin un tratamiento de corona, llama o de plasma, pudiendo mejorarse la adherencia aún más en principio por estas medidas.

Las partículas también se adhieren sorprendentemente lo suficiente a la película porosa cuando la aplicación no es realizada partiendo de una dispersión, sino que las partículas son aplicadas directamente. En este procedimiento en seco, el tratamiento de la superficie por medio de llama, de corona o de plasma tampoco es necesario, pero es posible.

Para caracterizar las materias primas y las películas, se utilizaron los métodos de medición siguientes:

Definición de tamaño de partícula y determinación:

El diámetro promedio de partícula o el tamaño medio del grano (= d50 o d90) se determinó por un procedimiento de dispersión de luz láser según la norma ISO 13320-1. Un aparato de medición conveniente para el análisis del tamaño de partícula es por ejemplo un Microtrac S 3500.

Grado de laminación:

Una muestra de 5 X 5 mm fue recortada de una película laminada y pulverizada por bombardeo iónico con Pt (espesor de capa de 4 nm) al vacío y entonces fue examinada bajo microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-7000F). Se formó la imagen de un área de 200 X 200 µm utilizando una ampliación de 550 veces.

El voltaje de aceleración fue 20 kV (imagen de electrones secundarios).

Con esta ampliación, las áreas de la película laminada con partículas y las áreas sin laminar de la película pueden ser vistas fácilmente. Las imágenes registradas son impresas en papel fotográfico y las áreas laminadas y sin laminar fueron recortadas usando tijeras, separadas unas de otras y pesadas. Las áreas oscuras constituyen las áreas sin laminar, mientras que las áreas claras constituyen las áreas laminadas (vea la figura 2).

El grado de laminación BG en porcentaje es calculado entonces a partir de los pesos determinados de la siguiente manera:

$$BG[\%] = 100 \times M_B / (M_U + M_B)$$

Donde M_B indica la masa del papel fotográfico, que muestra las áreas laminadas y M_U es la masa del papel fotográfico con las áreas sin laminación.

Índice de flujo de fusión

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

Punto de fusión

En el contexto de la presente invención, el punto de fusión es el máximo de la curva de DSC. Para determinar el punto de fusión se registra una curva de DSC con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 K/1 min en el intervalo de 20 a 200 °C. Para determinar el punto de fusión, se evaluó la segunda curva de calentamiento como es usual, una vez enfriada a 10 K/1 min en el intervalo de 200 a 20 °C.

Contenido en β y actividad β

La proporción del polipropileno cristalino β fue determinada por medio de DSC. Esta caracterización es descrita en J. O. Appl. Polymer Science, Vol. 74, p.:2357-2368, 1999 por Varga y se realiza como sigue: La muestra impurificada con el nucleador β es primero calentada en el DSC a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min hasta 220 °C y es fundida (1^{er} calentamiento). Luego, es enfriada a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min hasta 100° C, antes que se funda otra vez a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min (2° calentamiento).

A partir de la curva de DSC del primer calentamiento, se determina el grado de cristalinidad $K_{\beta,DSC}$ (proporción de polipropileno cristalino β) que está presente en la muestra medida (película sin estirar, pieza moldeada por inyección) a partir de la relación entre las entalpías de fusión de la fase cristalina β (H_{β}) y la suma de las entalpías de fusión de la fase cristalina β y α ($H_{\beta} + H_{\alpha}$). El valor en porcentaje se calcula como sigue:

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

Este valor corresponde al contenido β de la muestra, por ejemplo un patrón de película o de materia prima.

A partir de la curva de DSC del segundo calentamiento, se determina el grado de cristalinidad $K_{\beta,DSC}$ (2° calentamiento) que indica la proporción β de la respectiva muestra de polipropileno que puede ser lograda como máximo, a partir de la relación entre las entalpías de fusión de la fase cristalina β (H_{β}) y la suma de las entalpías de fusión de la fase cristalina β y α ($H_{\beta} + H_{\alpha}$). Este valor corresponde a la actividad β de la muestra.

Densidad

La densidad se determina de acuerdo con DIN 53 479, procedimiento A.

Punto de burbuja:

El punto de burbuja se midió de acuerdo con ASTM F316.

