

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 819**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32	(2006.01)	B29K 23/00	(2006.01)
B29C 55/00	(2006.01)	B29K 105/04	(2006.01)
B29C 55/12	(2006.01)	B29C 55/02	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01)	B29C 55/14	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)	H01M 10/052	(2010.01)
C08K 5/098	(2006.01)	H01M 10/42	(2006.01)
H01M 2/14	(2006.01)	B29C 71/00	(2006.01)
H01M 2/16	(2006.01)		
B29L 31/34	(2006.01)		
B29C 47/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2012 PCT/EP2012/005204**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13091817**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012 E 12824794 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2794271**

54 Título: **Película separadora de alta porosidad con recubrimiento y función de desactivación**

30 Prioridad:

20.12.2011 DE 102011121606

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

22.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 668 819 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 DE ALTA POROSIDAD CON RECUBRIMIENTO Y FUNCIÓN DE
DESACTIVACIÓN**

DESCRIPCIÓN

- 5 La presente invención se refiere a una película porosa, recubierta de doble seguridad y a su uso como un separador, así como a un proceso para la producción de la película.
- 10 Los aparatos modernos requieren una fuente de energía tal como las baterías o baterías recargables, las cuales se pueden usar independientemente del sitio. Las baterías sufren la desventaja de que tienen que ser eliminadas. En consecuencia, cada vez más se hace uso de baterías recargables (baterías secundarias), que pueden ser recargadas en varias ocasiones con la ayuda de unidades de carga conectadas a la red eléctrica. Por ejemplo, si se usan correctamente, las baterías convencionales recargables de níquel-cadmio (baterías recargables de NiCd) pueden tener una vida en servicio que se
- 15 extiende a cerca de 1000 ciclos de carga.
- Los sistemas de alta energía o altas prestaciones ahora están haciendo cada vez mayor uso de baterías de litio, ion de litio, polímero de litio y alcalinotérreas como baterías recargables.
- 20 Las baterías y las baterías recargables siempre constan de dos electrodos, que se sumergen en una solución electrolítica y un separador que separa el ánodo y el cátodo. Los distintos tipos de batería recargable se diferencian en el material del electrodo utilizado, el electrolito y el separador utilizado. La tarea de un separador de batería es mantener el cátodo físicamente separado del ánodo en las baterías o el electrodo negativo físicamente separado del electrodo positivo en las baterías recargables. El
- 25 separador debe ser una barrera que aísla eléctricamente los dos electrodos uno del otro, con el fin de evitar un cortocircuito interno. Al mismo tiempo, sin embargo, el separador debe ser permeable a los iones, con el fin de permitir que ocurran las reacciones electroquímicas en la celda.
- 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 compacidad. Esta es la única manera de posibilitar características de buen funcionamiento y altas capacidades. Además, los separadores tienen que absorber el electrolito y garantizar el intercambio de gases cuando las celdas están llenas. Mientras que anteriormente se utilizaron telas tejidas y similares, esta función ahora se cumple principalmente mediante
- 30 materiales de poros finos, tales como telas no tejidas y membranas.
- 35 En las baterías de litio, la aparición de cortocircuitos es un problema. Durante la carga térmica resultante de cortocircuitos o de sistemas de enfriamiento defectuosos, se puede fundir el separador de la batería en las baterías de iones de litio, llevando a un cortocircuito con resultados desastrosos. Riesgos similares existen si las baterías de litio se dañan mecánicamente o se sobrecargan debido a partes electrónicas defectuosas en las unidades de carga.
- 40 Con el fin de mejorar la seguridad de las baterías de iones de litio, en el pasado se desarrollaron separadores de desactivación (membranas de desactivación). Estos separadores especiales cierran sus poros muy rápidamente a una temperatura determinada, que es significativamente menor que el punto de fusión o punto de ignición del litio. De esta manera, las consecuencias catastróficas de un cortocircuito en las baterías de litio se evitan en gran medida.
- 45 Al mismo tiempo, no obstante, los separadores también deben tener gran resistencia mecánica, que es proporcionada por materiales con puntos de fusión altos. Así, por ejemplo, las membranas de polipropileno son ventajosas debido a su buena resistencia a la perforación, pero el punto de fusión del polipropileno es de 164°C aproximadamente, muy cerca del punto de inflamación del litio (170°C).
- 50 Las baterías de alta energía basadas en la tecnología de litio están desplegadas en aplicaciones donde tanta energía eléctrica como sea posible tiene que estar disponible en el menor volumen posible. Éste es el caso, por ejemplo, en las baterías de tracción para su uso en vehículos eléctricos y también en otras aplicaciones móviles en donde una densidad máxima de energía se requiere para un peso bajo, por ejemplo para viajes aéreos y espaciales. 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 se obtienen usando materiales de electrodo especiales (por ejemplo Li-CoO₂) y el uso económico de materiales de
- 55 cubierta. Por lo tanto, en las baterías de Li del tipo de celda de bolsa, las unidades individuales de batería están separadas entre sí por sólo una película.
- 60 Por esta razón, incluso se formulan mayores exigencias a los separadores en tales celdas, ya que en el caso de un cortocircuito interno y sobrecalentamiento, las reacciones de combustión tipo explosión se extienden a las celdas vecinas.
- 65 Los materiales del separador para tales aplicaciones deben tener las siguientes propiedades: Deben ser lo más delgados posible, para garantizar un pequeño volumen específico y para mantener la baja

resistencia interna. Para garantizar una baja resistencia interna, es también importante que el separador tenga una alta porosidad. Además, deben ser ligeros, para que tengan un bajo peso específico y deben ser completamente seguros. Esto significa que en caso de sobrecalentamiento o daño mecánico, los electrodos positivos y negativos tienen que permanecer separados en todo momento, con el fin de evitar que las reacciones químicas resulten en incendio o explosión de las baterías.

En la técnica anterior, se conoce una combinación de membranas de polipropileno con capas adicionales, que son construidas de materiales con un punto de fusión más bajo, por ejemplo polietileno. En el caso de sobrecalentamiento debido a cortocircuitos u otras influencias externas, la capa de polietileno se funde y cierra los poros de la capa porosa de polipropileno (función de desactivación), con lo que se interrumpe el flujo de iones en la batería y con ello el flujo de la corriente. Además, con un aumento adicional en la temperatura ($> 160^{\circ}\text{C}$), la capa de polipropileno también se funde y ya no se puede evitar un cortocircuito interno debido a que el ánodo y cátodo entran en contacto y problemas consecuentes tales como auto-ignición y explosión. Además, la adhesión de las capas de polietileno al 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. Tales separadores en aplicaciones de alta energía son inadecuados desde el punto de vista de la seguridad. Una película de este tipo con una función de desactivación se describe en el documento WO 2010048395.

El documento US2011171523 describe un separador resistente al calor que se obtiene por medio de un proceso con disolventes. En ese proceso, en un primer paso, las partículas inorgánicas (tiza, silicatos u óxido de aluminio) se mezclan en la materia prima (UHMW-PE) junto con un aceite. Esta mezcla entonces se extruye a través de una boquilla para formar una pre-película, el aceite puede extraerse de la pre-película utilizando un disolvente para crear poros y luego esta película puede estirarse para formar el separador. Así, las partículas inorgánicas en ese separador aseguran que el ánodo y el cátodo en la batería se mantengan separados, incluso con sobrecalentamiento severo.

Sin embargo, este proceso sufre la desventaja de que las partículas contribuyen a debilitar las propiedades mecánicas del separador y además pueden surgir faltas y una estructura porosa irregular debido a aglomerados de las partículas.

El documento US 2007020525 describe un separador de cerámica 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 cuando se sobrecalientan severamente. Sin embargo, el proceso de producción es costoso y las propiedades mecánicas del separador son insuficientes.

El documento DE 19838800 propone un separador eléctrico con una estructura compuesta que comprende un sustrato flexible, plano provisto de una pluralidad de aberturas y con un recubrimiento sobre éstas. Se selecciona el material de los sustratos a partir de metales, aleaciones, plásticos, vidrio y fibras de carbono o una combinación de estos materiales y el recubrimiento es una capa de cerámica plana, continua, porosa que no conduce electricidad. Utilizando un recubrimiento cerámico se promete resistencia térmica y química. Los separadores de ese tipo son muy gruesos, sin embargo, debido al material de soporte y han demostrado ser problemáticos al producirlos, ya que un recubrimiento extenso libre de faltas sólo puede ser producido con un gasto técnico considerable.

En el documento DE 10208277, el peso y el grosor del separador se reducen usando un polímero no tejido, pero aquí nuevamente, las modalidades descritas en este documento de un separador no cumplen todos los requisitos formulados a un separador para una batería de litio de alta energía, en particular porque en esa solicitud, se pone énfasis particular en tener poros en el separador que sean tan grandes como sea posible. Sin embargo, con las partículas descritas en este documento, que son de hasta $5\ \mu\text{m}$, no es posible producir separadores de 10 a $40\ \mu\text{m}$ de grosor, ya que en este caso sólo unas pocas partículas podrían estar una encima de la otra. Por consiguiente, el separador necesariamente tendría una alta densidad de faltas y defectos (por ejemplo agujeros, grietas, etc.).

El documento WO 2005038946 describe un separador resistente al calor que comprende un soporte formado de fibras de polímero tejidas o no tejidas con una capa de cerámica inorgánica porosa, que se encuentra sobre y dentro de este soporte, que se une con el soporte usando un adhesivo. Aquí otra vez, es problemático asegurar un recubrimiento libre de faltas, así como el grosor resultante y peso resultante.

