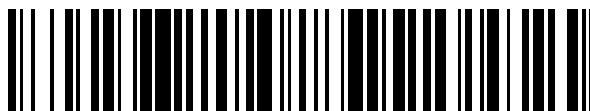


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 090**

51 Int. Cl.:

B29D 7/01	(2006.01) H01G 9/00	(2006.01)
B29K 23/00	(2006.01) H01G 9/02	(2006.01)
B29K 105/04	(2006.01) H01G 11/52	(2013.01)
B29K 105/16	(2006.01) H01M 10/052	(2010.01)
B29C 55/00	(2006.01) H01M 2/14	(2006.01)
B29C 55/14	(2006.01) H01M 2/16	(2006.01)
C08K 3/22	(2006.01)	
C08J 5/18	(2006.01)	
C08K 5/098	(2006.01)	
C08L 23/12	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2011** **PCT/EP2011/002028**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2011** **WO11134626**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2011** **E 11716837 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018** **EP 2563852**

54 Título: **Hoja separadora altamente porosa**

30 Prioridad:

26.04.2010 DE 102010018374

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

23.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BUSCH, DETLEF;
SCHMITZ, BERTRAM y
KLEIN, DOMINIC

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 687 090 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

HOJA SEPARADORA ALTAMENTE POROSA

5 La presente invención se refiere a una hoja porosa, y al uso de la misma como un separador, y a un método para producir la hoja.

10 Los dispositivos modernos requieren una fuente de energía, como baterías o baterías recargables, que les permite ser utilizados con independencia de la ubicación. Las baterías tienen el inconveniente de que deben desecharse. Por lo tanto, se hace uso incrementado de baterías recargables (baterías secundarias), que pueden recargarse con la ayuda de cargadores conectados a la red eléctrica principal. Si se utilizan apropiadamente, las baterías recargables de níquel-cadmio (baterías recargables de NiCd) por ejemplo pueden tener una vida útil de aproximadamente 1000 ciclos de carga.

15 Las baterías y baterías recargables siempre incluyen dos electrodos que se sumergen en una solución de electrolitos, y un separador, que separa el ánodo y el cátodo. Los varios tipos de baterías recargables difieren de acuerdo con el material del electrodo utilizado, el electrolito, y el separador utilizados. La tarea de un separador de baterías es asegurar que siempre exista una distancia entre el cátodo y el ánodo en las baterías, de entre el electrodo negativo y el positivo en baterías recargables. El separador debe ser una barrera que aisle los dos electrodos entre sí eléctricamente para prevenir cortocircuitos internos. Al mismo tiempo, el separador debe ser permeable para iones, para que se puedan llevar a cabo las reacciones electroquímicas en la celda.

20 Los condensadores electroquímicos de doble-capa (DLC, por sus siglas en inglés) también cada vez son más importantes como fuentes suplementarias de energía que llenan el espacio entre baterías convencionales o baterías recargables y los condensadores. Ya que son capaces de tomar rápidamente grandes cantidades de potencia eléctrica y hacer disponible la potencia durante un corto tiempo, pueden apoyar una fuente de energía existente o complementar un generador existente, o puentear una falla breve en la alimentación de corriente hasta que una unidad de emergencia pueda iniciarse después de un desfase.

25 La estructura y fabricación de los DLCs es comparable con las baterías de litio-ion. Un condensador electroquímico de doble-capa comprende esencialmente dos electrodos que se sumergen en una solución de electrolito y se separan mediante el separador. Este separador debe ser poroso y absorber el electrolito. Al mismo tiempo, debe ser permeable para el electrolito, particularmente para los iones que se forman por disociación de la sal conductiva disuelta en el electrolito. Por lo tanto, los materiales porosos como el papel se seleccionan para uso como separadores. Sin embargo, también son posibles los separadores hechos de otros materiales, como películas de plástico, fieltros o telas hechas de plástico o fibras de vidrio.

30 Para incrementar la capacitancia, es común colocar múltiples electrodos y separadores uno encima del otro en pilas alternas, por ejemplo como una pila plana, o en una manera incluso más simple y más compacta, incluso en forma de un devanado. El tamaño del espacio entre los dos electrodos se determina por el espesor del separador, y posiblemente por cualesquiera materiales de junta presentes. Para asegurar que la combinación de electrolito/separador contribuya lo menos posible a la resistencia interna, el separador debe ser delgado y altamente poroso, porque la porosidad afecta la resistencia eléctrica aproximadamente de forma elevada al cuadrado. El separador también debe ser lo suficientemente estable en el electrolito determinado. Los vellones de fibra del vidrio o los papeles satisfacen también los requisitos, particularmente con respecto a la alta porosidad.