Porosidad

La reducción de la densidad ($\rho_{\text{película}} - \rho_{\text{pp}}$) de la película en comparación con la densidad del polipropileno puro ρ_{pp} se calcula como porosidad como sigue:

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

Permeabilidad/penetrabilidad (valor de Gurley)

La permeabilidad de las películas fue medida usando el Probador de Gurley 4110 de acuerdo con ASTM D 726-58. Aquí se determina el tiempo (en seg) requerido por 100 cm³ de aire para permear a través de la superficie de película de 6,452 cm² (1 pulgada²). La diferencia de presión sobre la película corresponde aquí a la presión de una columna de agua de 12,4 cm altura. El tiempo necesario entonces corresponde al valor de Gurley.

Rugosidad

La rugosidad fue determinada como el valor de Rz y Rmax basándose en DIN 4768 utilizando un microscopio láser confocal (Leica DCM 3D) a un corte de 2,5 mm. Un área de 500 µm x 500 µm fue evaluada para este propósito.

Contracción:

La contracción especifica el cambio de ancho de la película durante el estiramiento longitudinal. Aquí B_0 denota el ancho de la película antes del estiramiento longitudinal y B_1 corresponde al ancho de la película después del estiramiento longitudinal. La dirección longitudinal es la dirección de la máquina y la dirección transversal es definida en consecuencia como la dirección transversal a la dirección de la máquina. La diferencia de los anchos determinados en comparación con el ancho original B_0 por 100 se indica entonces como contracción en porcentaje.

$$\text{Contracción } B[\%] = [(B_0 - B_1) / B_0] \times 100[\%]$$

Comportamiento adhesivo:

Una pieza de película laminada de medidas 6x6 cm fue cortada usando una plantilla. Esta pieza fue colocada con 3 cm de superposición en un cubo de acero inoxidable con radio del borde: 0,5 mm de tamaño 8x8x8 cm con 3 cm de superposición. Los 3 cm salientes fueron entonces doblados en ángulo

recto sobre el borde del cubo. Con una baja adherencia de la laminación, la laminación se descascarilla del borde y puede ser quitada por frotación usando los dedos.

5 Con una adherencia buena, hay como máximo una grieta en el borde doblado, pero la adherencia a la película se queda intacta.

La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos:

10 EJEMPLOS

Se eligieron partículas esféricas de silicato y TiO₂ para la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica.

15 Producción de las películas especificadas en el ejemplo:

15 EJEMPLO DE PELÍCULA 1

20 El pimelato de calcio como agente de nucleación se mezcló en una mezcladora en una concentración de 0,04% en peso con granulado formado a partir de homopolímero de polipropileno isotáctico (punto de fusión 162 °C; MFI 3 g/10 min) y un copolímero de bloque de propileno y se fundió en un extrusor de doble tornillo (temperatura de la carcasa de 240 °C y 200 1/min⁻¹). Después del procedimiento de extrusión, la masa fundida fue extruida a partir de una tobera de ranura ancha a una temperatura de extrusión de 245 °C para formar una película de una sola capa. Esta película tenía la siguiente composición:

25 Aproximadamente 50% en peso del homopolímero de propileno (PP) con una proporción soluble en n-heptano de 4,5% en peso (referido a 100% PP) y un punto de fusión de 165 °C y un índice de flujo de fusión de 3,2 g/10 min a 230 °C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735), y
30 aproximadamente 49,96% en peso de copolímero de bloque de propileno-etileno con una proporción de etileno de aproximadamente 5% en peso referido al copolímero de bloque y un índice de flujo de fusión (230 °C y 2,16 kg) de 6 g/10 min,
0,04% en peso de pimelato de Ca como un agente de nucleación β.