El recubrimiento de películas de polipropileno estiradas con materiales inorgánicos hasta ahora no se ha realizado mucho, ya que se sabe que la adhesión de las capas de recubrimiento es insuficiente y por ello tienen que emplearse agentes adhesivos. Este problema se ha descrito en el documento US 4 794 136, por ejemplo. Aquí se describe el uso de un agente adhesivo de melamina/acrilato como agente adhesivo entre las películas de poliolefina y recubrimientos de PVDC. Sin embargo, los agentes adhesivos tienen una tendencia a cerrar los poros y así la resistencia sube innecesariamente. El desprendimiento del recubrimiento durante la fabricación de la batería constituye un riesgo adicional de seguridad. Además, el agente adhesivo debe ser insoluble en los electrolitos orgánicos utilizados en las baterías de Li para, entre

otras cosas, no tener un efecto negativo sobre la conductividad de los electrolitos.

5 Sorprendentemente se ha descubierto que los separadores de polipropileno con una estructura superficial específica exhiben suficiente adhesión a los recubrimientos acuosos inorgánicos, preferiblemente de cerámica, para su posterior procesamiento sin el uso de agentes adhesivos. La adhesión a una pluralidad de recubrimientos también está asegurada sin el uso de un agente adhesivo.

10 Los separadores de poliolefina se pueden producir actualmente usando varios procesos: proceso de material de relleno, estirado en frío, proceso de extracción y procesos de cristalito- β . Las diferencias fundamentales entre éstos procesos se encuentran en los diversos mecanismos mediante los cuales se producen los poros.

15 Como un ejemplo, se pueden producir películas porosas mediante la adición de cantidades muy grandes de materiales de relleno. Los poros son creados durante el estirado debido a la incompatibilidad de los materiales de relleno con la matriz del polímero. Las grandes cantidades de materiales de relleno de hasta un 40% en peso, requeridas para obtener altas porosidades, sin embargo, tienen un efecto perjudicial en la resistencia mecánica a pesar de altas relaciones de estiramiento, de modo que dichos productos no se pueden usar como separadores en celdas de alta energía.

20 En los llamados procesos de extracción, los poros se crean en principio al liberar un componente de la matriz polimérica usando solventes adecuados. Al respecto, un gran número de variaciones se han desarrollado, las cuales difieren en la naturaleza de los aditivos y los solventes apropiados. Aditivos orgánicos e inorgánicos pueden ser extraídos. La extracción de este tipo puede llevarse a cabo como el último paso del proceso en la producción de la película, o se puede combinar con un paso posterior de estiramiento. La desventaja en este caso es el paso de extracción, ecológica y económicamente crítico.

30 Un procedimiento viejo pero exitoso se basa en el estirado de la matriz polimérica a temperaturas muy bajas (estirado en frío). Para esto, la película se extruye primero y luego se temple durante varias horas para incrementar su componente cristalino. En el siguiente paso del proceso, la película es estirada en la dirección longitudinal a temperaturas muy bajas, para crear un gran número de huecos en la forma de micro-grietas muy delgadas. Esta película pre-estirada con huecos entonces es estirada en la misma dirección nuevamente a una temperatura más alta y con factores más altos; esto alarga los huecos para formar poros, que forman una estructura tipo red. Estas películas combinan alta porosidad, así como buena resistencia mecánica en la dirección en que se estiran, generalmente en la dirección longitudinal. Sin embargo, su resistencia mecánica en la dirección transversal es aún insuficiente, de modo que su resistencia a la perforación es deficiente y son altamente susceptibles de rasgarse en la dirección longitudinal. En general, el procedimiento es costoso.

40 Otro procedimiento conocido para la producción de películas porosas se basa en la mezcla de agentes de nucleación- β con polipropileno. Debido al agente de nucleación- β , el polipropileno forma altas concentraciones de los llamados cristalitos- β conforme se enfría la masa fundida. Durante el estiramiento longitudinal posterior, la fase- β es transformada en la modificación alfa del polipropileno. Ya que estas formas cristalinas diferentes tienen diferentes densidades, un gran número de huecos microscópicos también se crean inicialmente en este paso, los cuales se separan para formar poros en el estiramiento posterior. Las películas producidas por este proceso tienen altas porosidades y buenas resistencias mecánicas en las direcciones longitudinal y transversal y son muy rentables. Estas películas en adelante se denominarán también películas- β porosas. Con el fin de mejorar la porosidad, una orientación más alta en la dirección longitudinal puede ser introducida antes del estiramiento transversal. El documento WO 2010145770 describe una película microporosa de una capa o de múltiples capas orientada biaxialmente con una función de desactivación, cuya microporosidad se produce por la transformación de β -cristalitos durante el estiramiento y que contiene al menos una capa de desactivación formada por homopolímero de polipropileno y polietileno y que pierde su porosidad en caso de sobrecalentamiento ya a $T > 135^\circ\text{C}$, es decir, interrumpe el flujo de iones del ánodo al cátodo.

55 El objetivo de la presente invención es proporcionar una película porosa o un separador de baterías que mediante una función de desactivación en el intervalo de temperatura de $120\text{-}150^\circ\text{C}$, debe presentar alta porosidad y resistencia mecánica excepcional y además que aumenta la resistencia al calor de la película, de modo que incluso en caso de sobrecalentamiento severo como resultado, por ejemplo, de cortocircuitos internos o daño masivo, se puede mantener cátodo y ánodo separados y por lo tanto también ser utilizados en baterías de alta energía en los automóviles. Además, la membrana debe poder producirse por procesos simples, ecológicamente amigables y económicos.

65 Sorprendentemente se ha descubierto que las películas separadoras recubiertas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, basadas en películas de poliolefina porosas, pueden producirse cuando el recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, es aplicado a una película porosa biaxialmente orientada, de una capa o de múltiples capas, cuya porosidad se produce por la transformación de polipropileno cristalino- β durante el estirado de la película, que comprende al menos una capa porosa y esta capa contiene al menos un polímero de propileno y polietileno y un agente de nucleación- β , en donde

la película tiene un número de Gurley de < 1000 s antes del recubrimiento.

De esta manera, es objeto de la presente invención:

- 5 (I) una película porosa biaxialmente orientada, de una capa o de capas múltiples, que comprende al menos una capa porosa y esta capa contiene al menos un polímero de propileno y polietileno;
 (II) la porosidad de la película porosa es de 30% a 80% y
 (III) la permeabilidad de la película porosa es de < 1000 s (número de Gurley);
 10 (IV) la película porosa comprende un recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica y
 (V) la película porosa recubierta tiene un número de Gurley de < 1500 s y
 (VI) la película porosa recubierta tiene un número de Gurley de > 6000 s cuando se calienta durante 5 minutos a más de 140°C y existe al menos un agente de nucleación β en la capa porosa de la película.

15 Las películas separadoras recubiertas inorgánicas, preferiblemente de cerámica basadas en películas de poliolefina porosas de la invención, comprenden una película orientada biaxialmente, porosa formada por polipropileno y polietileno (BOPP) con una muy alta porosidad y una alta permeabilidad de < 1000 s (número de Gurley). El uso de dichas películas de BOPP como películas separadoras ya es conocido y contiene agentes de nucleación- β . La porosidad de la película de la invención se produce por la transformación de polipropileno cristalino- β durante el estiramiento de la película, en donde por lo menos un agente de nucleación- β está presente en la película. Las películas de BOPP de este tipo también son particularmente adecuadas para el uso como separadores en los condensadores de doble capa (DLC).

20 Después del estiramiento longitudinal, de acuerdo con la invención las películas utilizadas para el recubrimiento tienen una orientación moderada en la dirección longitudinal y luego se orientan en la dirección transversal, así que como una película de BOPP tienen una alta porosidad y una muy alta permeabilidad y se reduce la tendencia a rasgarse en la dirección longitudinal. Es ventajoso al respecto que este estiramiento transversal se lleve a cabo a una velocidad de estiramiento muy lenta, preferiblemente de menos de 40 %/s.

30 Las películas que se utilizan de acuerdo con la invención como un recubrimiento, pueden construirse como películas de una sola capa o de múltiples capas. La producción de tales películas de polipropileno porosas de una capa o de múltiples capas, en donde el polímero de polipropileno y el agente de nucleación- β se funden en un extrusor y son extruidos a través de una boquilla de ranura plana sobre un rodillo de desenrollado, ya se ha descrito en detalle en el documento DE-A-102010018374. La película fundida se enfría en el rodillo de desenrollado con la formación de cristalitas- β y solidifica. A continuación, esta película es estirada en la dirección longitudinal y luego inmediatamente en la dirección transversal.

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

45 Las películas de BOPP porosas utilizadas para el recubrimiento de acuerdo con la invención comprenden al menos una capa porosa que se construye a partir de polímeros de propileno, polímeros de polietileno y/o copolímeros de bloque de propileno y contiene agentes de nucleación- β . Si es necesario, otras poliolefinas pueden contenerse en éstas en pequeñas cantidades, siempre y cuando no afecten negativamente la porosidad y otras propiedades esenciales. Además, la capa microporosa también contiene, si es necesario, los aditivos habituales, por ejemplo, estabilizadores y/o agentes neutralizantes, cada uno en cantidades efectivas.

