

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 594**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2013 PCT/EP2013/002987**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14056591**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2013 E 13773617 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 2903830**

54 Título: **Película separadora microporosa que tiene porosidad homogénea y mayor resistencia a la perforación**

30 Prioridad:

08.10.2012 DE 102012019626
01.02.2013 DE 102013001700

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

12.12.2018

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 2 693 594 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).

DESCRIPCIÓN

PELÍCULA SEPARADORA MICROPOROSA QUE TIENE POROSIDAD HOMOGÉNEA Y MAYOR RESISTENCIA A LA PERFORACIÓN

- 5 La presente invención se refiere a una película microporosa y al uso de la misma como separador con mayor resistencia a la perforación.
- 10 Los aparatos modernos requieren una fuente de energía, como baterías o acumuladores, los cuales permiten un uso independiente en cuanto a espacio. Las baterías tienen la desventaja de que tienen que ser desechadas. Por lo tanto, los acumuladores (baterías secundarias), que se pueden cargar una y otra vez con la ayuda de dispositivos de carga desde la red, se usan de manera creciente. Por ejemplo, los acumuladores de níquel-cadmio convencionales (acumuladores NiCd) pueden lograr una vida de servicio de aproximadamente 1000 ciclos de carga con uso apropiado.
- 15 Las baterías de litio, ion de litio, polímero de litio y alcalinotérreas en la actualidad se usan de forma creciente como acumuladores en sistemas de alta energía o de altas prestaciones.
- 20 Las baterías y los acumuladores siempre están compuestos por dos electrodos, los cuales se sumergen en una solución de electrolito y un separador que separa el ánodo y el cátodo. Los varios tipos de acumuladores difieren por el material de electrodo usado, el electrolito y el separador usado. Un separador de batería tiene la tarea de separar físicamente el cátodo y el ánodo en baterías, o bien los electrodos negativo y positivo en acumuladores. El separador debe ser una barrera que aisle eléctricamente los dos electrodos uno del otro, para evitar cortocircuitos internos. Sin embargo, al mismo tiempo el separador debe ser permeable para iones, de modo que puedan tener lugar las reacciones electroquímicas en la celda.
- 25 Un separador de batería debe ser delgado, de modo que la resistencia interna sea tan baja como sea posible y se pueda obtener una alta densidad de empaquetamiento. Sólo de este modo son posibles los datos de buen desempeño y las capacitancias altas. Además es necesario que los separadores absorban el electrolito y aseguren el intercambio de gases cuando las celdas están llenas. Mientras que anteriormente se usó, entre otros, tela tejida, actualmente se usan de forma predominante los materiales de poros finos como velos no tejidos y membranas.
- 30 En baterías de litio, la ocurrencia de cortocircuitos es un problema. Bajo carga térmica el separador de batería en baterías de ion de litio se puede fundir y por lo tanto conducir a un cortocircuito con consecuencias devastadoras. Se corren riesgos similares cuando las baterías de litio se dañan mecánicamente o se sobrecargan por defectos en la electrónica del dispositivo de carga.
- 35 Las baterías de alta energía basadas en tecnología de litio se usan en aplicaciones en las que es crucial tener disponible la mayor cantidad posible de energía eléctrica en el espacio más pequeño. Este es el caso, por ejemplo, en las baterías de tracción para usarse en vehículos eléctricos, pero también en otras aplicaciones móviles en las que se requiere una densidad máxima de energía a peso bajo, por ejemplo en el campo aeroespacial. Las densidades de energía de 350 a 400 Wh/L o 150 a 200 Wh/kg actualmente se logran en baterías de alta energía. Estas elevadas densidades de energía se logran por medio del uso de material de electrodo especial (por ejemplo, Li-CoO₂) y el uso más económico de materiales de alojamiento. En las baterías de Li del tipo celda de bolsa las baterías individuales así siguen separadas entre sí solamente por medio de una película.
- 40 Debido a este hecho, en estas celdas también se formulan demandas superiores al separador, ya que en el caso de un cortocircuito interno y sobrecalentamiento, las reacciones de combustión similares a explosiones alcanzan las celdas adyacentes.
- 45 Los materiales de separador para estas aplicaciones deben tener las siguientes propiedades: Deben ser tan delgados como sea posible para asegurar un requerimiento de espacio específico bajo y para mantener pequeña la resistencia interna. Para asegurar estas resistencias internas bajas, es importante que el separador también tenga porosidad alta. Adicionalmente deben ser de peso ligero, para que se logre un peso específico bajo y deben ser absolutamente seguros. Esto significa que, en el caso de sobrecalentamiento o daño mecánico, los electrodos positivo y negativo deben permanecer separados bajo cualquier circunstancia para prevenir reacciones químicas adicionales, que conducen a incendio o explosión de las baterías. Así, en particular también se formula una alta exigencia a los separadores en términos de la resistencia mecánica de los mismos.
- 50 Las películas porosas que se construyen de poliolefinas, como por ejemplo polipropileno o polietileno, se conocen en principio en la técnica previa. Estos materiales se usan principalmente como membranas o separadores en baterías o acumuladores. Se conocen varios métodos de acuerdo con los cuales se
- 55
- 60
- 65

pueden producir películas de poliolefina con altas porosidades: Métodos de llenado; estirado en frío, métodos de descarga y métodos de β -cristalita. Estos métodos difieren en principio por los diferentes mecanismos por medio de los cuales se producen los poros.

5 A manera de ejemplo, las películas porosas pueden fabricarse por la adición de cantidades muy altas de relleno. Los poros se producen durante el estirado debido a la incompatibilidad de los rellenos con la matriz de polímero. En muchas aplicaciones las cantidades altas de relleno de hasta 40% en peso implican efectos secundarios no deseados. Por ejemplo, la resistencia mecánica de estas películas porosas se daña por las altas cantidades de relleno a pesar del estirado. Además, la distribución del tamaño de poros es muy amplia, con lo cual resulta que estas películas porosas no son adecuadas por principio para baterías de ion de litio.