35 La película contuvo adicionalmente un agente estabilizador y medio de neutralización en cantidades convencionales.

La mezcla del polímero fue extraída después de la extrusión sobre un primer rodillo de extracción y un trío adicional de rodillos, enfriada y solidificada, a continuación estirada longitudinalmente, estirada transversalmente y fijada, eligiéndose las condiciones siguientes en particular:

40 extrusión: temperatura de extrusión 245 °C
rodillo de enfriamiento: temperatura 125 °C,
velocidad de estiramiento: 1,5 m/minuto (tiempo de permanencia en el rodillo de extracción: 55 seg.)
45 contenido en β de la película preliminar: 72%
estiramiento longitudinal: rodillo de estiramiento T = 90 °C
estiramiento longitudinal en el factor 4
estiramiento transversal: panel de calentamiento T = 145 °C
paneles de estiramiento T = 145 °C
50 estiramiento transversal en el factor 4

La película porosa producida de esta manera era de aproximadamente 20 μm de espesor y presentó una densidad de 0,30 g/cm³ y mostró un aspecto uniforme, blanco opaco. La porosidad fue 66% y el valor de Gurley 180 s. Rugosidad Rz de la superficie a ser laminada: 1,88 μm.

55 EJEMPLO DE PELÍCULA 2

60 Siguiendo el procedimiento de extrusión, una película preliminar de una sola capa fue extruida a partir de una tobera de ranura ancha a una temperatura de extrusión de 240 a 250 °C. Esta película preliminar se extrajo primero sobre un rodillo de enfriamiento y se enfrió. La película preliminar entonces fue orientada en la dirección longitudinal y transversal y finalmente fijada. La película tenía la siguiente composición:

65 Aproximadamente 60% en peso de homopolímero de propileno altamente isotáctico (PP) con una isotacticidad de ¹³C-RMN de 97% y una proporción soluble en n-heptano de 2,5% en peso (referido a 100% de PP) y un punto de fusión de 165°C; y un índice de flujo de fusión de 2,5 g/10 min. a 230 °C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y
aproximadamente el 20% en peso de HDPE (polietileno de alta densidad) con una densidad de 0,954 (ISO 1183) y un MFI de 0,4 g/10 min. a 190 °C y 2,16 kg de carga (ISO 1133/D) o 27 g/10 min. a

190°C y 21,6 kg de carga (ISO 1333/G) y un punto de fusión de 130 °C (DSC: pico a 10 °C/min. velocidad de calentamiento); el intervalo de fusión comienza a 125°C, aproximadamente 20% en peso de copolímero de bloque de propileno-etileno con una proporción de etileno de 5% en peso con respecto al copolímero de bloque y un MFI (230°C y 2,16 kg) de 6 g/10 min. y se utilizó un punto de fusión (DSC) de 165 °C, y 0,04% en peso de pimelato de Ca como agente de nucleación β .

La película contuvo adicionalmente un agente estabilizador y agente de neutralización en las cantidades convencionales bajas.

La mezcla de polímeros fundida fue extraída después de la extrusión sobre un primer rodillo de extracción y un trío de rodillos adicional y se solidificó, entonces se estiró longitudinalmente, se estiró transversalmente y se fijó, eligiéndose más específicamente las condiciones siguientes:

extrusión: temperatura de extrusión 235 °C
rodillo de extracción: temperatura de 125 °C,
velocidad de extracción: 4 m/min
contenido β de la película preliminar: 66%
estiramiento longitudinal: rodillo de estiramiento T = 90 °C
estiramiento longitudinal en el factor 3.0
estiramiento transversal: paneles de calentamiento T = 125 °C
paneles de estiramiento T = 125 °C
estiramiento transversal en el factor 5.0
fijación: T = 125 °C.

La película porosa producida de esta manera es de aproximadamente 25 μm de espesor y tuvo una densidad de 0,38 g/cm³ y tuvo un aspecto uniforme, blanco opaco. Rugosidad Rz: 2,05 μm de la superficie a ser laminada.

CUADRO 1

Composición de las laminaciones inorgánicas

	Partículas	Tamaño de las partículas (toma REM)	Partícula % en peso	Agua %	Isopropanol %	Aglutinante de PVC
Laminación 1	TiO ₂	100 – 300 nm	100	-	-	-
Laminación 2	silicato esférico (SiO ₂)	1 – 10 μm	100	-	-	-
Laminación 3	TiO ₂	100 – 300 nm	20	-	80	-
Laminación 4	Silicato esférico (SiO ₂)	1 – 10 μm	58	17	8	17
Laminación 5	TiO ₂	100 – 300 nm	47	23	12	18

EJEMPLO 1

Se aplicó pigmento de TiO₂ en polvo (Cuadro 1, Laminación 1) utilizando un rascador de caucho a una película microporosa de BOPP (ejemplo de película 1). La laminación mostró adherencia buena a la película. A continuación el peso de la aplicación de la laminación fue determinado pesando y la permeabilidad al aire fue determinada en base al valor de Gurley. Las tomas de REM muestran las áreas parciales de la película llenadas con las partículas. Sólo se observó una pequeña elevación del valor de Gurley.