35 Para mejorar la resistencia interna, puede reducirse el espesor del separador, o puede incrementarse su porosidad. Bajo ciertas circunstancias, incrementar la porosidad puede ser más efectivo que reducir el espesor del separador. Esta optimización al proporcionar altas porosidades y bajos espesores queda limitada por la estabilidad mecánica de los separadores, ya que el separador puede perforarse fácilmente, particularmente si las superficies de electrodo son ásperas, granuladas o fibrosas. Los separadores en los que la estabilidad mecánica sólo ha sido optimizada en una dirección, por ejemplo hojas monoaxialmente estiradas, son particularmente susceptibles de separarse en la dirección longitudinal. También se introduce para hojas biaxialmente orientadas, un alto grado de orientación con frecuencia incluso durante estiramiento longitudinal con el fin de incrementar su porosidad. Por ejemplo con la patente de E.U.A. US 7,235,203 describe que la alta orientación de los β -cristalitos después del estiramiento longitudinal es favorable para obtener alta porosidad. Sin embargo, estas hojas porosas tampoco despliegan estabilidad suficiente en la dirección transversal.

40 Por lo tanto existe la necesidad de mejorar la estabilidad mecánica, de hojas que tienen alta porosidad y bajo espesor, particularmente su tendencia a separarse en la dirección longitudinal.

45 Se conocen varios procedimientos según los cuales pueden producirse hojas de poliolefina que tienen altas porosidades: procedimientos de sustancia de relleno; Procedimientos de estirado en frío, de extracción y procedimientos de β -cristalito. Estos procedimientos difieren fundamentalmente con respecto a los varios

mecanismos por los que se crean los poros.

Por ejemplo se pueden producir hojas porosas por la adición de cantidades muy grandes de sustancias de relleno. Los poros se crean durante el estiramiento debido a la incompatibilidad entre las sustancias de relleno y la matriz de polímero. Sin embargo, a pesar de un gran estiramiento la resistencia mecánica de la hoja se deteriora considerablemente con grandes cantidades de sustancias de relleno que se requieren para lograr altas porosidades, hasta 40% en peso, por lo que estos productos no son utilizables como separadores en un DLC.

En los llamados procedimientos de extracción los poros se crean en principio al eluir un componente a partir de la matriz de polímero utilizando solventes adecuados. Se han desarrollado muchas variantes diferentes de estos procedimientos y éstos difieren por la naturaleza de los aditivos y los solventes adecuados. Pueden extraerse tanto aditivos orgánicos como también inorgánicos. Esta extracción puede llevarse a cabo como el último paso del procedimiento en la producción de la hoja, o puede combinarse con un paso de estiramiento subsiguiente.

Un método más antiguo pero exitoso se basa en el estiramiento de la matriz de polímero a temperaturas muy bajas (estiramiento en frío). Para esto, la hoja se extruye primero, y luego se temple durante varias horas para incrementar su fracción cristalina. En el siguiente paso del procedimiento, la hoja se estira en frío en la dirección longitudinal a temperaturas muy bajas, para crear múltiples imperfecciones en forma de micro-grietas muy pequeñas. Esta hoja preestirada con imperfecciones entonces se estira en la misma dirección otra vez pero con factores más grandes y a temperaturas elevadas, con lo que las imperfecciones se extienden para formar poros, que crean una estructura tipo red. Estas hojas exhiben tanto altas porosidades como buena resistencia mecánica en la dirección en la que se estiran, que es generalmente la dirección longitudinal. Sin embargo, la resistencia mecánica en la dirección transversal es todavía inadecuada y como consecuencia su resistencia a la perforación es pobre, así que permanecen extremadamente susceptibles a separaciones longitudinales. En general, el procedimiento también es costoso.

Otro método conocido para la fabricación de hojas porosas se basa en añadir por mezcla agentes β -nucleantes al polipropileno. Debido al agente β -nucleante, el polipropileno forma altas concentraciones de β -cristalitos a medida que se enfría el material fundido. Durante el estiramiento longitudinal subsiguiente, la β -fase se transforma en la modificación alfa del polipropileno. Ya que estas diferentes formas del cristal tienen diferentes densidades, en este caso también se forma inicialmente un gran número de imperfecciones microscópicas y éstas se extienden para formar poros por medio del estiramiento. Las hojas que se fabrican de acuerdo con este método tienen buenas porosidades y buenas resistencias mecánicas en la dirección longitudinal y transversal y son muy económicas. A continuación estas hojas también se denominarán hojas β -porosas. Sin embargo, no es posible fabricar hojas con alta porosidad, con valores de Gurley muy bajos, por medio de este procedimiento. Para mejorar la porosidad, se puede introducir una mayor orientación en la dirección longitudinal antes del estiramiento transversal. Sin embargo, esto también incrementa la tendencia a separarse en la dirección longitudinal, lo que a su vez significa otra vez que las propiedades mecánicas no son lo suficiente buenas para satisfacer los requisitos rigurosos.