10 En lo que se conocen como métodos de extracción se producen los poros en principio disolviendo un componente de la matriz de polímero por medio de un disolvente adecuado. Aquí se ha desarrollado una amplia gama de variantes, las cuales difieren por el tipo de aditivos y los disolventes adecuados. Se podrían extraer aditivos tanto orgánicos como inorgánicos. Esta extracción se puede realizar como el último paso del método durante la producción de la película o se puede combinar con un estirado subsecuente.

15 Un método que es más antiguo pero que es exitoso en la práctica está basado en un estirado de la matriz de polímero a muy bajas temperaturas (estirado en frío). Para este fin, la película primero se extruye de la manera convencional y después se recuece durante unas cuantas horas para incrementar la proporción cristalina. En el siguiente paso del método se realiza el estirado en frío en la dirección longitudinal a muy bajas temperaturas para producir un gran número de defectos en la forma de microgrietas muy pequeñas.

20 Esta película preestirada con defectos entonces se estira una vez más en la misma dirección a temperaturas elevadas con factores superiores, agrandándose entonces los defectos para formar poros, los cuales forman una estructura similar a una red. Estas películas combinan altas porosidades y buena resistencia mecánica en la dirección de su estiramiento, 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 pobre y hay una tendencia alta a partirse en la dirección longitudinal. En conjunto, el método es muy costoso.

25 Un método adicional conocido para producir películas porosas está basado en la mezcla por adición de agentes de nucleación β al polipropileno. Debido al agente de nucleación β , el polipropileno forma lo que se conoce como cristalitas β en altas concentraciones, a medida que la masa fundida se enfría. Con el estiramiento longitudinal subsecuente, la fase β se convierte en la modificación alfa del polipropileno. Ya que estas formas cristalinas diferentes difieren en términos de densidad, también se producen inicialmente aquí muchos defectos microscópicos y se rasgan por el estiramiento para formar poros. Las películas producidas por medio de este método tienen porosidades altas y buena resistencia mecánica en la dirección longitudinal y transversal y una muy buena rentabilidad. Estas películas también se denominarán en lo sucesivo películas porosas β . Sin embargo, incluso las películas porosas producidas por medio de este método no tienen suficiente permeabilidad y propiedades mecánicas para cumplir con las altas exigencias en el caso de usarse como separador en condensadores de doble capa. Ejemplos de películas porosas orientadas mono o multicapa se conocen por el documento EP-A-2381510 y además se conocen películas porosas orientadas biaxialmente mono o multicapa por los documentos WO 2010/145770, WO 2010/066390, WO 2010/066389, WO 2011/134626, EP-A-1369221, WO 2011/076805, WO 2011/076375, EP-A-2444453, EP-A-0967671.

30 Hoy se conocen varios métodos para mejorar las propiedades mecánicas de los separadores:

35 La patente de EE.UU. 6 921 608 describe el mejoramiento de la resistencia a la perforación de un separador por medio de la laminación de dos separadores de poliolefina uno contra el otro, en donde el laminado de separador tiene propiedades mecánicas mejoradas en comparación con un separador de capa sencilla hecho del mismo material.

40 EP-A-0951080 describe la fabricación de un separador mecánicamente estable formando un separador de tres capas, en donde dos capas exteriores con estabilidad mecánica se laminan contra un separador menos estable.

45 La patente de EE.UU. 5 683 634 describe el incremento de la resistencia a la perforación de separadores de poliolefina por medio de la selección de un polímero con peso molecular alto.

50 El objetivo de la presente invención por lo tanto radica en proporcionar una película porosa o un separador para acumuladores de energía electroquímica, que por un lado cumpla con las exigencias formuladas de alta porosidad y grosor bajo y por el otro también tenga excelentes propiedades mecánicas, en particular resistencia a la perforación.

Se ha encontrado que la resistencia a la perforación de separadores de poliolefina se puede mejorar considerablemente si se someten, como resultado del/dentro del alcance del método de producción convencional, a un tratamiento térmico adicional, en donde se debe observar una combinación de parámetros especial.

5

El objetivo que forma la base de la invención se logra así por medio de una película porosa de multicapa o de capa sencilla orientada biaxialmente de conformidad con la reivindicación 1.

10

La película de conformidad con la invención con alta porosidad, muy buena resistencia a la perforación y alta permeabilidad es sorprendentemente adecuada de forma ideal como separador en condensadores de doble capa y baterías de Li. El valor de Gurley de la película de conformidad con la invención generalmente se encuentra en un intervalo de 20 a ≤ 800 s; preferiblemente de 50 a 800s, particularmente de 100 a 650s. El módulo elástico (módulo de elasticidad) de la película de conformidad con la invención en la dirección longitudinal es de 300 a 3500 N/mm², preferiblemente de 400 a 2000 N/mm², particularmente de 600 a 1800 N/mm² y en la dirección transversal es de 400 a 3000 N/mm², preferiblemente de 500 a 2500 N/mm², particularmente de 600 a 2200 N/mm².

15

20

La película de conformidad con la invención comprende al menos una capa porosa formada por homopolímero de propileno y/o copolímero de bloque de propileno y contiene agente de nucleación β . Otras poliolefinas adicionales opcionalmente pueden estar contenidas en cantidades pequeñas, siempre y cuando no influyan de manera adversa sobre la porosidad y otras propiedades esenciales. Adicionalmente, la capa microporosa contiene opcionalmente de manera adicional aditivos convencionales, por ejemplo estabilizadores, agentes de neutralización en cantidades efectivas en cada caso.

25

La porosidad de la película de conformidad con la invención se produce así por medio de conversión de polipropileno cristalino β mientras la película se estira, en donde al menos un agente de nucleación β está presente en la película.

30

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 homopolímeros de propileno preferidos para la capa. Los homopolímeros de propileno isotácticos con una isotacticidad de cadena alta de al menos 96%, preferiblemente de 97 a 99% (¹³C-NMR; método de tríada), también se pueden usar ventajosamente. Estas materias primas se conocen como HIPP (polipropilenos isotácticos altos) o HCPP (polipropilenos cristalinos altos) en la técnica previa y se caracterizan por una alta estereorregularidad de las cadenas de polímero, cristalinidad más alta y un punto de fusión más alto (en comparación con los polímeros de propileno con una isotacticidad ¹³C-RMN de 90 a < 96 %, los cuales se pueden usar igualmente).