55 Para los propósitos de esta invención, los polietilenos preferidos en la capa de desactivación son HDPE o MDPE. Estos polietilenos como HDPE y MDPE son generalmente incompatibles con polipropileno, y cuando se mezclan con polipropileno forman una fase separada. Aparece la existencia de una fase separada por ejemplo en una medición de DSC, por la presencia de un pico de fusión separado en la región de la temperatura de fusión de polietileno, generalmente en un intervalo de 115-140°C. HDPE tiene generalmente un MFI (50 N/190°C) de más de 0,1 a 50 g/10 minutos, preferiblemente 0,6 a 20 g/10 minutos, medido de acuerdo con DIN 53 735 y un número de viscosidad, medido de acuerdo con DIN 53 728 parte 4 o ISO 1191, en el intervalo de 100 a 450 cm³/g, preferiblemente de 120 a 280 cm³/g. La cristalinidad es del 35% al 80%, preferiblemente del 50% al 80%. La densidad, medida a 23°C de acuerdo con DIN 53 479 método A o ISO 1183, está preferiblemente en el intervalo de > 0,925 a 0,97 g/cm³. El punto de fusión, medido mediante DSC (máximo de la curva de fusión, tasa de calentamiento 20°C/min), está entre 120 y 145°C, preferiblemente entre 125°C y 140°C. El MDPE que es adecuado generalmente tiene un MFI (50 N/190°C) mayor que 0,1 a 50 g/10 minutos, preferiblemente de 0,6 a 20 g/10 minutos, medido de acuerdo con DIN 53 735. La densidad, medida a 23°C de acuerdo con DIN 53 479 método A o ISO 1183, está en el intervalo de > 0,925 a 0,94 g/cm³. El punto de fusión, medido

mediante DSC (máximo de la curva de fusión, tasa de calentamiento 20°C/min), está entre 115°C y 130°C, preferiblemente de 120-125°C.

- 5 También es ventajoso para la invención que el polietileno tenga un estrecho intervalo de fusión. Esto significa que en un DSC del polietileno, el principio del intervalo de fusión y el final del intervalo de fusión están separados por un máximo de 10K, preferiblemente 3 a 8K. En este contexto, el inicio extrapolado es tomado como el principio del intervalo de fusión y correspondientemente como el final del intervalo de fusión se toma el final extrapolado de la curva de fusión (tasa de calentamiento 10 K/min).
- 10 El polietileno que forma la función de desactivación está preferentemente presente en las películas de BOPP porosas para el recubrimiento utilizado de acuerdo con la invención en cantidades de al menos 5% en peso con respecto a los polímeros de propileno presentes y/o copolímeros de bloque de propileno presentes, particularmente preferiblemente en cantidades de al menos el 10% en peso.
- 15 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 superior, preferiblemente de 155°C a 170°C y en general un índice de flujo de fusión de 0,5 a 10 g/10 minutos, preferiblemente de 2 a 8 g/10 minutos a 230°C y con una fuerza de 2,16 kg (DIN 53735). Los homopolímeros de propileno preferidos para la capa son homopolímeros de propileno isotácticos con una fracción soluble en n-heptano de menos del 15% en peso, preferiblemente 1% a 10% en peso. Pueden utilizarse también ventajosamente homopolímeros isotácticos de propileno con una alta isotacticidad de la cadena de al menos 96%, preferiblemente 97-99% (¹³C-RMN; método de tríadas). Estas materias primas son conocidas en la técnica como polímeros HIPP (polipropileno altamente isotáctico) o polímeros HCPP (polipropileno altamente cristalino) y se distinguen por el alto grado de estéreo-regularidad de sus cadenas de polímeros, mayor cristalinidad y un punto de fusión más alto (en comparación con los polímeros de propileno que tienen una isotacticidad ¹³C-RMN de 90% a < 96 y que también pueden ser usados).
- 20
- 25 Los parámetros "punto de fusión" e "intervalo de fusión" son determinados por la medición de DSC y se determinan a partir de la curva de DSC, como se describe en los métodos de medición.
- 30 Si procede, la capa porosa además puede contener otras poliolefinas, mientras que no afecten negativamente a las propiedades, en particular a la porosidad y a la resistencia mecánica. Ejemplos de otras poliolefinas son copolímeros aleatorios de etileno y propileno con un contenido de etileno de 20% en peso o menos, copolímeros aleatorios de propileno con olefinas de C₄-C₈, con un contenido de olefinas de 20% en peso o menos y terpolímeros de propileno, etileno y butileno con un contenido de etileno del 10% en peso o menos y con un contenido de butileno de 15% en peso o menos.
- 35
- 40 En una modalidad preferida, la capa porosa se construye exclusivamente de polímeros de polietileno, homopolímeros de propileno y/o copolímeros de bloque de propileno y agentes de nucleación-β, así como estabilizadores y agentes de neutralización si es apropiado. Nuevamente se prefiere tener al menos 5% en peso, particularmente de manera preferible al menos el 10% en peso de polietileno.
- 45 Los copolímeros de bloque de propileno tienen un punto de fusión de más de 140°C a 170°C, preferiblemente de 145°C a 165°C, en particular de 150°C a 160°C y un intervalo de fusión que comienza en más de 120°C, preferiblemente en el intervalo de 125-140°C. El contenido del co-monómero, preferiblemente el contenido de etileno, está por ejemplo en el intervalo de 1% a 20% en peso, preferentemente en el intervalo de 1% a 10% en peso. El índice de flujo de fusión de los copolímeros de bloque de propileno está generalmente en el intervalo de 1 a 20 g/10 minutos, preferiblemente de 1 a 10 g/10 minutos.
- 50
- 55 En una modalidad preferida, las películas de BOPP porosas utilizadas para recubrimiento de acuerdo con la invención no contienen ninguna poliolefina, las cuales son producidas con la ayuda de los llamados catalizadores de metaloceno.
- 60 Básicamente, el agente de nucleación-β para la capa porosa puede ser cualquier aditivo conocido que promueve la formación de cristales-β de polipropileno en el enfriamiento de un polipropileno fundido. Agentes de nucleación-β de este tipo y su modo de acción en una matriz de polipropileno se conocen en la técnica de por sí y se describirán a continuación en detalle.
- 65 Del polipropileno se conocen varias fases cristalinas. Durante el enfriamiento de la fusión se forma generalmente la forma cristalina-α del PP predominantemente, que tiene un punto de fusión en el intervalo de 155-170°C, preferiblemente de 158-162°C. Con el uso de un perfil de temperatura específica, durante el enfriamiento de la fusión, una pequeña fracción de fase cristalina-β puede ser producida que, en contraste con la modificación-α monoclinica, tiene un punto de fusión sustancialmente reducido de 145-152°C, preferiblemente de 148-150°C. Por el estado de la técnica se conocen aditivos para producir una mayor fracción de la modificación-β durante el enfriamiento del polipropileno, por ejemplo quinacridona-γ, dihidroquinacridina o sales de calcio de ácido ftálico.

5 A los efectos de la presente invención, preferiblemente se utilizan agentes de nucleación- β altamente activos que en el enfriamiento de un homopolímero de propileno fundido producen una fracción- β de 40-95%, preferiblemente de 50-85% (DSC). La fracción- β se determina a partir de la DSC de la fusión del homopolímero de propileno enfriado. Preferiblemente, por ejemplo, se utiliza un sistema de dos componentes de nucleación- β formado de carbonato de calcio y ácidos orgánicos dicarboxílicos, como se describe en el documento DE 3610644, que constituye aquí una referencia. Las sales de calcio de ácidos dicarboxílicos como pimelato de calcio o suberato de calcio, como se describe en el documento DE 4420989, son especialmente ventajosas; una vez más, constituye aquí una referencia. Además, las dicarboxamidas que se describen en el documento EP-0557721, en particular N,N-diciclohexil-2,6-naftalenodicarboxamida, son agentes adecuados de nucleación- β .

10 Además de los agentes de nucleación- β , también es importante mantener un cierto intervalo de temperatura y tiempos de permanencia a estas temperaturas mientras la película fundida no estirada es enfriada con el fin de obtener una alta fracción de polipropileno cristalino- β . La película fundida es preferentemente enfriada a una temperatura de 60°C a 140°C, en particular de 80°C a 130°C, por ejemplo de 85°C a 128°C. El crecimiento de los cristalitas- β también es promovido por un enfriamiento lento, así que la velocidad de desenrollado, es decir, la velocidad a la cual la película fundida pasa sobre el primer rodillo frío, debe ser lenta, para que los tiempos de permanencia necesarios en las temperaturas seleccionadas sean lo suficientemente largos. La velocidad de desenrollado es preferiblemente de menos de 25 m/minuto, particularmente de 1 a 20 m/minuto. El tiempo de permanencia es generalmente de 20 a 300 s, preferentemente de 30 a 200 s.

15 La capa I de inactivación y la capa II porosa pueden contener también cada una un copolímero de bloque de propileno adicional como un componente adicional. Los copolímeros de bloque de propileno de este tipo tienen un punto de fusión de más de 140°C a 170°C, preferiblemente de 150°C a 165°C, en particular de 150°C a 160°C y un intervalo de fusión que comienza en más de 120°C, preferiblemente en el intervalo de 125-140°C. El contenido del co-monómero, preferiblemente el etileno, está por ejemplo en el intervalo de 1% a 20% en peso, preferentemente de 1% a 10% en peso. El índice de flujo de fusión de los copolímeros de bloque de propileno está generalmente en el intervalo de 1 a 20 g/10 minutos, preferiblemente de 1 a 10 g/10 minutos.

20 Si es necesario tanto la capa de desactivación I como la capa porosa II pueden contener otras poliolefinas además de los homopolímeros de propileno y copolímeros de bloque de propileno mientras no tengan una influencia negativa en la porosidad y resistencia mecánica y la función de desactivación. Ejemplos de otras poliolefinas son copolímeros aleatorios de etileno y propileno con un contenido de etileno de 20% en peso o menos, copolímeros aleatorios de propileno con olefinas de C₄-C₈ con un contenido de olefina de 20% en peso o menos, terpolímeros de propileno, etileno y butileno con un contenido de etileno de 10% en peso o menos y con un contenido de butileno de 15% en peso o menos, u otros polietilenos tales como LDPE, VLDPE y LLDPE.