EJEMPLO 2

Se aplicó pigmento de TiO₂ en polvo (Cuadro 1, Laminación 1) utilizando un rascador de caucho a una película microporosa de BOPP (ejemplo de película 2). La laminación mostró adherencia buena a la

película. A continuación el peso de la aplicación de la laminación fue determinado pesando y la permeabilidad al aire fue determinada en base al valor de Gurley. Las tomas de REM muestran las áreas parciales de la película llenadas con las partículas. Sólo se observó una pequeña elevación del valor de Gurley.

EJEMPLO 3

Se aplicó una dispersión de TiO₂ en isopropanol (Cuadro 1, Laminación 3) a una película microporosa de BOPP (ejemplo de película 1) utilizando un rascador de alambre (diámetro del alambre: 0,3 mm). Una vez secado durante 30 min a 90 °C en el armario de secado, el peso de aplicación de la laminación fue determinado pesando y la permeabilidad al aire fue determinada en base al valor de Gurley. Sólo se observó una pequeña elevación del valor de Gurley. Las tomas de REM muestran las áreas parciales de la película recubiertas con las partículas.

EJEMPLO 4

Se aplicó una dispersión de TiO₂ en isopropanol (Cuadro 1, Laminación 3) a una película microporosa de BOPP (ejemplo de película 2) utilizando un rascador de alambre (diámetro de alambre: 0,3 mm). Una vez secado durante 30 min a 90 °C en el armario de secado, el peso de aplicación de la laminación fue determinado pesando y la permeabilidad al aire fue determinada en base al valor de Gurley. Sólo se observó una pequeña elevación del valor de Gurley. Las tomas de REM muestran las áreas de la película parcialmente recubiertas con las partículas.

EJEMPLO 5

Se aplicó una dispersión de SiO₂ y aglutinante de PVDC en agua e isopropanol (Cuadro 1, Laminación 4) a una película microporosa de BOPP (ejemplo de película 1) utilizando un rascador de alambre (diámetro del alambre: 0,3 mm). Una vez secado durante 30 min a 90 °C en el armario de secado, el peso de aplicación de la laminación fue determinado pesando y la permeabilidad al aire fue determinada en base al valor de Gurley. Sólo se observó una elevación ligera del valor de Gurley. Las tomas de REM muestran las áreas parciales de la película recubiertas con las partículas.

EJEMPLO 6

Se aplicó una dispersión de TiO₂ y aglutinante de PVDC en agua e isopropanol (Cuadro 1, Laminación 5) a una película microporosa de BOPP (ejemplo de película 1) utilizando un rascador de alambre (diámetro del alambre: 0,3 mm). Una vez secado durante 30 min a 90°C en el armario de secado, el peso de aplicación de la laminación fue determinado pesando y la permeabilidad al aire fue determinada en base al valor de Gurley. Sólo se observó una elevación ligera del valor de Gurley. Las tomas de REM muestran las áreas parciales de la película rellenas con las partículas.

EJEMPLO 7 (COMPARACIÓN):

Se aplicó pigmento de TiO₂ en polvo (Cuadro 1, Laminación 1) a un separador microporoso que se obtiene comercialmente de la compañía Celgard (C200) utilizando un rascador de goma. La adherencia fue probada utilizando la prueba de adherencia antes descrita. El polvo no mostró adherencia alguna a la película.

EJEMPLO 8 (COMPARACIÓN):

Se aplicó una dispersión de TiO₂ en isopropanol (Cuadro 1, Laminación 3) al separador de la compañía Celgard (C200) utilizando un rascador de alambre (diámetro del alambre: 0,3 mm). Entonces fue secado durante 30 min a 90 °C en el armario de secado. La adherencia fue probada utilizando la prueba de adherencia antes descrita. El polvo no mostró ninguna adherencia y se desprendió.