35

40

45

Los copolímeros de bloque de propileno tienen un punto de fusión de más de 140 a 175 °C, preferiblemente de 150 a 170 °C, en particular 150 a 165 °C y un intervalo de fusión que se inicia por encima de 120 °C, preferiblemente en un intervalo de 125 a 140 °C. El contenido en comonomero, preferiblemente el contenido en etileno, por ejemplo, está entre 1 y 20% en peso, preferiblemente de 1 a 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.

50

En donde es apropiado, la capa porosa adicionalmente puede contener otras poliolefinas, siempre y cuando no influyen negativamente las propiedades, en particular la porosidad y las resistencias mecánicas y la permeabilidad. Por ejemplo, otras poliolefinas son copolímeros estadísticos de etileno y propileno con un contenido de etileno de 20% en peso o inferior, los copolímeros estadísticos de propileno con olefinas de C₄-C₈ con un contenido en olefina de 20% en peso o inferior, terpolímeros de propileno, etileno y butileno con un contenido en etileno de 10% en peso o inferior y con un contenido en butileno de 15% en peso o inferior, u otros polietilenos, como LDPE, VLDPE y LLDPE.

55

60

En general, todos los aditivos conocidos que promueven la formación de cristales β del polipropileno al enfriarse 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 de por sí en la técnica previa y serán descritos en detalle posteriormente.

65

Se conocen varias fases cristalinas de polipropileno. Cuando la masa fundida se enfría, usualmente se forma de manera predominante el PP cristalino α , cuyo punto de fusión se encuentra en el intervalo de aproximadamente 158 a 165 °C. Por medio de un control de temperatura específico se puede producir una proporción baja de fase cristalina β cuando se enfría la masa fundida, cuya fase tiene un punto de

fusión mucho más bajo en comparación con la modificación α monoclinica, con valores de 144 a 150 °C. En la técnica previa se conocen aditivos que conducen a una proporción incrementada de la modificación β cuando se enfría el polipropileno, por ejemplo γ -quinacridona, dihidroquinacridina o sales de calcio de ácido ftálico.

5

Para los propósitos de la presente invención se usan preferiblemente agentes de nucleación β altamente activos, los cuales, cuando se enfría una masa fundida de homopolímero de propileno (proporción de PP de 100%), producen una proporción β de 40 a 95%, preferiblemente de 50 a 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 por carbonato de calcio y ácidos dicarboxílicos orgánicos y se describe en la DE 3610644, a la cual se hace referencia expresamente de esta manera. Las sales de calcio de los ácidos dicarboxílicos, tales como pimelato de calcio o suberato de calcio, son particularmente ventajosas, como se describe en DE 4420989, a la que también se hace referencia expresamente. También las dicarboxamidas descritas en EP-A-0557721, en particular N,N-diciclohexil-2,6-naftaleno dicarboxamidas, son agentes de nucleación β adecuados. Adicionalmente, el uso de las sales de ácido dicarboxílico a nanoescala, como pimelatos o suberatos con un tamaño de partícula de > 500 nm, preferiblemente de < 100 nm, como se describe en WO2011047797A1, son particularmente adecuadas. Estas sales de ácido dicarboxílico nano se producen a partir de una dispersión formada a partir de una fase líquida no acuosa y sales dispersas de ácido dicarboxílico. Para este fin, se hace referencia expresamente a los agentes de nucleación descritos en WO2011047797A1.

10

15

20

25

30

Además de los agentes de nucleación β , la observancia de un cierto intervalo de temperatura y tiempos de permanencia a estas temperaturas cuando se enfría la película fundida es clave para obtener una alta proporción de polipropileno cristalino β . La película fundida se enfría con preferencia a una temperatura de 60 a 140 °C, en particular de 80 a 130 °C. El enfriamiento lento también promueve el crecimiento de los cristallitos β y por lo tanto la velocidad de descarga, es decir, la velocidad a la cual la película fundida pasa sobre el primer rodillo de enfriamiento debería ser lenta de modo que los tiempos de permanencia necesarios a las temperaturas seleccionadas sean lo suficientemente largos. La velocidad de descarga preferiblemente es de menos de 25 m/min, en particular de 1 a 20 m/min. Los tiempos de permanencia de la película fundida sobre el rodillo de descarga a la temperatura respectiva deberían ser de más de 15 s, preferiblemente más largos de 40 s, en particular más de 60 s.

35

Las modalidades particularmente preferidas de la película microporosa de conformidad con la invención contienen de 50 a 10.000 ppm, preferiblemente de 50 a 5.000 ppm, en particular de 50 a 2.000 ppm de pimelato de calcio o suberato de calcio como agente de nucleación β en la capa porosa.

40

45

La capa porosa generalmente contiene 45 a $< 100\%$ en peso, preferiblemente de 50 a 95% en peso, de homopolímeros de propileno y/o copolímero de bloque de propileno y de 0,001 a 5 % en peso, preferiblemente de 50 a 10.000 ppm de al menos un agente de nucleación β , en relación con el peso de la capa porosa. Para el caso en que otras poliolefinas, por ejemplo, las "otras poliolefinas" anteriormente descritas, estén contenidas en la capa, la proporción del homopolímero de propileno o del copolímero de bloque se reduce en consecuencia. Generalmente, la cantidad de otros polímeros adicionales en la capa es de 0 a $< 10\%$ en peso, preferiblemente de 0 a 5% en peso, en particular de 0,5 a 2% en peso, cuando éstos están contenidos adicionalmente. De manera similar, dicha proporción de homopolímero de propileno o copolímero de bloque de propileno se reducirá cuando se usan cantidades más grandes de hasta un 5% en peso de agente de nucleación. Además, la capa puede contener estabilizadores y agentes de neutralización convencionales y en donde sea apropiado aditivos adicionales, en las cantidades bajas convencionales de menos de 2% en peso.