25 Las modalidades particularmente preferidas de la película porosa de la invención contienen 50 a 10000 ppm, preferiblemente 50 a 5000 ppm, particularmente 50 a 2000 ppm de pimelato de calcio o suberato de calcio como el agente de nucleación- β en la capa porosa.

30 La película porosa puede ser de una capa o de capas múltiples. El grosor de la película generalmente está en una escala de 10 a 100 μm , preferiblemente de 15 a 60 μm , por ejemplo de 15 a 40 μm . La superficie de la película porosa puede someterse a un tratamiento corona, de llama o de plasma para mejorar el llenado con electrolitos.

35 En una modalidad de capas múltiples, la película comprende capas porosas adicionales, que son construidas como se describió anteriormente, en donde la composición de las varias capas porosas no tiene que ser necesariamente idéntica. Para modalidades de capas múltiples, el grosor de las capas individuales es generalmente de 2 a 50 μm .

40 La densidad de la película porosa a ser recubierta está generalmente en el intervalo de 0,1 a 0,6 g/cm³, preferiblemente de 0,2 a 0,5 g/cm³.

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

50 La porosidad de la película porosa a ser recubierta está generalmente en el intervalo de 30 a 80%, preferiblemente en el intervalo de 50% a 70%.

55 La película porosa a recubrir, en particular la película de BOPP porosa, tiene una rugosidad Rz definida (ISO 4287, medición de rugosidad una línea, perfil de rugosidad de parámetro de amplitud, instrumento

Leica DCM3D, filtro Gauss, 0,25 mm), que es preferiblemente de 0,3 μm a 6 μm , particularmente preferiblemente de 0,5 a 5 μm , en particular de 0,5 a 3,5 μm .

Recubrimiento de cerámica

- 5 La película porosa biaxialmente orientada de una capa o de múltiples capas de la invención comprende un recubrimiento de cerámica en al menos un lado de la superficie.
- 10 El recubrimiento es eléctricamente aislante.
- 15 El recubrimiento inorgánico, preferentemente de cerámica, de la invención comprende partículas de cerámica, entre las cuales también deben entenderse partículas inorgánicas. El tamaño de las partículas, expresado como el valor D50, está en el intervalo de 0,05 a 15 μm , preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 μm . La elección del tamaño exacto de las partículas depende del grosor del recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica. Aquí se ha demostrado que el valor de D50 no debe ser mayor del 50% del grosor del recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, preferiblemente no mayor del 33% del grosor del recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, en particular no mayor del 25% del grosor del recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica. En una modalidad particularmente preferida de la invención, el valor de D90 no es mayor del 50% del grosor del recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, preferiblemente no mayor del 33% del grosor del recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, en particular no mayor del 25% del grosor del recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica.
- 20 Como partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, en el contexto de la presente invención, deben entenderse todos los minerales naturales o sintéticos siempre y cuando tengan los tamaños de partícula mencionados antes. Las partículas inorgánicas, preferentemente de cerámica, pueden tener cualquier geometría, pero se prefieren las partículas esféricas. Además, las partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, pueden ser cristalinas, parcialmente cristalinas (mínimo 30% de cristalinidad) o no cristalinas.
- 25 Como partículas de cerámica en el contexto de la presente invención, deben entenderse materiales basados en materias primas de silicato, materias primas de óxido, en particular los óxidos de metal y/o las materias primas no de óxido y no-metálicas.
- 30 Las materias primas adecuadas de silicato incluyen materiales que tienen un tetraedro de SiO_4 , por ejemplo silicatos de hoja o de entramado.
- 35 Ejemplos de materias primas de óxido adecuadas, en particular los óxidos de metal, son los óxidos de aluminio, óxidos de circonio, titanato de bario, titanatos de zirconato de plomo, ferritas y óxido de zinc.
- 40 Ejemplos de materias primas adecuadas no de óxido y no metálicas son el carburo de silicio, nitruro de silicio, nitruro de aluminio, nitruro de boro, boruro de titanio y siliciuro de molibdeno.
- 45 Las partículas usadas de acuerdo con la invención están compuestas por materiales eléctricamente aislantes, preferiblemente un óxido no conductor eléctricamente de los metales Al, Zr, Si, Sn, Ti y/o Y. La producción de dichas partículas se describe detalladamente en el documento DE-A-10208277, por ejemplo.
- 50 Entre las partículas inorgánicas, preferentemente de cerámica, se prefieren partículas que en particular están basadas en óxidos de silicio con la fórmula molecular SiO_2 , así como óxidos mixtos con la fórmula molecular AlNaSiO_2 y óxidos de titanio con la fórmula molecular TiO_2 ; pudiendo presentarse los mismos en forma cristalina, amorfa o mixta. Preferentemente, las partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, son materiales policristalinos, en particular con una cristalinidad de más del 30%.
- 55 El grosor del recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, de la invención es preferentemente de 0,5 μm a 80 μm , en particular de 1 μm a 40 μm .
- 60 La cantidad de recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica aplicada, es preferentemente de 0,5 g/m^2 a 80 g/m^2 , en particular de 1 g/m^2 a 40 g/m^2 , con respecto al aglutinante más las partículas después del secado.
- La cantidad de partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica aplicada, es preferentemente de 0,4 g/m^2 a 60 g/m^2 , en particular de 0,9 g/m^2 a 35 g/m^2 , con respecto a las partículas después del secado.
- 65 El recubrimiento inorgánico, preferentemente de cerámica, de la invención comprende partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, que preferiblemente tienen una densidad en el intervalo de 1,5 a 5 g/cm^3 , preferiblemente 2 a 4,5 g/cm^3 .

El recubrimiento inorgánico, preferentemente de cerámica, de la invención comprende partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, que preferiblemente tienen una dureza mínima de 2 en la escala de Moh.

5 El recubrimiento inorgánico, preferentemente de cerámica, de la invención, comprende partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, que preferiblemente tienen un punto de fusión de por lo menos 160°C, en particular por lo menos 180°C, particularmente preferiblemente por lo menos 200°C. Además, dichas partículas tampoco se descomponen en dichas temperaturas. Los datos proporcionados anteriormente pueden ser determinados mediante métodos conocidos, por ejemplo, DSC (calorimetría diferencial de barrido) o TG (termogravimetría).

10 El recubrimiento inorgánico, preferentemente de cerámica, de la invención comprende partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, que preferentemente tienen una resistencia a la compresión mínima de 100 kPa, particularmente preferentemente un mínimo de 150 kPa, en particular un mínimo de 250 kPa. La resistencia a la compresión significa que un mínimo del 90% de las partículas presentes no es destruido por la presión aplicada.

15 Los recubrimientos preferidos tienen un grosor de 0,5 µm a 80 µm y partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica en el intervalo de 0,05 a 15 µm (valor d50), preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 µm (valor d50).

20 Los recubrimientos particularmente preferidos tienen (i) un grosor de 0,5 µm a 80 µm, (ii) partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, en el intervalo de 0,05 a 15 µm (valor d50), preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 µm (valor d50), con una resistencia a la compresión mínima de 100 kPa, particularmente preferentemente un mínimo de 150 kPa, en particular un mínimo de 250 kPa.

25 Los recubrimientos particularmente preferidos tienen (i) un grosor de 0,5 µm a 80 µm, (ii) partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, en el intervalo de 0,05 a 15 µm (valor d50), preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 µm (valor d50), con una resistencia a la compresión mínima de 100 kPa, particularmente preferentemente un mínimo de 150 kPa, en particular un mínimo de 250 kPa, y el valor D50 no es mayor del 50% del grosor del recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, preferiblemente no mayor del 33% del grosor del recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, en particular no mayor del 25% del grosor del recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica.

30 Además de las partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámicas citadas, el recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, de la invención comprende al menos un aglutinante de consolidación final seleccionado del grupo formado por aglutinantes basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilatos, polimetacrilatos, polietileniminas, poliésteres, poliamidas, poliimidias, poliuretanos, policarbonatos, aglutinantes de silicato, poliolefinas de injerto, polímeros de la clase de polímeros halogenados, por ejemplo, PTFE y sus mezclas.

35 Los aglutinantes utilizados de acuerdo con la invención deben ser eléctricamente aislantes, es decir, no exhiben 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 de la película sin recubrimiento.

40 La cantidad de aglutinante de consolidación final seleccionado del grupo formado por aglutinantes basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilatos, polimetacrilatos, polietileniminas, poliésteres, poliamidas, poliimidias, poliuretanos, policarbonatos, aglutinantes de silicato, poliolefinas de injerto, polímeros de la clase de polímeros halogenados, por ejemplo PTFE y mezclas de éstos es preferiblemente de 0,05 g/m² a 20 g/m², en particular de 0,1 g/m² a 10 g/m² [sólo aglutinante seco]. Los intervalos preferidos para aglutinantes basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC) son 0,05 g/m² a 20 g/m², preferiblemente de 0,1 g/m² a 10 g/m² [sólo aglutinante seco].