Dichas hojas con alta porosidad de menos de 500 s/100 ml y cuya porosidad se mejora por la aplicación de orientación sustancial en la dirección longitudinal, se describen por ejemplo en el documento US 7,235,203. De acuerdo con esta enseñanza, la orientación en la dirección longitudinal se incrementa si se permite una relación de contracción muy alta de 25 a 50% o más durante el estiramiento (en la dirección longitudinal). Como una alternativa, se describe un segundo método de acuerdo con el que los cristales con forma de aguja se utilizan como agentes β -nucleantes. Debido a estos cristales con forma de aguja, los β -cristalitos se comienzan a formar predominantemente orientados en la dirección longitudinal tan pronto como la masa fundida comienza a enfriarse para formar la pre-película. Estos cristales orientados longitudinalmente ayudan a incrementar la orientación, con lo que hay una orientación longitudinal particularmente marcada después del estiramiento longitudinal. Estos dos métodos también pueden combinarse, tal que se obtenga una hoja longitudinalmente estirada con orientación longitudinal extremadamente alta ya sea por la relación de contracción o por el uso de cristalitos con forma de aguja o por medio de ambos métodos juntos. Después del estiramiento transversal subsiguiente de esta hoja con orientación longitudinal alta, se logran porosidades muy altas. Sin embargo, la orientación longitudinal alta todavía tiene como resultado una tendencia fuerte a separarse longitudinalmente a pesar del paso final de estiramiento transversal. Esta tendencia a separarse afecta negativamente la fiabilidad de funcionamiento de la hoja durante el estiramiento transversal y también en el procesamiento previsto para formar el separador.

El documento WO 2009132803 se refiere a una hoja microporosa de una capa, biaxialmente orientada, con función de desconexión de homopolímero de propileno y copolímero de bloque de propileno I y agente nucleante β . La escala de fusión del copolímero de bloque de propileno I comienza a una temperatura en la escala de 50 a 120 °C.

El documento EP 1757653 describe hojas porosas β y un procedimiento para fabricar hojas microporosas orientadas biaxialmente con un bajo valor de Gurley. El bajo valor de Gurley se logra mediante la enseñanza del EP 1757653 realizando primeramente un estiramiento en dirección longitudinal con un alto factor de estiramiento (> 5) y a bajas temperaturas y a continuación estirando esta hoja altamente orientada en la dirección transversal.

El documento WO03/094832 se refiere a un procedimiento para aumentar la proporción de la modificación β -cristalina en polipropileno componiendo por mezcla sustancias nanocristalinas. Con este procedimiento se logra una proporción β de 50 a 100%. Los componentes se caracterizan por mejores propiedades mecánicas. El polvo nanocristalino puede tanto componerse por mezcla directamente como también, para una mejor dispersión en la matriz PP, compatibilizarse con sustancias tensoactivas.

El documento WO 2011/076375 se refiere a una hoja de una o de varias capas biaxialmente orientada de homopolímero de propileno y/o copolímero de bloque de propileno con agente β -nucleante, que tiene un valor de Gurley de 50 a < 400 s. La hoja tiene en dirección longitudinal para 100 °C/1 hora una contracción de < 5% y para 100 °C/1 hora una contracción transversal de < 10%. La lámina se utiliza para condensadores de doble capa.

El objetivo de la presente invención era por lo tanto proporcionar una hoja porosa con alta porosidad y permeabilidad y que mejore con respecto a su resistencia mecánica, particularmente con respecto a su tendencia a separarse longitudinalmente y de este modo sea utilizable en espesores pequeños como separador en una escala extremadamente amplia de aplicaciones.

El objetivo subyacente a la invención se logra por medio de un procedimiento para producir una hoja de polipropileno porosa de capas múltiples o de capa individual en donde el polímero de propileno y los agentes β -nucleantes se funden en un extrusor y se extruyen a través de una boquilla plana en un rodillo de extracción, en donde la película fundida se enfría y solidifica, formando β -cristalitos y esta hoja entonces se estira longitudinalmente y después transversalmente, realizándose la operación de estiramiento durante el estiramiento transversal a una baja velocidad de estiramiento de menos de 40%/seg.

El objetivo subyacente a la invención además se logra por un procedimiento para producir una hoja de polipropileno porosa de capas múltiples o capa individual en donde en un primer proceso de estiramiento longitudinal el polímero de propileno y los agentes β -nucleantes se funden en un extrusor y se extruyen a través de una boquilla plana en un rodillo de extracción, en donde la película fundida se enfría y solidifica, formando β -cristalitos y esta hoja entonces se estira longitudinalmente, se enfría y se enrolla y en un segundo proceso de estiramiento transversal, esta hoja longitudinalmente estirada y enrollada se desenrolla, se calienta a una temperatura de estiramiento transversal y se estira en la dirección transversal, siendo la velocidad de avance del proceso de estiramiento longitudinal mayor o menor que la velocidad de avance del proceso de estiramiento transversal.