50

55

60

En una modalidad preferida, la capa porosa está formada a partir de una mezcla de homopolímero de propileno y copolímero de bloque de propileno. La capa porosa en estas modalidades generalmente contiene de 50 a 85% en peso, preferiblemente de 60 a 75% en peso de homopolímero de propileno y de 15 a 50% en peso de copolímero de bloque de propileno, preferiblemente de 25 a 40% en peso y de 0,001 a 5% en peso, preferiblemente de 50 a 10.000 ppm, de al menos un agente de nucleación β , en relación con el peso de la capa y en donde sea apropiado los aditivos anteriormente mencionados, como estabilizadores y agentes de neutralización. Aquí también es cierto que las poliolefinas adicionales pueden estar contenidas en una cantidad de 0 a $< 20\%$ en peso, preferiblemente de 0,5 a 15% en peso, en particular de 1 a 10% en peso y la proporción del homopolímero de propileno o del copolímero de bloque se reduce así en consecuencia.

65

La película de membrana microporosa puede ser una capa sencilla o multicapa. El grosor de la película de membrana generalmente se encuentra en un intervalo de 10 a 150 μm , preferiblemente de 15 a 100 μm . La película microporosa se puede proporcionar con un tratamiento de corona, llama o plasma, para mejorar el llenado con electrolito.

En una modalidad de multicapa, la película comprende capas porosas adicionales, que están formadas como se describió anteriormente, en donde la composición de las diferentes capas porosas no tiene que ser necesariamente idéntica.

5 La densidad de la película microporosa generalmente se encuentra en un intervalo de al menos $0,35 \text{ g/cm}^3$ a $0,6 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente de $0,35$ a $0,55 \text{ g/cm}^3$. Para el uso de la película como separador en condensadores de doble capa, la película debería tener un valor de Gurley de 50 a < 500 s, preferiblemente de 80 a 450 s. El punto de burbuja de la película no debería ser superior a 350 nm, preferiblemente de 50 a 300 nm y el diámetro medio de poro debería encontrarse en el intervalo de 50 a 100 nm, preferiblemente en el intervalo de 60 a 80 nm.

10 La película de conformidad con la invención tiene, en la dirección longitudinal a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 hora, una contracción longitudinal de $\leq 10\%$, preferiblemente de $\leq 5\%$ y en la dirección transversal una contracción a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 hora de $\leq 10\%$, preferiblemente de $\leq 5\%$, en particular de > 0 a $< 2\%$. La resistencia a la perforación de la película de conformidad con la invención es de al menos $0,3 \text{ N por } \mu\text{m}$ de grosor de película, preferiblemente de al menos $0,35 \text{ N por } \mu\text{m}$ de grosor de película, en donde la resistencia a la perforación es como máximo de $1 \text{ N}/\mu\text{m}$, preferiblemente como máximo $0,8 \text{ N}/\mu\text{m}$.

15 La película porosa de conformidad con la invención preferiblemente se produce por medio del método de coextrusión de película plana, el cual se conoce de por sí. Dentro del alcance de este método se adopta el enfoque de que las mezclas de homopolímero de propileno y/o copolímero de bloque de propileno y agente de nucleación β de la respectiva capa se mezclan, se funden en un extrusor y, opcionalmente de forma conjunta y simultánea, se extruyen o coextruyen a través de una boquilla plana sobre un rodillo de descarga, sobre el cual la película fundida de capa sencilla o multicapa se solidifica y se enfría, formando así los cristalitas β . Las temperaturas de enfriamiento y los tiempos de enfriamiento se seleccionan de modo que se produce una máxima proporción de polipropileno cristalino β en la película preliminar. Generalmente, la proporción de cristalitas β en la película preliminar es de 30 a 80 %, preferiblemente de 40 a 70 %. Esta película preliminar con una alta proporción de polipropileno cristalino β después se estira biaxialmente de tal manera que, durante el estirado, los cristalitas β se conviertan en α -polipropileno y se forme una estructura porosa similar a una red. La película estirada biaxialmente finalmente se termofija y en donde sea apropiado, se somete a tratamiento con corona, plasma o llama sobre uno o ambos lados.

20 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).

25 El rodillo de descarga o los rodillos de descarga se mantiene(n) a una temperatura de 60 a $135 \text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente de 100 a $130 \text{ }^\circ\text{C}$, para promover la formación de una alta proporción de polipropileno cristalino β en ambas capas.

30 Para el estiramiento en la dirección longitudinal la temperatura (T_L) es menor que $140 \text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente de 70 a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. La relación de estiramiento longitudinal se encuentra en un intervalo de 2:1 a 5:1, preferiblemente de 3:1 a 4,5:1. El estiramiento en la dirección transversal se realiza a una temperatura (T_a) de 120 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. La relación de estiramiento transversal se encuentra en un intervalo de 2:1 a 9:1, preferiblemente de 3:1 a 8:1.

35 El estiramiento longitudinal se realiza convenientemente con la ayuda de dos rodillos que marchan a diferentes velocidades de acuerdo con la relación de estiramiento deseada y el estiramiento transversal con la ayuda de una rama tensora apropiada.

40 Para este fin, la película, después del estiramiento longitudinal, opcionalmente se enfría otra vez por medio de rodillos, de los cuales se controla la temperatura en consecuencia. Después se realiza de nuevo un calentamiento en lo que se conoce como paneles de calentamiento a la temperatura de estiramiento transversal (T_a), que generalmente se encuentra a una temperatura de 120 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Después se realiza el estiramiento transversal con la ayuda de una rama tensora apropiada, en donde la relación de estiramiento transversal se encuentra en un intervalo de 2:1 a 9:1, preferiblemente de 3:1 a 8:1. Para lograr las altas porosidades de conformidad con la invención, el estiramiento transversal se realiza con una velocidad de estiramiento transversal de moderada a lenta de < 0 a $40 \text{ } \%/s$, preferiblemente en un intervalo de 0,5 a $30 \text{ } \%/s$, en particular de 1 a $15 \text{ } \%/s$.

45 En donde sea apropiado, como se mencionó anteriormente, una superficie de la película puede tratarse con corona, plasma o llama de acuerdo con uno de los métodos después del estiramiento biaxial.