45 El recubrimiento inorgánico, preferentemente de cerámica, de la invención comprende, con respecto al aglutinante y partículas inorgánicas, preferentemente de cerámica, en el estado seco, 98% en peso a 50% en peso de partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica y 2% en peso al 50% en peso del aglutinante seleccionado del grupo formado por aglutinantes basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilatos, polimetacrilatos, polietileniminas, poliésteres, poliamidas, poliimidias, poliuretanos, policarbonatos, aglutinantes de silicato, poliolefinas de injerto, polímeros de la clase de polímeros halogenados, por ejemplo PTFE y mezclas de los mismos, en donde de los aglutinantes, los aglutinantes de consolidación final basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC) son los preferibles. Además, el recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, de la invención también puede contener pequeñas cantidades de aditivos, que sólo son necesarias para la manipulación de la dispersión.

50 El recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica de la invención se aplica utilizando tecnologías conocidas, en particular con una hoja aplicadora o por pulverizado sobre la película de BOPP porosa.

Preferentemente, el recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, se aplica como una dispersión. Estas dispersiones son preferentemente dispersiones acuosas y además de las partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica de la invención, comprenden por lo menos uno de los aglutinantes citados, preferiblemente aglutinantes basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC), agua y si es necesario, sustancias orgánicas que mejoran la estabilidad de la dispersión o la humectabilidad de la película de BOPP porosa. Las sustancias orgánicas son sustancias orgánicas volátiles como mono- o poli-alcoholes, en particular aquellas con un punto de ebullición que no supere los 140°C. Isopropanol, propanol y etanol son particularmente preferidos debido a su disponibilidad.

La aplicación de las partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, se describe detalladamente en el documento DE-A-10208277, por ejemplo.

Las dispersiones preferidas comprenden:

- (I) 20% en peso a 90% en peso, particularmente preferiblemente 30% en peso a 80% en peso de partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica,
- (II) 1% en peso a 30% en peso, particularmente preferiblemente 1,5% en peso al 20% en peso del aglutinante seleccionado del grupo formado por aglutinantes basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilatos, polimetacrilatos, polietileniminas, poliésteres, poliamidas, poliimidias, poliuretanos, policarbonatos, aglutinantes de silicato, poliolefinas de injerto, polímeros de la clase de polímeros halogenados, por ejemplo, PTFE y mezclas de los mismos, en donde de los aglutinantes, los aglutinantes de consolidación final basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC) son los preferibles.
- (III) si es apropiado, 1% en peso a 30% en peso, particularmente preferiblemente 0,01% en peso a 0,5% en peso de sustancias orgánicas que mejoran la estabilidad de la dispersión o la humectabilidad en la película de BOPP porosa, en particular mono- o poli-alcoholes,
- (IV) si es apropiado, 0,00001% en peso a 10% en peso, particularmente preferiblemente 0,001% en peso al 5% en peso de otros aditivos tales como estabilizadores de dispersión y/o agentes de despumado,
- (V) agua, de modo que la suma de todos los componentes sea del 100% en peso.

Además, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de la película de BOPP porosa inorgánica, preferiblemente de cerámica, recubierta de acuerdo con la invención. De acuerdo con este proceso, la película porosa se produce mediante el proceso de extrusión o co-extrusión de película plana, que se conoce de por sí. Este proceso es llevado a cabo de tal manera que la mezcla de homopolímero de propileno y/o copolímero de bloque de propileno, polietileno y agente de nucleación- β y si es apropiado, otros polímeros de la capa respectiva, se mezclan en conjunto, se funden en un extrusor y si es necesario se extruyen o co-extruyen simultáneamente y conjuntamente a través de una tobera de ranura plana sobre un rodillo de desenrollado, en donde la película fundida de una capa o de capas múltiples solidifica y se enfría con la formación de los cristalitas- β . La temperatura de enfriamiento y los tiempos de enfriamiento son seleccionados de modo que la fracción de polipropileno cristalino- β que se forma en la pre-película es tan alta como sea posible. En general, esta temperatura del rodillo de desenrollado o los rodillos de desenrollado es de 60°C a 140°C, preferiblemente de 80°C a 130°C. El tiempo de permanencia a esta temperatura puede variar y debe ser por lo menos de 20 a 300 s, preferentemente de 30 a 100 s. La pre-película que se obtiene de tal modo generalmente contiene 40-95%, preferiblemente 50-85% de cristalitas- β .

Esta pre-película con una alta fracción de polipropileno cristalino- β es entonces biaxialmente estirada de tal manera que ese estiramiento trae consigo una transformación de los cristalitas- β en polipropileno cristalino- α y la formación de una estructura porosa tipo matriz. El estiramiento biaxial (orientación) es generalmente llevado a cabo uno tras otro, llevándose a cabo el estiramiento preferiblemente longitudinal (en la dirección de la máquina) en primer lugar, seguido por el estiramiento transversal (perpendicular a la dirección de la máquina).

En cuanto al estiramiento en la dirección longitudinal, en primer lugar, la pre-película enfriada inicialmente es guiada por uno o más rodillos de calentamiento, que calienta la película a la temperatura apropiada. En general, esta temperatura es inferior a 140°C, preferiblemente de 70°C a 120°C. El estiramiento longitudinal entonces generalmente se lleva a cabo con la ayuda de dos rodillos que funcionan a velocidades diferentes según sea apropiado para la relación de estiramiento que se pretende. 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 de la anchura durante el estiramiento longitudinal se mantiene baja, por ejemplo ajustando una abertura de estiramiento comparativamente estrecha. La longitud de la abertura de estiramiento es generalmente de 3 a 100 mm, preferiblemente de 5 a 50 mm. Si procede, elementos de fijación como expansores pueden contribuir a una contracción baja en la anchura. La contracción debe ser inferior al 10%, preferiblemente 0,5-8%, en particular del 1-5%.

Tras este estiramiento longitudinal, la película se enfría inicialmente una vez más sobre los rodillos templados correspondientemente. A continuación, en las así llamadas zonas de calentamiento, se

calienta nuevamente a la temperatura de estiramiento transversal, que generalmente es a una temperatura de 120-145°C. Posteriormente, el estiramiento transversal se realiza mediante un marco tensor apropiado, en donde la relación de estiramiento transversal está en el intervalo de 2:1 a 9:1, preferiblemente 3:1 a 8:1. Con el fin de obtener las altas porosidades de la invención, el estiramiento transversal se realiza con una velocidad de estiramiento transversal de moderada a lenta > 0 a 40 %/s, preferentemente en el intervalo de 0,5% a 30 %/s, en particular de 1% a 15 %/s.

Si fuera necesario, después del estiramiento final, un estiramiento generalmente transversal, una superficie de la película es tratada con corona, plasma o llama de modo que se promueve el llenado con electrolito. Preferentemente, la superficie de la película que no se recubrió posteriormente se trata de esta manera.

Por último, la termofijación (tratamiento térmico) se lleva a cabo si es necesario, manteniéndose la película a una temperatura de 110°C a 150°C, preferiblemente de 125°C a 145°C durante aproximadamente 5 a 500 s, preferentemente de 10 a 300 s, por ejemplo sobre rodillos o una cabina de aire caliente. Si procede, la película es guiada convergentemente inmediatamente antes o durante la termofijación, siendo la convergencia preferiblemente de 5-25%, en particular de 8% al 20%. Bajo "convergencia" debe entenderse un desplazamiento leve convergiendo del marco de estiramiento transversal, para que la anchura máxima del marco al final del proceso transversal de estiramiento sea más grande que el ancho al final del termofijado. Claramente, lo mismo aplica para el ancho de la banda de la película. El grado de convergencia del marco de estiramiento transversal se indica como convergencia, que se calcula a partir de la anchura máxima del marco de estiramiento transversal B_{\max} y la anchura 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 es enrollada en la forma habitual, utilizando equipos de enrollado.

En los procesos secuenciales conocidos, en donde el estiramiento longitudinal y transversal se llevan a cabo uno tras otro en un proceso, no es sólo la tasa de estiramiento transversal la que depende de la velocidad del proceso. La velocidad de desenrollado y la velocidad de enfriamiento también varían en función de la velocidad del proceso. Por lo tanto no se pueden seleccionar estos parámetros independientemente uno del otro. De ello se deduce que en condiciones por lo demás idénticas, para una velocidad más lenta del proceso, no sólo se reduce la velocidad de estiramiento transversal, sino también la velocidad de enfriamiento o desenrollado de la pre-película. Esto puede, pero no necesariamente, causar un problema adicional.

En una modalidad adicional del proceso de la invención, por lo tanto es ventajoso que el proceso para la producción de la película estirada consecutivamente sea dividido en dos procesos separados, es decir, en un primer proceso que comprende todos los pasos del proceso hasta e incluyendo el enfriamiento después del estiramiento longitudinal, denominado en lo sucesivo proceso de estiramiento longitudinal y en un segundo proceso que comprende todos los pasos del proceso después del proceso de estiramiento longitudinal, denominado en lo sucesivo proceso de estiramiento transversal. Esta modalidad del proceso de la invención como un proceso de dos pasos significa que es posible seleccionar la velocidad del proceso del primer proceso y así las condiciones respectivas, en particular las velocidades de enfriamiento y desenrollado, así como las condiciones de estiramiento longitudinal, independientemente de la velocidad de estiramiento transversal. Correspondientemente, en el segundo proceso de estiramiento transversal, la velocidad de estiramiento transversal puede ralentizarse de cualquier manera, por ejemplo, reduciendo la velocidad del proceso o alargando el marco de estiramiento, sin tener un impacto negativo en la formación de los cristallitos- β o las condiciones de estiramiento longitudinal. Esta variante del proceso es implementada llevando a cabo el proceso de estiramiento longitudinal como se describe anteriormente y luego enrollando la película después de enfriar esta película estirada longitudinalmente. Esta película estirada longitudinalmente se utiliza entonces en el segundo proceso de estiramiento transversal, es decir, en este segundo proceso todos los pasos del proceso después de enfriar la película estirada longitudinalmente se llevan a cabo como se describió anteriormente. De esta manera puede seleccionarse ahora independientemente la velocidad de estiramiento transversal.