Las reivindicaciones dependientes describen modalidades preferidas del método de acuerdo con la invención.

Sorprendentemente, es posible crear una hoja porosa de polipropileno y agentes β -nucleantes con una porosidad muy alta y alta permeabilidad de < 250 s, y que al mismo tiempo se distinga por una tendencia satisfactoriamente muy baja a separarse y de este modo sea particularmente adecuada para utilizarla como un separador en el condensador de doble capa (DLC). El valor de Gurley de la hoja de acuerdo con la invención está generalmente en una escala de < 200 s, preferiblemente 50 a 180 s, particularmente 80 a 150 s.

En el marco de la presente invención, se encontró que es posible orientar transversalmente una hoja con una orientación longitudinal moderada después de un estiramiento longitudinal de tal manera que se logre una alta porosidad y una muy alta permeabilidad y se reduzca la tendencia de la misma a separarse longitudinalmente. En este contexto, es esencial para los fines de la invención llevar a cabo este estiramiento transversal a una velocidad de estiramiento muy baja, preferiblemente menor que 40 %/seg.

La hoja de acuerdo con la invención comprende por lo menos una capa porosa que está constituida por polímeros de propileno, preferiblemente homopolímeros de propileno y/o copolímeros de bloque de propileno y contiene agentes β -nucleantes. Opcionalmente, otras poliolefinas también pueden estar presentes en pequeñas cantidades, siempre que no afecten negativamente la porosidad u otras propiedades esenciales. La capa microporosa también puede contener aditivos estándar, como agentes estabilizadores y/o neutralizantes en las cantidades efectivas para las sustancias respectivas.

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 (DLC) de 150 °C o superior, 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 isotáctico con una fracción 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 isotáctico con una isotacticidad de cadena alta de por lo menos 96%, preferiblemente 97 - 99% (¹³C-RMN; método de triadas) también pueden utilizarse preferiblemente. Estas materias primas se conocen en la técnica relacionada como polímeros de HIPP (polipropileno altamente isotáctico) o HCPP (polipropileno altamente cristalino) y se distinguen por una alta estereorregularidad de las cadenas de polímero, cristalinidad superior y un punto de fusión superior (comparado con los polímeros de propileno que tienen

isotacticidad de ^{13}C -RMN de 90 a < 96%, y que también son utilizables).

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

La capa porosa opcionalmente también puede incluir otras poliolefinas adicionales, siempre que no afecten negativamente a las propiedades, particularmente la porosidad y las resistencias mecánicas. Otras poliolefinas son por ejemplo copolímeros estadísticos de etileno y propileno con un contenido en etileno de 20% en peso o menos, copolímeros estadísticos de propileno con olefinas de $\text{C}_4\text{-C}_8$ 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 en butileno de 15% en peso o menos, o polietilenos, tal como LDPE, VLDPE y LLDPE.

En una modalidad preferida, la capa porosa está hecha solamente de homopolímero de propileno y/o copolímero de bloque de propileno y agente β -nucleante y opcionalmente incluyendo un agente estabilizador y neutralizante.

En general, todos los aditivos conocidos que promueven la formación de β -cristales en polipropileno al enfriarse una masa fundida de polipropileno son adecuados para el uso como agentes β -nucleantes para la capa porosa. Dichos agentes β -nucleantes y el modo de acción de los mismos en una matriz de polipropileno, se conocen por sí mismos en la técnica relacionada y se describirán con detalle en lo que sigue.

Se conocen diversas fases cristalinas de polipropileno. Cuando una masa fundida se enfría, la formación de PP α -cristalino generalmente predomina, con un punto de fusión en la escala de 155 – 170 °C, preferiblemente 158 - 162 °C. Si se aplica un cierto programa de manejo de temperatura a medida que la masa fundida se enfría, se puede generar una pequeña fracción de una fase β -cristalina, que con 145 – 152 °C, preferiblemente 148 – 150 °C, tiene un punto de fusión significativamente menor que la modificación α monoclinica. En la técnica relacionada se conocen aditivos que dan como resultado una fracción elevada de la modificación β cuando el polipropileno se enfría, por ejemplo γ -quinacridonas, dihidroquinacridinas o sales de calcio de ácido ftálico.

Para los fines de la presente invención, se utilizan preferiblemente los agentes β -nucleantes fuertemente activos que producen una fracción β de 40 - 95%, preferiblemente de 50-85% (DSC) cuando una masa fundida de homopolímero de propileno se enfría. Se prefiere por ejemplo un sistema β -nucleante de carbonato cálcico y ácidos dicarboxílicos orgánicos, que se describe en el documento DE 3610644, al que hacemos aquí referencia expresa. Las sales de calcio de los ácidos dicarboxílicos como pimelato de calcio o suberato de calcio, como se describen en DE 4420989 y que también se incluyen aquí explícitamente por referencia, son particularmente ventajosas. Las dicarboxamidas, particularmente dicarboxamida de N,N-diciclohexil-2,6-naftaleno, descritas en el documento EP 0557721 son agentes β -nucleantes adecuados.