50 De acuerdo con la invención, al estiramiento biaxial de la película le sigue un tratamiento térmico especial (termofijación). Este post-tratamiento térmico se puede realizar por ejemplo por medio de rodillos o una caja de calentador de aire en línea con el proceso de producción o en un paso aislado, separado del

proceso, en donde la película enrollada se trata térmicamente sobre el rodillo o se trata durante un proceso de bobinado. Se logra una resistencia mucho mayor a la perforación con la ayuda de los parámetros especiales de proceso durante la fijación, en donde el resto de los parámetros se mantiene de modo que la película sigue siendo adecuada o permanece adecuada para el propósito pretendido.

5

De forma sorprendente, las películas en las que los parámetros del proceso en el tratamiento térmico (termofijación) se han seleccionado de modo que el producto de la temperatura durante la termofijación en grados Celsius (T_F) y la duración de la termofijación en segundos (t_F) es de al menos 3000, tienen una resistencia muy mejorada a la perforación de al menos 0,3 N/ μ m con incremento simultáneo de la densidad a al menos 0,35 g/cm³. La relación de conformidad con la invención del tratamiento térmico (termofijación) así es $T_F \times t_F \geq 3000$ °Cs, preferiblemente ≥ 3500 °Cs.

10

A una temperatura inferior en los paneles de fijación (T_F) un tiempo de permanencia más largo en la fijación (t_F) es positivo. La temperatura máxima durante la termofijación (T_F) es ≤ 160 °C, preferiblemente ≤ 155 °C.

15

La resistencia a la perforación de los separadores de poliolefina puede mejorar así significativamente. El tratamiento térmico (termofijación) de la película de conformidad con la invención al menos incluye un periodo de ≥ 20 s, preferiblemente ≥ 25 s y una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C, preferiblemente 120 a 160 °C, en donde debe observarse la relación de conformidad con la invención $T_F \times t_F \geq 3000$ °Cs, preferiblemente ≥ 3500 °Cs.

20

Este post-tratamiento térmico se puede realizar por ejemplo por medio de rodillos o una caja de calentador de aire (en línea) con el proceso de producción o en un paso separado del proceso, en donde la película enrollada se trata térmicamente sobre el rodillo o se trata durante un procedimiento de bobinado. A baja temperatura en la termofijación (T_F) es positivo un tiempo de permanencia más largo en la fijación (t_F). En la medida en la que el post-tratamiento térmico se realice en línea con el proceso de producción, es ventajoso si la temperatura en la termofijación (T_F) es mayor que la temperatura en el estiramiento transversal (T_Q) y la temperatura en el estiramiento transversal (T_Q) a su vez es mayor que la temperatura en el estiramiento longitudinal (T_L). La relación de conformidad con la invención del tratamiento térmico (termofijación), en particular en la producción en línea, así es $T_F \times t_F \geq 3000$ °Cs, preferiblemente ≥ 3500 °Cs y $T_F > T_Q > T_L$.

25

30

Es particularmente preferible si la temperatura en la termofijación (T_F) es al menos 5 °C mayor que la temperatura en el estiramiento transversal (T_Q) y la temperatura en el estiramiento transversal (T_Q) es a su vez al menos 5 °C mayor que la temperatura en el estiramiento longitudinal (T_L).

35

En donde sea apropiado, la película se transporta de una manera convergente inmediatamente antes de o durante la termofijación, siendo la convergencia preferiblemente de 5 a 25 %, en particular de 8 a 20 %, de forma particularmente preferible de 10 a 15 %. Se entiende que el término convergencia significa un leve acercamiento del marco de estiramiento transversal, de manera que el ancho máximo del marco que se da al final del proceso de estiramiento transversal es mayor que la anchura al final de la termofijación. Desde luego, lo mismo aplica para la anchura de la banda de la película. El grado al que el marco de estiramiento transversal es acercado es especificado como convergencia, que se calcula a partir del ancho máximo del marco de estiramiento transversal $B_{\text{máx}}$ y el ancho de la película al final $B_{\text{película}}$ de acuerdo con la siguiente fórmula:

45

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

50

La película porosa de conformidad con la invención muestra, como resultado de la alta resistencia a la perforación, ventajas considerables en comparación con separadores de papel, velos no tejidos y separadores de poliolefina convencionales. En particular la película microporosa se caracteriza por una mucha mejor resistencia mecánica y también alta seguridad de procesamiento en la fabricación de baterías de litio o condensadores de doble capa. Adicionalmente, dichas películas muestran un rechazo mucho más bajo en baterías de litio o condensadores de doble capa terminados. Los separadores convencionales más gruesos también se pueden reemplazar por separadores más delgados de conformidad con la invención con una mayor resistencia a la perforación, lo cual conduce a un incremento de la densidad de energía en el acumulador de energía.

55

60

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

Índice de flujo de fusión

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

65

Punto de fusión

5 En el contexto de la presente invención el punto de fusión es el máximo de la curva 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 una vez enfriada a 10 K/1 min en el intervalo de 200 a 20 °C, como es usual.

Contenido β de la película preliminar

10 El contenido β de la película preliminar también se determinó por medio de una medición de DSC, la cual se realizó sobre la película preliminar de la siguiente manera: La película preliminar primero se calentó en el DSC a una tasa de calentamiento de 10 K/min a 220 °C y se fundió y se enfrió de nuevo. El grado de cristalinidad $K_{\beta, DSC}$ se determinó a partir de la primera curva de calentamiento como relación entre las entalpías de fusión de la fase cristalina β (H_{β}) y la suma de la entalpías de fusión de la fase cristalina β y α ($H_{\beta} + H_{\alpha}$).

Densidad
$$\text{Contenido}\beta[\%] = -\frac{H_{\beta}}{H_{\alpha} + H_{\beta}} * 100$$

20 La densidad (δ_{Sep}) se determinó de acuerdo con DIN 53 479, método A.

Porosidad

25 Como porosidad, se calculó el volumen libre para acceso del electrolito en la película de separador en porcentaje de la siguiente manera:

$$\text{Porosidad}[\%] = -\frac{\delta_{Sep} - 0.925}{0.925} * 100[\%]$$

30 Aquí se usó como base una densidad del polipropileno de 0,925 g/cm³.

Permeabilidad (valor de Gurley)

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

Contracción

40 Los valores de contracción longitudinal y transversal están basados en la extensión de longitud respectiva de la película (longitudinalmente L_0 y transversalmente Q_0) antes del proceso de contracción. La dirección longitudinal es la dirección de la máquina, y la dirección transversal está definida en consecuencia como la dirección transversal a la dirección de la máquina. La muestra de prueba que mide 10 x 10 cm² se contrajo en un horno de convección a la temperatura respectiva (100 °C) por un periodo de 60 min. Las extensiones de longitud que quedaron de la muestra de prueba longitudinal y transversalmente entonces se determinaron otra vez (L_1 y Q_1). La diferencia de las extensiones de longitud determinadas en comparación con la longitud original L_0 y Q_0 por 100 se especificó como contracción en porcentaje.