Bajo velocidades del proceso, como se citó antes para el proceso de estiramiento longitudinal o el proceso de estiramiento transversal o el proceso secuencial en cada caso, debe ser entendido que es la velocidad, por ejemplo en m/min, a la cual la película corre para el bobinado final respectivo. Dependiendo de las circunstancias, el proceso de estiramiento transversal ventajosamente puede tener una velocidad del proceso más rápida o más lenta que el proceso de estiramiento longitudinal.

Las condiciones del proceso en el proceso de la invención para la producción de las películas porosas difieren de las condiciones del proceso que se aplican generalmente para la producción de una película orientada biaxialmente. Para obtener una alta porosidad y permeabilidad, son críticos las condiciones de enfriamiento para la solidificación para formar una pre-película y también las temperaturas y los factores para el estiramiento. En primer lugar, un enfriamiento apropiadamente lento y moderado, es decir, a

temperaturas comparativamente altas, tiene que emplearse para obtener una fracción alta de cristalitas- β en la pre-película. En el estiramiento longitudinal que sigue, los cristales- β se transforman en la modificación alfa, con lo que se producen defectos en forma de micro-grietas. Para que estos defectos se obtengan en número suficiente y en la forma correcta, el estiramiento longitudinal debe llevarse a cabo a temperaturas relativamente bajas. Durante el estiramiento transversal, estos defectos se rompen para formar poros, formando así la estructura de red característica de estas películas porosas.

Estas temperaturas bajas en comparación con los 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 del polímero y por otro lado, aumentan el riesgo de desgarro. Cuanto mayor sea la porosidad deseada, tanto más bajas deben ser las temperaturas de estiramiento y tanto más altos deben ser los factores de estirado. Así, el proceso es fundamentalmente más crítico a medida que deben aumentar la porosidad y permeabilidad de la película. La porosidad puede de este modo no aumentarse de una forma ilimitada usando factores mayores de estiramiento o temperaturas más bajas de estiramiento. En particular, la temperatura reducida de estiramiento longitudinal da como resultado una confiabilidad operacional altamente deteriorada de la película y un aumento no deseado en la tendencia a rasgarse. La porosidad puede por lo tanto no mejorarse más por temperaturas más bajas de estiramiento longitudinal de menos de 70°C, por ejemplo.

Además, es posible influir sobre la porosidad y permeabilidad de la película mediante la velocidad de estiramiento en un estiramiento transversal. Una velocidad lenta de estiramiento transversal aumenta la porosidad y la permeabilidad además sin multiplicar el rasgado u otros defectos durante el proceso de producción. La película exhibe una combinación especial de alta porosidad y permeabilidad, resistencia mecánica, buena confiabilidad operacional durante el proceso de producción y baja tendencia a rasgarse en la dirección longitudinal.

Posteriormente, se aplica el recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, de la invención a la película de BOPP porosa previamente producida usando tecnologías conocidas, por ejemplo mediante hojas aplicadoras o aerosoles o impresión, en la forma de una dispersión, preferiblemente una dispersión acuosa, sobre la película de BOPP porosa.

Para este fin, el recubrimiento inorgánico, preferentemente de cerámica, se aplica directamente sobre la película de BOPP porosa previamente producida, de modo que no es necesario llevar a cabo un tratamiento previo de la película con agentes adhesivos o el uso de agentes adhesivos en la masa de recubrimiento de cerámica utilizada para el recubrimiento. Además, se ha demostrado que, en particular con las películas de BOPP porosas, no se necesita realizar un tratamiento posterior de la superficie de la película, en particular del lado de la película que luego debe ser recubierto, utilizando los métodos de tratamiento conocidos de corona, plasma o llama y el recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, puede aplicarse directamente sobre la película de BOPP porosa.

Preferentemente, la cantidad de dispersión aplicada está entre 1 g/m² y 80 g/m². A continuación, la película de BOPP porosa recién recubierta se seca usando los secadores industriales habituales, con lo cual se endurece el aglutinante que está presente. El secado se realiza normalmente a las temperaturas en el intervalo de 50°C a 140°C. En este caso, el período de secado está entre 30 segundos y 60 minutos.

Por medio de la presente invención, puede disponerse de una película que, debido a su 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 a rasgarse y tiene también la estabilidad térmica requerida para esta aplicación.

Además, la película puede ser ventajosamente empleada en otras aplicaciones donde se requiere una permeabilidad muy alta o donde sería ventajosa. Un ejemplo es como separador de alta porosidad en las baterías, en particular en baterías de litio con un requisito de alta potencia.

Las películas separadoras recubiertas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, basadas en películas de poliolefina porosas de la invención comprenden una película orientada biaxialmente porosa formada de polipropileno con una porosidad del 30 al 80% y una permeabilidad de < 1000 s (número de Gurley) y la permeabilidad de las películas separadoras con un recubrimiento de cerámica de la invención es < 1500 s (número de Gurley).

El recubrimiento inorgánico, preferentemente de cerámica, existente sobre la película separadora de la invención tiene buena adherencia, que se obtiene sin la intervención de los agentes adhesivos. La adhesión se determina como sigue:

Si la adhesión del recubrimiento es mala, el recubrimiento se rompe en los bordes y puede desprenderse con los dedos.
Si la adhesión es buena, a lo más una grieta aparece en el borde de doblado, pero la adhesión a la película se mantiene.

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

5 Definición de tamaño de partícula y determinación:

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

10 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.

15 Punto de fusión:

20 El punto de fusión en el contexto de la presente invención es el máximo de la curva de DSC. Para determinar el punto de fusión, se utiliza una curva de DSC con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10K/1 minuto en el intervalo de 20°C a 200°C. Para determinar el punto de fusión, como es habitual, se evaluó la segunda curva de calentamiento después de enfriar en el intervalo de 200°C a 20°C a 10 K/1 minuto.

Contenido-β de la pre-película:

25 El contenido-β de la pre-película se determina también mediante una medición de DSC, llevada a cabo en la pre-película de la siguiente manera: La pre-película se calienta primero hasta 220°C en la DSC con una velocidad de calentamiento de 10 K/minuto y se funde y luego se enfría nuevamente. De esta 1ª curva de calentamiento, el grado de cristalinidad $K_{\beta,DSC}$ se determinó como el cociente entre la entalpía de fusión de la fase cristalina-β (H_{β}) y la suma de la entalpía de fusión de las fases cristalino-β y -α ($H_{\beta} + H_{\alpha}$).

30
$$K_{\beta,DSC} [\%] = 100 \times H_{\beta} / (H_{\beta} + H_{\alpha})$$

Densidad:

35 La densidad se determinó de acuerdo con DIN 53 479, método A.

Punto de burbuja:

40 El punto de burbuja se determinó de acuerdo con ASTM F316.

Porosidad:

45 La porosidad se calculó como la reducción en la densidad ($\rho_{película} - \rho_{pp}$) de la película con respecto a la densidad del polipropileno puro, ρ_{pp} , como sigue:

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

Permeabilidad (número de Gurley)

50 Se midió la permeabilidad de las películas según ASTM D 726-58 usando el probador Gurley 4110, Aquí, se determinó el tiempo (en segundos) requerido por 100 cm³ de aire para penetrar a través de un área de la película de 1 pulgada cuadrada (6,452 cm²). El diferencial de presión a través de la película corresponde entonces a la presión de una columna de agua de 12,4 cm de altura. El tiempo necesario corresponde entonces al número de Gurley.

55 Función de desactivación:

60 La función de desactivación fue determinada sobre la base de mediciones Gurley tomadas antes y después de un tratamiento térmico a una temperatura de 135°C. Se midió el número Gurley de la película como se describió anteriormente. A continuación, la película fue expuesta a una temperatura de 135°C en un horno de calentamiento durante cinco minutos. El número de Gurley se determinó entonces otra vez, como se describió. La función de desactivación es operativa si la película tiene un valor de Gurley de por lo menos 5000 s y se ha incrementado por lo menos en 1000 s después del tratamiento térmico.

65 Contracción:

La contracción indica el cambio de ancho de la película durante el estiramiento longitudinal. En este caso, B_0 define el ancho de la película antes y B_1 define el ancho de la película después del estiramiento

longitudinal. La dirección longitudinal es la dirección de la máquina; la dirección transversal es correspondientemente la dirección transversal a la dirección de la máquina. Por lo tanto, la contracción como un % es la diferencia en las anchuras determinadas con respecto a la anchura original B_0 multiplicada por 100:

5

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

Adhesión:

10 Una pieza de película de 6 × 6 cm recubierta se cortó usando una plantilla. Esta pieza fue aplicada con una superposición de 3 cm a un cubo de acero inoxidable con un radio del borde de 0,5 mm y dimensiones de 8 × 8 × 8 cm. El saliente de 3 cm entonces se dobla en un ángulo recto sobre el borde del cubo. Si la adhesión del recubrimiento es mala, el recubrimiento se rompe en el borde y puede desprenderse con los dedos.

15

Si la adhesión es buena, aparece a lo más una grieta en el borde doblado, pero se mantiene la adhesión de la película.