Preferiblemente no se utiliza ningún agente nucleante que forme cristales en forma de agujas, con el fin de evitar un incremento adicional de la orientación longitudinal.

Además de los agentes β -nucleantes, también es importante mantener una escala de temperatura específica y tiempos de permanencia a estas temperaturas a medida que la película fundida sin estirar se enfría con el fin de obtener una fracción elevada de polipropileno β -cristalino. La película fundida se enfría preferiblemente a una temperatura entre 60 y 140 °C, particularmente 80 y 130 °C, por ejemplo 85 y 125 o 120 °C. El enfriamiento lento también favorece el crecimiento de β -cristalitos, de manera que la velocidad de extracción, es decir, la velocidad a la cual la película fundida pasa sobre el primer rodillo de enfriamiento, debe ser lenta para asegurar que los tiempos de permanencia necesarios a temperaturas seleccionadas son suficientemente largos. La velocidad de extracción es preferiblemente inferior a 25 m/min, particularmente 1 a 20 m/min. El tiempo de permanencia generalmente es 20 a 300 s; preferiblemente 30 a 200 s.

La capa porosa generalmente contiene 45 a < 100% en peso, preferiblemente 50 a 95% en peso, de homopolímeros de propileno y/o copolímero de bloque de propileno y 0,001 a 5% en peso, preferiblemente 50 – 10.000 ppm de por lo menos un agente β -nucleante con respecto al peso de la capa porosa. Si también se incluyen otras poliolefinas en la capa, la fracción del homopolímero de propileno o del copolímero de bloque se reduce de manera correspondiente. En general, la cantidad de polímeros adicionales en la capa será de 0 a < 10% en peso, preferiblemente 0 a 5% en peso, particularmente 0,5 a 2% en peso si se incluyen los mismos adicionalmente. Igualmente sucede que dicho homopolímero de propileno o fracción de copolímero de bloque de propileno también se reduce si se utilizan grandes cantidades de hasta 5% en peso de agente nucleante. La capa también puede contener agentes estabilizadores y neutralizantes usuales, así como otros aditivos en cantidades inferiores usuales de menos de 2% en peso.