50
$$\text{ContracciónLongitudinal } L_s[\%] = \frac{L_0 - L_1}{L_0} * 100[\%]$$

55
$$\text{ContracciónTransversal } Q_s[\%] = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} * 100[\%]$$

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

Módulo elástico

60 El módulo elástico se determinó de acuerdo con DIN-ISO 527 (módulo de tracción).

Resistencia a la perforación (estática)

La resistencia estática a la perforación se determinó de acuerdo con ASTM F 1306.

5 Resistencia dinámica a la perforación

La resistencia dinámica a la perforación se determinó de acuerdo con ASTM D3420.

10

La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

15

Siguiendo el método de extrusión se extruyó una película preliminar de capa sencilla a partir de una boquilla de ranura ancha a una temperatura de extrusión de en cada caso 240 °C a 250 °C. Esta película preliminar primero se estiró sobre un rodillo de enfriamiento y se enfrió. La película preliminar después se calentó a la temperatura de estiramiento longitudinal y se estiró longitudinalmente sobre rodillos que corrían a diferentes velocidades. Después la película se pasó sobre rodillos de enfriamiento y se enfrió. Después la película se guió por los paneles de calentamiento del marco de estiramiento transversal, se calentó a la temperatura de estiramiento transversal y se orientó en la dirección transversal. Siguiendo esta orientación transversal se realizó la termofijación, durante la cual la película se transportó de manera convergente. La película tenía la siguiente composición:

20

25

Aproximadamente 80 % en peso de homopolímero de propileno altamente isotáctico (PP) con una isotacticidad ¹³C-RMN del 97 % y una proporción soluble en n-heptano de 2,5% en peso (basándose en el 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

30

aproximadamente 20% en peso de copolímero de bloque de propileno/etileno con una proporción de etileno de 5% en peso en relación con el 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

35

En ambas capas la película adicionalmente contenía un estabilizador y un agente de neutralización en cantidades bajas convencionales.

40

Más específicamente, se seleccionaron las siguientes condiciones y temperaturas para la producción de la película:

45

50

extrusión:	temperatura de extrusión 235 °C
rodillo de descarga:	temperatura 125 °C,
velocidad de descarga:	4 m/min
tiempo de permanencia sobre el rodillo de descarga:	60 s
estiramiento longitudinal:	rodillo de estiramiento T = 90 °C
estiramiento longitudinal en el	factor de 3,8
estiramiento transversal: paneles de calentamiento	T = 125 °C
paneles de estiramiento	T = 125 °C
estiramiento transversal en el	factor de 5,0
fijación:	T = 130 °C
convergencia	10 %
tiempo de permanencia en el panel de fijación:	40 s

55

La película porosa así producida tenía aproximadamente 25 µm de grosor. La película tenía una densidad de 0,35 g/cm³ y tenía una apariencia blanca opaca uniforme. Se determinó un valor de 8700 mN como resistencia a la perforación, el cual corresponde a 0,35 N/µm.

EJEMPLO 2

60

Se produjo una película como se describió en el Ejemplo 1. En contraste con el Ejemplo 1, la temperatura en la termofijación se elevó a 145 °C. El tiempo de permanencia en la fijación se redujo a 25 s y se estableció una convergencia de 12,5%. Para el resto, la composición de la película no se cambió y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento. La película tenía una densidad de 0,37 g/cm³ y mostró una apariencia blanca opaca uniforme. Se determinó un valor de 8900 mN como resistencia a la perforación, el cual corresponde a 0,36 N/µm.

65

EJEMPLO 3

5 Se produjo una película como se describió en el Ejemplo 1. En contraste con el Ejemplo 1, la temperatura en la termofijación se elevó a 150 °C. El tiempo de permanencia en la fijación se redujo a 30 s y se estableció una convergencia de 8%. Para el resto, la composición de la película no se cambió y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento. La película tenía una densidad de 0,41 g/cm³ y mostró una apariencia blanca opaca uniforme. Se determinó un valor de 8800 mN como resistencia a la perforación, el cual corresponde a 0,35 N/μm.

EJEMPLO 4

10 Se produjo una película como se describió en el Ejemplo 1. En contraste con el Ejemplo 1, la temperatura en la termofijación se elevó a 155 °C. El tiempo de permanencia en la fijación se redujo a 30 s y se estableció una convergencia de 8%. Para el resto, la composición de la película no se cambió y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento. La película tenía una densidad de 0,44 g/cm³ y mostró una apariencia blanca opaca uniforme. Se determinó un valor de 8900 mN como resistencia a la perforación, el cual corresponde a 0,37 N/μm.

EJEMPLO 5

20 Se produjo una película como se describió en el Ejemplo 1. En contraste con el Ejemplo 1, la velocidad de descarga se incrementó a 4,5 m/min y la temperatura en la termofijación se elevó a 150 °C. El tiempo de permanencia en la fijación se elevó a 40 s y se estableció una convergencia de 10%. Para el resto, la composición de la película no se cambió y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento. El grosor de la película aquí se redujo a 21 μm. La película tenía una densidad de 0,43 g/cm³ y mostró una apariencia blanca opaca uniforme. Se determinó un valor de 8700 mN como resistencia a la perforación, el cual corresponde a 0,41 N/μm.