20

La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

25

Tres diferentes recubrimientos inorgánicos fueron mezclados para el recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica. Para este fin, un recubrimiento de PVDC comercialmente disponible (DIOFAN® A 297) fue utilizado como un aglutinante con las partículas inorgánicas; agua e isopropanol se añadieron tal que la viscosidad del recubrimiento permite una distribución uniforme del recubrimiento DIOFAN® A 297 sobre la película de polipropileno usando una hoja aplicadora de alambre. Además, la fracción del PVDC fue seleccionada tal que por un lado, después del secado del componente de solvente, se forme un recubrimiento resistente a la abrasión y por otro lado, todavía se tengan suficientes zonas abiertas (libres de recubrimiento) entre las partículas de cerámica, para que se forme una estructura porosa abierta, permeable al aire. La composición de la masa del recubrimiento se muestra en detalle en el cuadro 1. Las partículas orgánicas son partículas esféricas de silicato (Zeeospheres™, 3M) y partículas de TiO₂.

35

Producción de películas mencionadas en el ejemplo:

CUADRO 1

40

Composición de recubrimientos inorgánicos

	Partícula	Tamaño de partícula	Partícula, % en peso	Agua, % en peso	Isopropanol, %	Recubrimiento de PVDC
Recubrimiento 1	Silicato esférico (SiO ₂)	1-10 µm	65	13	8	13
Recubrimiento 2	Silicato esférico (SiO ₂)	1-10 µm	58	17	8	17
Recubrimiento 3	TiO ₂	100-300 nm	47	23	12	18

EJEMPLO DE PELÍCULA 1

45

En el procedimiento de extrusión, una pre-película de una sola capa fue extruida de una boquilla de ranura ancha a una temperatura de extrusión de 240°C a 250°C. Esta pre-película primero fue desenrollada en un rodillo de enfriamiento y enfriada. La pre-película se orientó entonces longitudinalmente y transversalmente y finalmente se fijó. La película tuvo la siguiente composición:

50

Aproximadamente el 60% en peso de homopolimerizado de propileno altamente isotáctico (PP) con una isotacticidad ¹³C-RMN de 97% y una fracción soluble en n-heptano de 2,5% en peso (con relación al 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 una carga de 2,16 kg (DIN 53 735) y

55

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 tasa de calentamiento), el intervalo de fusión comenzó a 125°C, aproximadamente 20% en peso de un copolimerizado de bloque de propileno-etileno con un contenido 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 un punto de fusión (DSC) de 165°C, y 0,04% en peso de pimelato de Ca como un agente de nucleación-β.

5 La película contenía además las pequeñas cantidades habituales de estabilizador y agente de neutralización.

10 Después de la extrusión, la mezcla de polímero fundida fue desenrollada y solidificada sobre un primer rodillo de desenrollado y una triada de rodillos adicional, luego estirada longitudinalmente, estirada transversalmente y fijada; detalles de las condiciones elegidas son las siguientes:

10	Extrusión:	temperatura de extrusión 235°C
	Rodillo de desenrollado:	temperatura 125°C,
	Velocidad de desenrollado:	4 m/min
15	Estiramiento longitudinal:	Rodillo de estiramiento T = 90°C
	Estiramiento longitudinal en el	factor: 3,0
	Estiramiento transversal:	zonas de calentamiento T = 125°C
	Zonas de estiramiento:	T = 125°C
	Estiramiento transversal en el	factor 5,0
20	Fijación:	T = 125°C

La película porosa producida de esta manera tenía cerca de 25 μm de grosor, tenía una densidad de 0,38 g/cm³ y tenía un aspecto uniforme, blanco opaco.

25 EJEMPLO DE PELÍCULA 2

En el procedimiento de extrusión, una pre-película de una sola capa fue extruida de una boquilla de ranura ancha a una temperatura de extrusión de 240°C a 250°C. El rendimiento de la extrusión se aumentó un 30% en comparación con el ejemplo 1 de película. Esta pre-película primero se desenrolló sobre un rodillo de enfriamiento y se enfrió. La pre-película entonces se orientó longitudinalmente y transversalmente y finalmente se fijó. La película tenía la siguiente composición:

35 Aproximadamente el 80% en peso de homopolimerizado de propileno altamente isotáctico (PP) con una isotacticidad de ¹³C-RMN del 97% y una fracción soluble en n-heptano de 2,5% en peso (con relación al 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 una carga de 2,16 kg (DIN 53 735) y

40 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 tasa de calentamiento); el intervalo de fusión comenzó a 125°C. Además, la película contiene 0,04% en peso de pimelato de Ca como el agente de nucleación-β.

La película contenía además las cantidades habituales de estabilizador y agente de neutralización.

45 Después de la extrusión, la mezcla de polímero fundida fue desenrollada y solidificada sobre un primer rodillo de desenrollado y una triada de rodillos adicional, luego estirada longitudinalmente, estirada transversalmente y fijada; detalles de las condiciones elegidas son las siguientes:

50	Extrusión:	temperatura de extrusión 235°C
	Rodillo de desenrollado:	temperatura 125°C, tiempo de permanencia en el rodillo de desenrollado 60 segundos
	Estiramiento longitudinal:	Rodillo de estiramiento T = 90°C
	Estiramiento longitudinal en el	factor 3,0
	Estiramiento transversal:	zonas de calentamiento T = 125°C
55	Zonas de estiramiento:	T = 125°C
	Estiramiento transversal en el	factor 5,0
	Fijación:	T = 125°C

60 La película porosa producida de esta manera tenía cerca de 30 μm de grosor, tenía una densidad de 0,38 g/cm³ y tenía un aspecto uniforme, blanco opaco. El número de Gurley fue de 380 s. Después del tratamiento térmico en el horno a 135°C durante 5 minutos, el número de Gurley fue de > 9000 s/100 cm³.

EJEMPLO 1

65 Un recubrimiento de silicato con la composición del recubrimiento 1 (cuadro 1) fue aplicado manualmente utilizando una hoja aplicadora de alambre (diámetro del alambre: 0,4 mm) a una película microporosa de BOPP con una función de desactivación (ejemplo de película 1). El humedecimiento de la película con la suspensión de cerámica era uniforme. La película así recubierta luego se secó durante una hora a 90°C en una cabina de secado. Tras el secado, el recubrimiento exhibió buena adhesión a la película. A

continuación, el peso del recubrimiento, el grosor de la capa de recubrimiento y la permeabilidad al aire se determinaron utilizando el número de Gurley. Se observó sólo un ligero aumento en el número de Gurley, de 360 s a 380 s.

5 **EJEMPLO 2**

10 Un recubrimiento de silicato con la composición del recubrimiento 2 (cuadro 1) fue aplicado manualmente utilizando una hoja aplicadora de alambre (diámetro del alambre: 0,4 mm) a una película microporosa de BOPP con una función de desactivación (ejemplo de película 1). Después del recubrimiento, el humedecimiento de la película con la suspensión de cerámica era uniforme. Después del secado, el recubrimiento, como es el caso para el ejemplo 2, exhibió mejor adhesión que en el ejemplo 5. El número de Gurley también es sustancialmente más alto. El número de Gurley se observó que ha aumentado de 360 s a 570 s.

15 **EJEMPLO 3**

20 Un recubrimiento de óxido de titanio con la composición del recubrimiento 3 (cuadro 1) fue aplicado manualmente utilizando una hoja aplicadora de alambre (diámetro del alambre: 0,4 mm) a una película microporosa de BOPP con una función de desactivación (ejemplo de película 1). Después del recubrimiento, el humedecimiento de la película con la suspensión de cerámica era uniforme. Tras el secado, el recubrimiento exhibió buena adhesión a la película. Se observó un aumento en el número de Gurley, de 360 s a 460 s.

25 **EJEMPLO 4**

30 El recubrimiento de silicato con la composición del recubrimiento 1 (cuadro 1) fue aplicado manualmente utilizando una hoja aplicadora de alambre (diámetro del alambre: 0,7 mm) a una película microporosa de BOPP con una función de desactivación (ejemplo de película 2). Después del recubrimiento, el humedecimiento de la película con la suspensión de cerámica era uniforme. Tras el secado, la adhesión del recubrimiento era buena. El número de Gurley aumentó de 380 s a 420 s.

EJEMPLO 5

35 El recubrimiento de óxido de titanio con la composición del recubrimiento 3 (cuadro 1) fue aplicado manualmente utilizando una hoja aplicadora de alambre (diámetro del alambre: 0,7 mm) a una película microporosa de BOPP con una función de desactivación (ejemplo de película 1). Después del recubrimiento, el humedecimiento de la película con la suspensión de cerámica era uniforme. Tras el secado, el recubrimiento exhibió buena adhesión a la película. Se observó un aumento en el número de Gurley, de 380 s a 510 s.

EJEMPLO 6 (COMPARATIVO)

45 Se hizo un intento para aplicar manualmente el recubrimiento de silicato con la composición del recubrimiento 1 (cuadro 1) a un separador microporoso comercialmente disponible de la firma Celgard (C200) como se describe en el ejemplo 1 usando una hoja aplicadora de alambre (diámetro del alambre 0,4 mm). No se observó humedecimiento en la solución de recubrimiento y se rasgó otra vez después del secado.

EJEMPLO 7 (COMPARATIVO)

50 Se hizo un intento para aplicar manualmente el recubrimiento de silicato con la composición del recubrimiento 2 (cuadro 1) al separador de la firma Celgard (C200) como se describe en el ejemplo 2 usando una hoja aplicadora de alambre (diámetro del alambre 0,4 mm). Nuevamente, no se observó humedecimiento en la solución de recubrimiento con un contenido aumentado de PVDC y se rasgó otra vez después del secado.

EJEMPLO 8 (COMPARATIVO)

Se hizo un intento para aplicar manualmente el recubrimiento de silicato con la composición del recubrimiento 1 (cuadro 1) a otro separador de poliolefina comercialmente disponible de la firma UBE como se describe en el ejemplo 1 usando una hoja aplicadora de alambre (diámetro del alambre 0,4 mm). El recubrimiento no exhibió humedecimiento alguno y se rasgó nuevamente después del secado.