- En una modalidad preferida, la capa porosa está constituida a partir de una mezcla de homopolímero de propileno y copolímero de bloque de propileno. En estas modalidades, la capa porosa generalmente contiene 50 a 85% en peso, preferiblemente 60 a 75% en peso, de homopolímeros de propileno y 15 a 50% en peso de copolímeros de bloque de propileno, preferiblemente 25 a 40% en peso y 0,001 a 5% en peso, preferiblemente 50 a 10.000 ppm de por lo menos un agente β -nucleante, con respecto al peso de la capa y opcionalmente los aditivos mencionados previamente tal como agentes estabilizadores o neutralizantes. En este caso también, pueden estar contenidas otras poliolefinas en una cantidad de 0 a < 10% en peso, preferiblemente 0 a 5% en peso, particularmente 0,5 a 2% en peso y la fracción de homopolímero de propileno o copolímero de bloque entonces se reduce de la manera correspondiente.
- Las modalidades particularmente preferidas de la hoja porosa de acuerdo con la invención contienen 50 a 10.000 ppm, preferiblemente 50 a 5.000 ppm, particularmente 50 a 2.000 ppm de pimelato de calcio o suberato de calcio como agente β -nucleante en la capa porosa.
- La hoja porosa puede estar hecha de una sola capa o múltiples capas. El espesor de la hoja generalmente está en una escala de 10 a 100 μm , preferiblemente 15 a 60 μm , por ejemplo 15 a 40 μm . La superficie de la hoja porosa puede someterse a un procedimiento de tratamiento por corona, llama o plasma para mejorar el llenado con electrolitos.
- En una modalidad de capas múltiples, la hoja incluye otras capas porosas, que están constituidas 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 espesor de las capas individuales generalmente está en la escala de 2 a 50 μm .
- La densidad de la hoja porosa generalmente está en la escala de 0,1 a 0,6 g/cm^3 , preferiblemente 0,2 a 0,5 g/cm^3 . Si la hoja debe utilizarse como separador en condensadores de doble capa, la hoja tiene un valor de Gurley de < 200 s. El punto de burbuja de la hoja no debe exceder 350 nm y preferiblemente debe estar en la escala de 50 a 300 nm y el diámetro de poro promedio debe estar en la escala de 50 a 100 nm, preferiblemente en la escala de 60 - 80 nm.
- La presente invención se refiere además a un método para producir la hoja porosa. De acuerdo con este método, la hoja porosa se produce según el procedimiento de extrusión o coextrusión de la hoja plana, que ya se conoce por sí mismo. En el curso de este procedimiento, se procede tal que la mezcla de homopolímero de propileno y/o copolímero de bloque de propileno y agente β -nucleante, junto con otros polímeros opcionalmente agregados en la capa respectiva, se mezclan, se funden en un extrusor y opcionalmente se extruyen o coextruyen juntos y simultáneamente, a través de una boquilla plana en un rodillo de extracción, en donde se solidifica y enfría una película fundida de capas múltiples o de una capa, formando los β -cristalitos. Las temperaturas de enfriamiento y tiempos de enfriamiento se seleccionan de tal manera que se genera en la prepelícula la fracción más alta posible de polipropileno β -cristalino. En general, esta temperatura del rodillo o rodillos de extracción es 60 a 140°C, preferiblemente 80 a 130°C. El tiempo de permanencia a esta temperatura puede variar y debe ser por lo menos 20 a 300 s, preferiblemente 30 a 100 s. La prepelícula obtenida de esta forma generalmente contiene una fracción de β -cristalitos de 40 - 95%, preferiblemente 50 - 85%.
- Esta prepelícula con alta fracción de polipropileno β -cristalino entonces se estira biaxialmente de tal manera que el estiramiento provoca que los β -cristalitos se transformen en polipropileno α -cristalino y se forme una estructura porosa tipo red. El estiramiento (orientación) biaxial se llevará a cabo generalmente en pasos secuenciales, en donde el estiramiento se lleva a cabo preferiblemente longitudinalmente primero (en la dirección de la máquina) y luego transversalmente (perpendicularmente a la dirección de la máquina).
- Para el estiramiento en la dirección longitudinal, la prepelícula enfriada primero se pasa sobre uno o más rodillos de calentamiento, que calientan la hoja a la temperatura requerida. En general, esta temperatura es más baja que 140°C, preferiblemente 70 a 120°C. El estiramiento longitudinal entonces se lleva a cabo generalmente utilizando dos rodillos que funcionan a diferentes velocidades que corresponden a la relación de estiramiento pretendida. En este contexto, la relación de estiramiento longitudinal está en una escala de 2:1 a 6:1, preferiblemente 3:1 a 5:1. Para evitar una orientación excesiva en la dirección longitudinal, la relación de contracción del ancho se mantiene baja durante el estiramiento longitudinal, por ejemplo al ajustar un espacio de estiramiento relativamente angosto. La longitud del espacio de estiramiento es generalmente 3 a 100 mm, preferiblemente 5 a 50 mm. Opcionalmente, también elementos de fijación, como los distanciadores, pueden ayudar a mantener baja la relación de contracción. La relación de contracción debe ser menor que 10%, preferiblemente 0,5 - 8%, particularmente 1 - 5%.
- Después de este estiramiento longitudinal, la hoja se enfría a continuación otra vez al pasarla sobre rodillos de temperatura correspondientemente controlada. Entonces se calienta de nuevo en los llamados paneles de calentamiento a la temperatura de estiramiento transversal, que es generalmente a una temperatura de 120 - 145°C. A esto le sigue el estiramiento transversal utilizando un marco tensor correspondiente, en donde la relación de estiramiento transversal está en una escala de 2:1 a 9:1, preferiblemente 3:1 - 8:1. Con el fin de lograr las altas porosidades de acuerdo con la invención, el estiramiento transversal se lleva a cabo a una velocidad de estiramiento

transversal moderada a lenta de > 0 a 40% /seg, preferiblemente en una escala de 0.5 a 30% /seg, particularmente 1 a 15% /seg. Sorprendentemente, el estiramiento transversal lento da como resultado una porosidad y permeabilidad más altas y también mejora el funcionamiento de la hoja. En teoría, la velocidad de estiramiento puede variar por medio de la velocidad de avance misma o por medio de la longitud del marco tensor transversal. Cuanto más rápido (o más lento) se transporte el producto durante la producción de la hoja (velocidad de avance), más rápida (más lenta) es también la velocidad de estiramiento transversal, con un factor de estiramiento determinado en cada caso. Alternativamente, el estiramiento transversal se puede llevar a cabo sobre una trayectoria más larga, es decir en un marco tensor más largo, con el fin de reducir la velocidad de estiramiento transversal.