EJEMPLO 6

30 Se produjo una película como se describió en el Ejemplo 1. En contraste con el Ejemplo 1, la velocidad de descarga se incrementó a 5 m/min y la temperatura en la termofijación se elevó a 150 °C. El tiempo de permanencia en la fijación se elevó a 40 s y se estableció una convergencia de 10%. Para el resto, la composición de la película no se cambió y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento. El grosor de la película se redujo aquí a 18 μm. La película tenía una densidad de 0,43 g/cm³ y mostró una apariencia blanca opaca uniforme. Se determinó un valor de 8400 mN como resistencia a la perforación, el cual corresponde a 0,47 N/μm.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

40 Se produjo una película como se describió en el Ejemplo 1. En contraste con el Ejemplo 1, la temperatura en la termofijación se elevó a 140 °C. El tiempo de permanencia en la fijación fue de 20 s. Para el resto, la composición de la película no se cambió y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento. La película tenía un grosor de 25 μm, tenía una densidad de 0,33 g/cm³ y mostró una apariencia blanca opaca uniforme. Se determinó un valor de sólo 6200 mN como resistencia a la perforación, el cual corresponde a 0,25 N/μm.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

50 Se produjo una película como se describió en el Ejemplo 1. En contraste con el Ejemplo 1, la temperatura en la termofijación se elevó a 145 °C. El tiempo de permanencia en la fijación fue de 20 s. Para el resto, la composición de la película no se cambió y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento. La película tenía un grosor de 25 μm y tenía una densidad de 0,34 g/cm³ y mostró una apariencia blanca opaca uniforme. Se determinó un valor de sólo 6100 mN como resistencia a la perforación, el cual corresponde a 0,24 N/μm.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

60 Se produjo una película como se describió en el Ejemplo 1. En contraste con el Ejemplo 1, la temperatura en la termofijación se elevó a 140 °C. El tiempo de permanencia en la fijación fue de 20 s y la convergencia fue de 5%. Para el resto, la composición de la película no se cambió y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento. La película tenía un grosor de 25 μm y tenía una densidad de 0,26 g/cm³ y mostró una apariencia blanca opaca uniforme. Se determinó un valor de sólo 5300 mN como resistencia a la perforación, el cual corresponde a 0,21 N/μm.

65

EJEMPLO COMPARATIVO 4

5 Se produjo una película como se describió en el Ejemplo 1. En contraste con el Ejemplo 1, la velocidad de descarga se redujo a 2,5 m/min y la temperatura en la termofijación se elevó a 140 °C. El tiempo de permanencia en la fijación se elevó a 20 s y se estableció una convergencia de 5%. Para el resto, la composición de la película no se cambió y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento. El grosor de la película se incrementó a 40 µm. La película tenía una densidad de 0,33 g/cm³ y mostró una apariencia blanca opaca uniforme. Se determinó un valor de 11300 mN como resistencia a la perforación, el cual corresponde a 0,28 N/µm.

10

EJEMPLO COMPARATIVO 5

15 Se produjo una película como se describió en el Ejemplo 1. En contraste con el Ejemplo 1, la temperatura en la termofijación se redujo a 110 °C. El tiempo de permanencia en la fijación se redujo a 20 s y se estableció una convergencia de 10%. Para el resto, la composición de la película no se cambió y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento. Aquí el grosor de la película se redujo a 25 µm y tenía una densidad de 0,32 g/cm³ y mostró una apariencia opaca blanca uniforme. Se determinó un valor de 6400 mN como resistencia a la perforación, el cual corresponde a 0,26 N/µm.

20

EJEMPLO COMPARATIVO 6

25 Se produjo una película como se describió en el Ejemplo 1. En contraste con el Ejemplo 1, la temperatura del rodillo de descarga se disminuyó a 110 °C. La temperatura en la termofijación se estableció en 110 °C. Sin embargo, el tiempo de permanencia en la fijación se redujo a 20 s y se estableció una convergencia de 10%. Para el resto, la composición de la película no se cambió y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento. La película tenía un grosor de 25 µm, tenía una densidad de 0,6 g/cm³ y mostró una apariencia blanca opaca uniforme. Se determinó un valor de 9800 mN como resistencia a la perforación, el cual corresponde a 0,39 N/µm. Sin embargo, el valor de Gurley determinado de 2400 s es inaceptable para usar la película como separador.

25

CUADRO 1

	Grosor / μm	Densidad/ g/cm^3	Porosidad /%	Gurley /s	Temp. de fijación TF / $^{\circ}\text{C}$	Tiempo de fijación /tF /s	Converg. /%	Contracción MD/ % 1h a 100 $^{\circ}\text{C}$	Contracción TD/ % 1h a 100 $^{\circ}\text{C}$	Resistencia estática a la perforación N	Resistencia estática a la perforación N/ μm	TFxtF
Ejemplo1	25	0,35	62	210	130	40	10	3,4	1,8	8,7	0,35	5200
Ejemplo2	25	0,37	59	263	145	25	12,5	2,5	0,6	8,9	0,36	3625
Ejemplo3	25	0,41	55	293	150	30	8	2,3	0,3	8,8	0,35	4500
Ejemplo4	24	0,44	52	384	155	30	8	1,8	0,2	8,9	0,37	4650
Ejemplo5	21	0,43	53	420	150	40	10	2,8	0,6	8,7	0,41	6000
Ejemplo6	18	0,43	53	400	150	40	10	2,7	0,4	8,4	0,47	6000
Comp.1	25	0,33	64	140	140	20	10	2,2	3,2	6,2	0,25	2800
Comp.2	25	0,34	63	158	145	20	10	2,0	2,5	6,1	0,24	2900
Comp.3	25	0,26	72	95	140	20	5	2,2	3,3	5,3	0,21	2800
Comp.4	40	0,33	64	160	140	20	5	3,7	3,6	11,3	0,28	2800
Comp.5	25	0,32	60	140	110	20	10	6,2	10,5	6,4	0,26	2200
Comp.6	25	0,6	36	2400	110	20	10	3,8	4,5	9,8	0,39	2200