EJEMPLO 9 (COMPARACIÓN):

Se aplicó pigmento de TiO₂ en polvo (Cuadro 1, Laminación 1) a otro separador de poliolefina que se obtiene comercialmente de la compañía UBE utilizando un rascador de caucho. La adherencia fue probada utilizando la prueba de adherencia antes descrita. El polvo no muestra ninguna adherencia a la película.

EJEMPLO 10 (COMPARACIÓN):

Se aplicó una dispersión de TiO₂ en isopropanol (Cuadro 1, Laminación 3) al separador de poliolefina de la compañía UBE utilizando un rascador de alambre (diámetro del alambre: 0,3 mm). Entonces fue secado durante 30 min a 90 °C en un armario de secado. La adherencia fue probada utilizando la prueba de adherencia antes d escrita. El polvo no mostró ninguna adherencia y se desprendió.

CUADRO 2

	Tipo de separador/ película	Formulación de la laminación	Gurley antes de la laminación	Gurley después de la laminación	Peso de la aplicación/g/m ²	Adherencia *	% de laminación
Ej. 1	EJEMPLO DE PELÍCULA 1	Laminación 1	230	240	2,9	sí	55
Ej. 2	EJEMPLO DE PELÍCULA 2	Laminación 1	220	230	2,1	sí	40
Ej. 3	EJEMPLO DE PELÍCULA 1	Laminación 3	230	260	5,2	sí	70
Ej. 4	EJEMPLO DE PELÍCULA 2	Laminación 1	220	310	3,8	sí	50
Ej. 5	EJEMPLO DE PELÍCULA 1	Laminación 4	230	250	4,2	sí	85
Ej. 6	EJEMPLO DE PELÍCULA 1	Laminación 5	230	245	3,8	sí	80
Ej. 7 (c)	Celgard C 200	Laminación 1	620	620	0	ninguna	4
Ej. 8 (c)	Celgard C200	Laminación 3	620	620	0	ninguna	3
Eje 9 (c)	UBE 3014	Laminación 1	540	540	0	ninguna	4
Eje 10 (c)	UBE 3014	Laminación 3	540	540	0	ninguna	4

* La adhesión fue determinada por medio de la prueba antes descrita de "comportamiento de adhesión"

REIVINDICACIONES

1. Película porosa biaxialmente orientada, de una capa o de capas múltiples, que comprende por lo menos una capa porosa y esta capa contiene por lo menos un polímero de propileno, en donde
 - (i) la porosidad de la película porosa es de 30% a 80% y
 - (ii) la permeabilidad de la película porosa es < 1.000 s (valor de Gurley),
caracterizada porque
 - (iii) la película porosa tiene una laminación parcial inorgánica, preferiblemente de cerámica y 10 a 95% de la superficie entera en un lado de la película, está dotado de la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica.
 - (iv) la película porosa laminada tiene un valor de Gurley de < 1.200 s y
 - (v) la porosidad se produce por la conversión de polipropileno cristalino β durante el estiramiento de la película, estando presente por lo menos un agente de nucleación β en la película y
 - (vi) la película presenta de 50 a 85% en peso de homopolímero de propileno y 15 a 50% en peso de copolímero de bloque de propileno, y 50 a 10.000 ppm de agente de nucleación β .
2. Película de conformidad con la reivindicación 1,
caracterizada porque sólo hasta 95%, preferiblemente de 10 a 95%, en particular de 25 a 90%, de la superficie entera en un lado de la película, preferiblemente en ambos lados de la película, está dotado de la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica.
3. Película de conformidad con la reivindicación 1,
caracterizada porque la película porosa tiene una actividad β de 35% a 99%.
4. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizada porque el agente de nucleación β comprende γ -quinacridona, dihidroquinacridina, dicarboxamida o una sal de calcio de los ácidos dicarboxílicos, preferiblemente una sal de calcio del ácido ftálico, una sal de calcio del ácido pimélico y/o del ácido subérico y/o un óxido de hierro a nanoescala y el agente de nucleación β es preferiblemente un sistema de nucleación β de dos componentes formado por carbonato de calcio y ácidos dicarboxílicos orgánicos.
5. Película de conformidad con la reivindicación 4,
caracterizada porque la película contiene adicionalmente poliolefinas en una cantidad de 0 a $< 10\%$ en peso, preferiblemente de 0 a 5% en peso, en particular de 0,5 a 2% en peso y la proporción del homopolímero de propileno o del copolímero de bloque se reduce correspondientemente.
6. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 5,
caracterizada porque la película tiene adicionalmente una función de interrupción y la película laminada tiene un valor de Gurley de > 6.000 s, después de que ésta haya sido calentada durante 5 minutos a más de 140°C .
7. Película de conformidad con la reivindicación 6,
caracterizada porque la capa porosa contiene un material que proporciona a las películas porosas una función de interrupción y el material comprende un polietileno, preferiblemente HDPE o MDPE, existiendo el material que forma la función de interrupción en cantidades de por lo menos 5% en peso en relación con los polímeros de propileno y/o copolímeros de bloque de propileno existentes.
8. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 7,
caracterizada porque la densidad de la película está en un intervalo de 0,1 a $0,6\text{ g/cm}^3$.
9. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 8,
caracterizada porque la película tiene un espesor de 10 a $100\text{ }\mu\text{m}$.
10. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 9,
caracterizada porque la laminación inorgánica, preferiblemente cerámica comprende partículas con un tamaño de partícula, expresado como valor D50, en el intervalo de 0,005 a $10\text{ }\mu\text{m}$, preferiblemente en el intervalo de 0,01 a $7\text{ }\mu\text{m}$.
11. Película de conformidad con la reivindicación 10,
caracterizada porque la partícula inorgánica, preferiblemente cerámica comprende un óxido eléctricamente no conductor de los metales Al, Zr, Si, Sn, Ti y/o Y.
12. Sistemas de alta energía o de alta potencia, en particular en baterías de litio, de iones de litio, polímero de litio y alcalinotérreas, que contienen una película de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.