Después del último paso de estiramiento, generalmente un estiramiento transversal, una superficie de la hoja puede someterse opcionalmente a uno de los métodos de tratamiento conocidos por corona, plasma o llama. Por último, se puede realizar un procedimiento de termofijación (tratamiento con calor) en el que la hoja se pase sobre rodillos o una caja del calentador de aire por ejemplo a una temperatura de 110 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de 125 a $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 5 a 500 s, preferiblemente 10 a 300 s. Opcionalmente, la hoja se dirige en una manera convergente inmediatamente antes o durante la termofijación, siendo el grado de convergencia preferiblemente $5 - 25\%$, particularmente 8 a 20% . La convergencia se entiende como una ligera aproximación de los lados del marco de estiramiento transversal, de manera que el ancho máximo del marco al final del proceso de estiramiento transversal es mayor que el ancho al final de la etapa de termofijación. Desde luego, lo mismo aplica para el ancho de la banda de la hoja. El grado de estrechamiento del marco de estiramiento transversal se expresa como convergencia, que se calcula a partir del ancho máximo del marco de estiramiento transversal $B_{\text{máx}}$ y el ancho final de la hoja B_{Hoja} de acuerdo con la siguiente fórmula:

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

Por último, la hoja se enrolla en un dispositivo de devanado en la manera usual.

En los métodos secuenciales conocidos, en donde el estiramiento longitudinal y transversal se llevan a cabo consecutivamente en un sólo proceso, no es sólo la velocidad de estiramiento transversal la que depende de la velocidad de avance. La velocidad de extracción y la velocidad de enfriamiento también varían con la velocidad de avance. Por lo tanto, estos parámetros no pueden seleccionarse independientemente uno del otro. De ello se deduce que – bajo condiciones idénticas por lo demás – a una velocidad de avance más lenta no sólo se reduce la velocidad de estiramiento transversal, sino también la velocidad de enfriamiento y extracción de la prepelícula. Esto puede representar un problema adicional, pero no necesariamente.

En una modalidad adicional del método de acuerdo con la invención, es por lo tanto ventajoso dividir el proceso para producir la hoja secuencialmente estirada en dos procesos separados, es decir un primer proceso que comprende todos los pasos del proceso hasta inclusive el enfriamiento después del estiramiento longitudinal, de aquí en adelante denominado proceso de estiramiento longitudinal y un segundo proceso que comprende todos los pasos del procedimiento después del proceso de estiramiento longitudinal, de aquí en adelante denominado proceso de estiramiento transversal. Como método de dos etapas, esta modalidad del método de acuerdo con la invención hace posible seleccionar la velocidad de avance del primer proceso y con ello las condiciones del mismo, particularmente las velocidades de enfriamiento y extracción, así como las condiciones de estiramiento longitudinal, independientemente de la velocidad de estiramiento transversal. Por consiguiente, en el segundo proceso de estiramiento transversal, la velocidad de estiramiento transversal puede bajarse a voluntad, por ejemplo reduciendo la velocidad de avance o al extender el marco tensor, sin ejercer ningún efecto negativo en la formación de β -cristalitos o las condiciones de estiramiento longitudinales. Esta variante del método se implementa al llevar a cabo el proceso de estiramiento longitudinal como se describe anteriormente y luego enrollando inicialmente esta hoja longitudinalmente estirada después de haberse enfriado. Esta hoja longitudinalmente estirada entonces se utiliza en el segundo proceso de estiramiento transversal, es decir se incluyen en este segundo proceso todos los pasos del procedimiento que se llevan a cabo después de que la hoja longitudinalmente estirada se ha enfriado, como se describe con anterioridad. Esto ahora hace posible seleccionar la velocidad de estiramiento transversal óptima con independencia de la otra parte del procedimiento.

Las velocidades de avance del proceso de estiramiento longitudinal o el proceso de estiramiento transversal o el procedimiento secuencial mencionados en lo anterior, se refieren respectivamente a la velocidad, por ejemplo en m/min, a la cual se hace avanzar la hoja durante el respectivo enrollado final. Dependiendo de las condiciones predominantes, durante el proceso de estiramiento transversal una velocidad de avance que es más rápida que en el proceso de estiramiento longitudinal puede ser tan ventajosa como una velocidad de avance más lenta.

Las condiciones del proceso para el método de acuerdo con la invención para producir las hojas porosas difieren de las condiciones del proceso que se observan generalmente para la producción de una hoja biaxialmente orientada. Para lograr alta porosidad y permeabilidad, son críticas las condiciones de enfriamiento mientras la prepelícula se solidifica y las temperaturas y factores empleados durante el estiramiento. Primero, una fracción grande de β -

cristalitos debe obtenerse en la prepelícula por enfriamiento correspondientemente lento y moderado, es decir a temperaturas relativamente altas. En el paso de estiramiento longitudinal subsiguiente, los β -cristales son transformados en la modificación alfa, como resultado de lo cual se forman imperfecciones en forma de microgrietas. Para que estas imperfecciones aparezcan en cantidades suficientes y de la forma correcta, el estiramiento longitudinal debe llevarse a cabo a temperaturas relativamente bajas. Durante el estiramiento transversal, estas imperfecciones se rasgan para formar poros, con lo que resulta la estructura de red característica de estas hojas porosas.