CUADRO 2

	Grosor / μm	Densidad / g/cm^3	Porosidad /%	Gurley /s	Temp. de fijación T_F / $^{\circ}\text{C}$	Tiempo de fijación / t_F /s	Resistencia dinámica a la perforación N	Resistencia dinámica a la perforación $N/\mu\text{m}$
Ejemplo1	25	0,35	62	210	130	40	6,5	0,26
Ejemplo2	25	0,37	59	263	145	25	7,2	0,288
Ejemplo3	25	0,41	55	293	150	30	7,5	0,3
Ejemplo4	24	0,44	52	384	155	30	7,9	0,32917
Ejemplo5	21	0,43	53	420	150	40	6,9	0,32857
Ejemplo6	18	0,43	53	400	150	40	7,4	0,41111
Comp. 1	25	0,33	64	140	140	20	4,6	0,184
Comp. 2	25	0,34	63	158	145	20	4,7	0,188
Comp.3	25	0,26	72	95	140	20	5,3	0,212
Comp.4	40	0,33	64	160	140	20	9,6	0,24
Comp.5	25	0,32	60	140	110	20	6,1	0,244
Comp.6	25	0,6	36	2400	110	20	8,3	0,332

REIVINDICACIONES

- 5 1. Película porosa de multicapa o de capa sencilla, orientada biaxialmente, que comprende al menos una capa porosa y esta capa contiene al menos un polímero de propileno, siendo el polímero de propileno un homopolímero de propileno y/o un copolímero de bloque de propileno y en la **que**
- 10 (i) la porosidad de la película porosa es del 30% al 80% y
(ii) la permeabilidad de la película porosa es de ≤ 800 s (valor de Gurley) y tiene
(iii) un módulo elástico en la dirección longitudinal de ≥ 300 N/mm² y
(iv) un módulo elástico en la dirección transversal de ≥ 300 N/mm² y
(v) una densidad de al menos 0,35 g/cm³ y
(vi) una resistencia estática a la perforación de al menos 0,3 N/ μ m y
(vii) un grosor de 10 a 150 μ m (medido en cada caso tal como se indica en la descripción) y la película puede obtenerse mediante un procedimiento que incluye las medidas:
- 15 (i) extrusión de una película de polipropileno porosa de capa sencilla o multicapa en la que el polímero de propileno y el agente de nucleación β se funden en un extrusor y se extruyen a través de una boquilla plana sobre un rodillo de descarga,
(ii) la película fundida extruida después se enfría y solidifica, formando cristalitos β ,
20 (iii) esta película después se estira en la dirección longitudinal y después en la dirección transversal y
(iv) se realiza un tratamiento térmico (termofijación), en el que el producto de la temperatura durante la termofijación en grados Celsius (T_F) y la duración de la termofijación en segundos (t_F) es de al menos 3000 °Cs, preferiblemente ≥ 3500 °Cs ($T_F \times t_F \geq 3000$ °Cs),
25 siendo la temperatura máxima durante la termofijación (T_F) ≤ 160 °C e incluyendo el tratamiento térmico (termofijación) de la película al menos un periodo de ≥ 25 s y una temperatura en el intervalo de 100 a 160 °C.
- 30 2. Película de conformidad con la reivindicación 1,
caracterizada porque la porosidad se produce por medio de conversión de polipropileno cristalino β mientras la película se estira, encontrándose al menos un agente de nucleación β en la película.
- 35 3. Película de conformidad con la reivindicación 2,
caracterizada porque el agente de nucleación β es una sal de calcio de ácido pimélico y/o ácido subérico y/o un óxido de hierro a nanoescala.
- 40 4. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 2 ó 3,
caracterizada porque la película contiene de 50 a 85% en peso de homopolímero de propileno, de 15 a 50% en peso de copolímero de bloque de propileno y de 50 a 10.000 ppm de agente de nucleación β .
- 45 5. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizada porque la densidad de la película se encuentra en un intervalo de 0,35 a 0,6 g/cm³.
- 50 6. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 5,
caracterizada porque la película tiene un grosor de 15 a 100 μ m.
- 55 7. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizada porque el polímero de propileno no se fabricó mediante el uso de catalizadores de metaloceno.
- 60 8. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 7,
caracterizada porque la permeabilidad de la película porosa es de 20 a ≤ 800 s, (valor de Gurley).
- 65 9. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 8,
caracterizada porque el módulo elástico de la película en la dirección longitudinal es de 300 a 3500 N/mm², preferiblemente de 400 a 2000 N/mm², en particular de 600 a 1800 N/mm².
10. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 9,
caracterizada porque el módulo elástico de la película en la dirección transversal es de 400 a 3000 N/mm², preferiblemente de 500 a 2500 N/mm², en particular de 600 a 2200 N/mm².
11. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 10,
caracterizada porque la contracción en la dirección longitudinal a 100 °C y 1 hora es de $\leq 10\%$, preferiblemente de $\leq 5\%$.
12. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 11,
caracterizada porque la contracción en la dirección transversal a 100 °C y 1 hora es de $\leq 10\%$, preferiblemente de $\leq 5\%$.

ES 2 693 594 T3

13. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque la resistencia a la perforación de la película de conformidad con la invención es de al menos 0,35 N por μm de grosor de la película.
- 5 14. Película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada porque** la temperatura en la termofijación (T_F) es mayor que la temperatura en el estiramiento transversal (T_Q) y la temperatura en el estiramiento transversal (T_Q) a su vez es mayor que la temperatura en el estiramiento longitudinal (T_L).
- 10 15. Método para producir una película definida en las reivindicaciones 1 a 14, **que** comprende las medidas:
- (i) extrusión de una película de polipropileno porosa de capa sencilla o multicapa en la que el polímero de propileno y el agente de nucleación β se funden en un extrusor y se extruyen a través de una boquilla plana sobre un rodillo de descarga,
 - 15 (ii) la película fundida extruida después se enfría y solidifica, formando cristalitas β ,
 - (iii) esta película después se estira en la dirección longitudinal y después en la dirección transversal y
 - (iv) se realiza un tratamiento térmico (termofijación) en el que el producto de la temperatura durante la termofijación en grados Celsius (T_F) y la duración de la termofijación en segundos (t_F) es de al menos 3000 °Cs, ($T_F \times t_F \geq 3000$ °Cs).
- 20 16. Utilización de una película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 14, como separador en baterías de litio, ion de litio, polímero de litio, alcalinotérreas o condensadores de doble capa.
- 25 17. Sistema de alta energía o de altas prestaciones, en particular baterías de litio, ion de litio, polímero de litio, alcalinotérreas o condensadores de doble capa, que contiene una película de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 14.