Figura 1

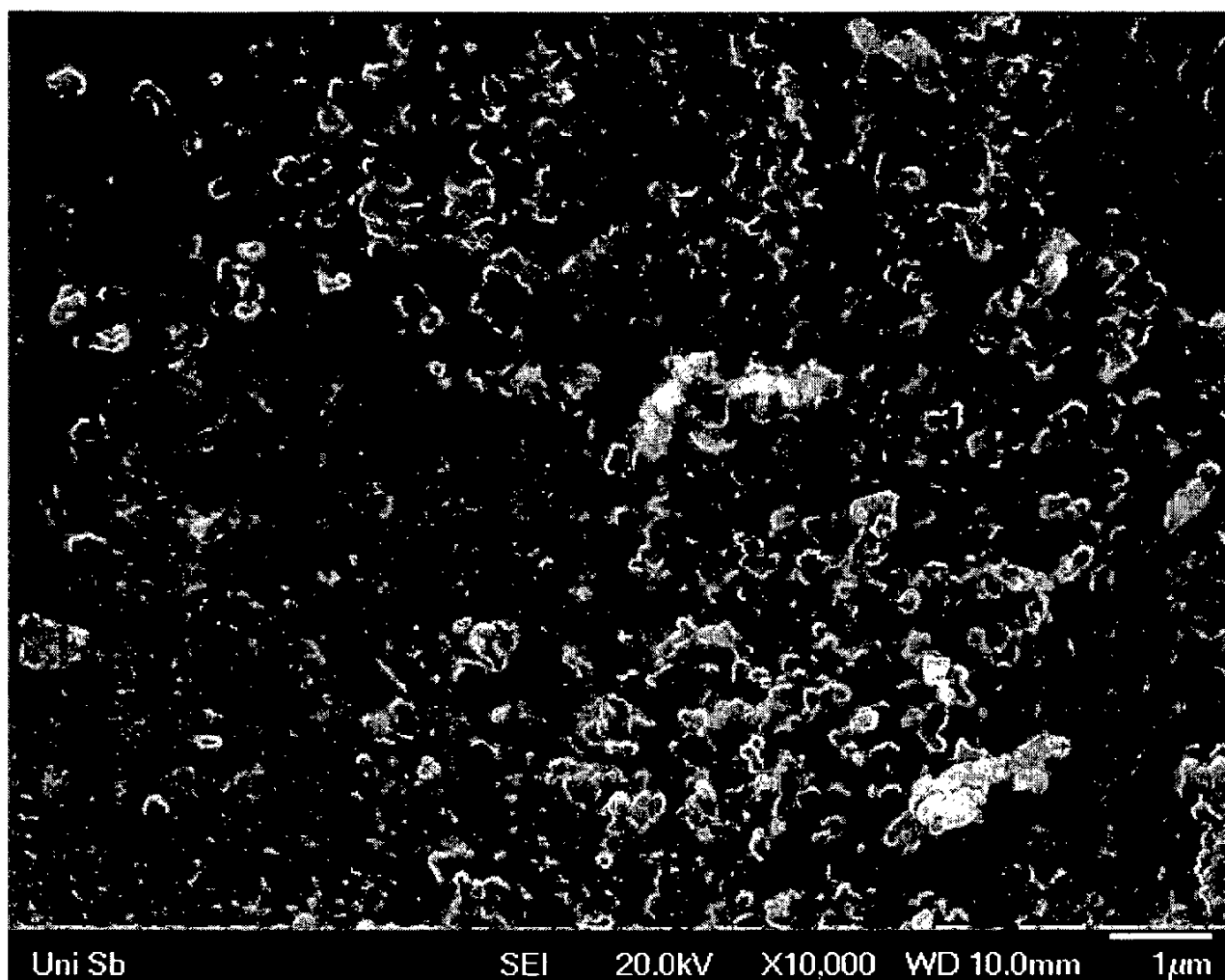


Lámina BOPP de acuerdo con la invención con laminación parcial.

Figura 2

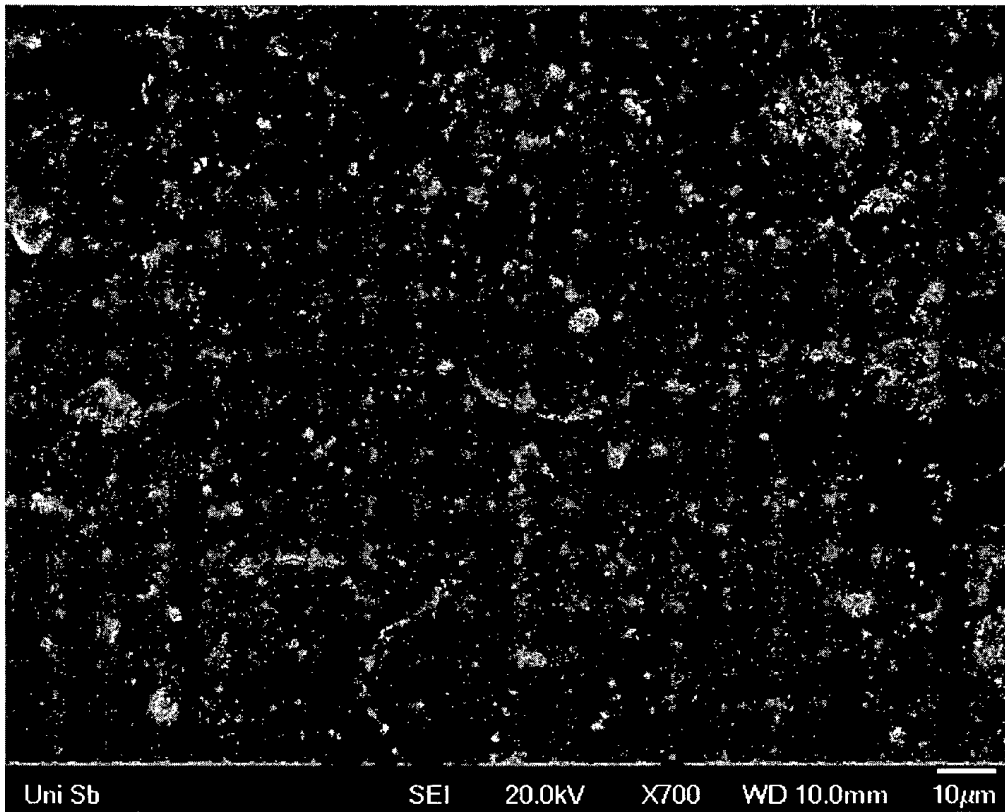


Lámina BOPP de acuerdo con laminación parcial y laminación Pt; impresión sobre papel fotográfico para determinar el grado de laminación. Las zonas oscuras representan las zonas no laminadas y las zonas claras representan las zonas laminadas