EJEMPLO 9 (COMPARATIVO)

65 Se hizo un intento para aplicar manualmente el recubrimiento de silicato con la composición del recubrimiento 2 (cuadro 1) al separador de poliolefina de la firma UBE como se describe en el ejemplo 2 usando una hoja aplicadora de alambre (diámetro del alambre 0,4 mm). Nuevamente, el recubrimiento

con un contenido aumentado de PVDC no exhibió humedecimiento y se rasgó otra vez después del secado.

EJEMPLO 10 (COMPARATIVO)

5

Se hizo un intento para aplicar manualmente el recubrimiento de silicato con la composición del recubrimiento 1 (cuadro 1) a una película de embalaje de polipropileno estirado biaxialmente comercialmente disponible (GND 30 de la firma Treofan) que, a efectos de la capacidad de impresión, se había tratado por tratamiento corona para aumentar la tensión superficial en comparación con películas de PP no tratadas, en la manera del ejemplo 1 usando una hoja aplicadora de alambre (diámetro del alambre 0,4 mm). Nuevamente, el recubrimiento con un contenido aumentado de PVDC no exhibió humedecimiento y se rasgó otra vez después del secado.

10

EJEMPLO 11 (COMPARATIVO)

15

El recubrimiento 2, con el mayor contenido de PVDC, tampoco exhibió humedecimiento alguno ni adhesión a la película de embalaje de polipropileno estirada biaxialmente GND 30 de Treofan.

20

	Tipo de Separador/película	Fórmula del recubrimiento	Aplicador diámetro del alambre, mm	Número de Gurley antes del recubrimiento	Número de Gurley después del recubrimiento	Número de Gurley función de desactivación 5 min a 135°C	Recubrimiento grosor de la capa/µm	Peso del recubrimiento/g/m ²	Humedecimiento	Adhesión
Ejemplo 1	PBS 20	recubrimiento 1	0,4	360	380	> 5000s	37	53	sí	sí
Ejemplo 2	PBS 20	recubrimiento 2	0,4	360	570	> 5000s	33	50	sí	sí
Ejemplo 3	PBS 20	recubrimiento 3	0,4	360	460	> 5000s	35	59	sí	sí
Ejemplo 4	PBS 30	recubrimiento 1	0,7	380	420	> 5000s	52	63	sí	sí
Ejemplo 5	PBS 30	recubrimiento 3	0,7	380	510	> 5000s	52	63	sí	sí
Ejemplo 6 (C)	Celgard C 200	recubrimiento 2	0,4	660	-	> 5000s	-	-	Ninguno	Ninguno
Ejemplo 7 (C)	Celgard C 200	recubrimiento 3	0,4	660	-	> 5000s	-	-	Ninguno	Ninguno
Ejemplo 8 (C)	UBE 3014	recubrimiento 2	0,4	580	-	> 5000s	-	-	Ninguno	Ninguno
Ejemplo 9 (C)	UBE 3014	recubrimiento 3	0,4	580	-	> 5000s	-	-	Ninguno	Ninguno
Ejemplo 10 (C)	GND 30	recubrimiento 2	0,4	-	-	-	-	-	Ninguno	Ninguno
Ejemplo 11 (C)	GND 30	recubrimiento 3	0,4	-	-	-	-	-	Ninguno	Ninguno

REIVINDICACIONES

1. Película porosa biaxialmente orientada, de una capa o de capas múltiples, que comprende al menos una capa porosa y esta capa contiene al menos un polímero de propileno y polietileno,
 5 (I) la porosidad de la película porosa es de 30% a 80% y
 (II) la permeabilidad de la película porosa es de < 1000 s (número de Gurley);
caracterizada porque
 (III) la película porosa comprende un recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica y
 10 (IV) la película porosa recubierta tiene un número de Gurley de < 1500 s y
 (V) la película porosa recubierta tiene un número de Gurley de > 6000 s cuando se calienta durante 5 minutos para superar los 140°C
 y en la que en la película porosa de la película existe al menos un agente de nucleación β.
2. Película de conformidad con la reivindicación 1,
 15 **caracterizada porque** la película contiene de 50 a 85% en peso de homopolímero de propileno, 15% a 50% en peso de copolímero de bloque de propileno y 50 a 10000 ppm de agente de nucleación-β.
3. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 2,
 20 **caracterizada porque** el recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, comprende partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, con un tamaño de partícula, expresado como el valor D50, en el intervalo de 0,05 a 15 μm, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 μm y
porque la partícula inorgánica, preferentemente de cerámica, comprende un óxido eléctricamente no conductor de los metales Al, Zr, Si, Sn Ti y/o Y.
4. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 3,
 25 **caracterizada porque** el recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica comprende además un aglutinante de consolidación final basado en dicloruro de polivinilideno (PVDC).
5. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 4,
 30 **caracterizada porque** el recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, comprende partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica, con una resistencia a la compresión mínima de 100 kPa, preferentemente un mínimo de 150 kPa, en particular un mínimo de 250 kPa.
6. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 4 ó 5,
 35 **caracterizada porque** la cantidad aplicada de aglutinante de consolidación final seleccionado del grupo formado por los aglutinantes basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilatos, polimetacrilatos, polietileniminas, poliésteres, poliamidas, poliimididas, poliuretanos, policarbonatos, aglutinantes de silicatos, polímeros de la clase de los polímeros halogenados, por ejemplo PTFE y mezclas de éstos, es de 0,5 g/m² a 20 g/m², preferentemente de 0,1 g/m² a 10 g/m².
7. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 6,
 40 **caracterizada porque** el recubrimiento inorgánico, preferiblemente de cerámica, se aplica directamente sobre la película porosa.
8. Procedimiento para la producción de una película recubierta como se define en las reivindicaciones 1 a 7,
 45 **que** comprende las medidas:
 (I) extruir una película de polipropileno porosa de una capa o de múltiples capas, fundiéndose el polímero de propileno y el agente de nucleación-β en presencia de polietileno en un extrusor y extruyéndose a través de una boquilla plana sobre un rodillo de desenrollado,
 50 (II) luego se enfría y solidifica la película extruida fundida, con la formación de cristalitos-β,
 (III) luego se estira esta película en la dirección longitudinal y posteriormente en la dirección transversal, realizándose el estiramiento transversal con una velocidad lenta de estirado de menos de 40 %/seg y teniendo la película un número de Gurley < 1000 s después de la producción,
 55 (IV) aplicar una dispersión que comprende:
 (a) 20% en peso a 90% en peso, particularmente preferible 30% en peso a 80% en peso de partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica,
 60 (b) 1% en peso a 30% en peso, particularmente preferible 1,5% en peso al 20% en peso del aglutinante seleccionado del grupo formado por aglutinantes basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilatos, polimetacrilatos, polietileniminas, poliésteres, poliamidas, poliimididas, poliuretanos, policarbonatos, aglutinantes de silicato, polímeros de la clase de los polímeros halogenados, por ejemplo PTFE y mezclas de los mismos, prefiriéndose de entre los aglutinantes los aglutinantes basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC),
 65 (c) si es apropiado, 1% en peso a 30% en peso, particularmente preferible 0,01% en peso a 0,5% en peso de sustancias orgánicas que mejoran la estabilidad de la dispersión o la humectabilidad en la película de BOPP porosa, en particular mono- o poli-alcoholes,

- (d) si es apropiado, 0,00001% en peso a 10% en peso, particularmente preferible 0,001% en peso al 5% en peso de otros aditivos tales como estabilizadores de dispersión y/o agentes de despumado,
- 5 (e) agua, de modo que la suma de todos los componentes de la dispersión sea del 100% en peso,
- (V) secar la película porosa recubierta con la dispersión.
9. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 8,
10 **caracterizado porque** después del paso (iii) y antes de aplicar el recubrimiento en el paso (IV), la película de BOPP porosa no experimenta tratamientos posteriores adicionales y es recubierta directamente.
10. Uso de una dispersión que comprende:
- 15 (a) 20% en peso a 90% en peso, particularmente preferible 30% en peso a 80% en peso de partículas inorgánicas, preferiblemente de cerámica,
- (b) 1% en peso a 30% en peso, particularmente preferible 1,5% en peso al 20% en peso de aglutinante seleccionado del grupo formado por aglutinantes basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilatos, polimetacrilatos, polietileniminas, poliésteres, poliamidas, poliimididas, poliuretanos, policarbonatos, aglutinantes de silicato, poliolefinas de injerto, polímeros de la clase de los polímeros halogenados, por ejemplo PTFE y mezclas de los mismos, prefiriéndose de entre los aglutinantes los aglutinantes basados en dicloruro de polivinilideno (PVDC),
- 20 (c) si es apropiado, 1% en peso a 30% en peso, particularmente preferible 0,01% en peso a 0,5% en peso de sustancias orgánicas que mejoran la estabilidad de la dispersión o la humectabilidad en la película de BOPP porosa, en particular mono- o poli-alcoholes,
- 25 (d) si es apropiado, 0,00001% en peso a 10% en peso, particularmente preferible 0,001% en peso al 5% en peso de otros aditivos tales como estabilizadores de dispersión y/o agentes de despumado,
- 30 (e) agua, de modo que la suma de todos los componentes de la dispersión sea del 100% en peso, para la producción de una película recubierta como se define en las reivindicaciones 1 a 7.
11. Uso de una película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 7, como separador en sistemas de alta energía o de alta potencia, en particular en baterías de litio, iones de litio, polímeros de litio y baterías alcalinotérricas.