Estas temperaturas, que son bajas comparadas con procedimientos de boPP convencionales, particularmente con respecto al estiramiento longitudinal, necesitan fuerzas de estiramiento altas, que no sólo introducen un nivel alto de orientación en la matriz de polímero sino que también incrementan el riesgo de rasgadura. Cuanto más grande sea el grado deseado de porosidad, deben ser más bajas las temperaturas seleccionadas durante el estiramiento y deben ser más altos los factores de estiramiento. Por consiguiente, ya que se incrementa el grado deseado de porosidad y permeabilidad en la hoja, el procedimiento se vuelve más crítico. Por consiguiente, no es posible incrementar la porosidad indefinidamente al implementar factores de estiramiento superiores o bajando continuamente la temperatura de estiramiento. En particular, la temperatura de estiramiento longitudinal más baja perjudica seriamente la seguridad de funcionamiento de la hoja y da como resultado una tendencia a separarse indeseablemente más pronunciada. Por lo tanto, la porosidad no puede mejorarse aún más utilizando temperaturas de estiramiento longitudinal más bajas, por debajo de por ejemplo 70 °C.

En el contexto de la presente invención, se encontró que, sorprendentemente, es posible influir en la porosidad y la permeabilidad de la hoja adicionalmente a través de la velocidad de estiramiento en el estiramiento transversal. Un estiramiento transversal lento incrementa la porosidad y permeabilidad aún más, sin dar como resultado rasgaduras más frecuentes u otras fallas durante el procedimiento de producción. La hoja presenta una combinación previamente inalcanzable de porosidad y permeabilidad altas, resistencia mecánica, buena seguridad de funcionamiento en el procedimiento de fabricación y baja tendencia a separación en dirección longitudinal.

De este modo es posible proporcionar una hoja que en virtud de sus altas permeabilidades sea adecuada para usarse en DLCs y que al mismo tiempo satisfaga los requisitos con respecto a las resistencias mecánicas, particularmente la baja tendencia a separarse. La hoja porosa de este modo presenta ventajas sustanciales frente a separadores de papel o vellones.

La hoja también puede utilizarse ventajosamente en otras aplicaciones en las que se requieren permeabilidades muy altas o tienen efectos ventajosos. Por ejemplo como separador de alta porosidad en baterías, particularmente baterías de litio que se someten a requisitos de alto rendimiento.

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

Índice de flujo de fusión

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

Punto de fusión

Para los propósitos de la presente invención, el punto de fusión es el máximo de la curva del DSC. Con el fin de determinar el punto de fusión, se registra una curva de DSC con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 K/1 min en la escala de 20 a 200 °C. Para determinar el punto de fusión, se evaluó la segunda curva de calentamiento después del enfriamiento en la escala de 200 a 20 °C a un índice de 10 K/min en una manera usual.

Contenido en β de la prepelícula

El contenido en β de la prepelícula también se determina utilizando una medición de DSC que se lleva a cabo en la prepelícula de la siguiente manera: La prepelícula se calienta primero a 220 °C con un índice de calentamiento de 10 K/min en el DSC y se funde y luego se enfría de nuevo. El grado de cristalinidad $K_{\beta, DSC}$ se determina a partir de la primera curva de calentamiento como relación entre las entalpías de fusión de la fase β -cristalina (H_{β}) y la suma de las entalpías de fusión de las fases β - y α -cristalinas ($H_{\beta} + H_{\alpha}$).

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

Densidad

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

Punto de burbuja:

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

5 Porosidad

Como porosidad se calcula la reducción en la densidad ($\rho_{\text{Hoja}} - \rho_{\text{pp}}$) de la hoja en comparación con la densidad del polipropileno puro ρ_{pp} de la siguiente manera:

$$10 \quad \text{Porosidad [\%]} = 100 \times (\rho_{\text{pp}} - \rho_{\text{Hoja}}) / \rho_{\text{pp}}$$

Permeabilidad (valor de Gurley)

15 La permeabilidad de las hojas se midió con el probador de Gurley 4110 de acuerdo con ASTM D 726-58. En este procedimiento, se mide el tiempo (en seg) que se requiere para que 100 cm³ de aire pasen a través del área de superficie de la hoja de 6,452 cm². En este contexto, la diferencia de presión a través de la hoja corresponde a la presión de una columna de agua de 12,4 cm de altura. El tiempo necesario entonces corresponde al valor de Gurley.

Relación de contracción:

20 La relación de contracción indica el cambio de ancho de la hoja durante el estiramiento longitudinal. En este caso, B_0 representa el ancho de la hoja antes y B_1 representa el ancho de la hoja después del estiramiento longitudinal. La dirección longitudinal es la dirección de la máquina, por consiguiente, la dirección transversal se define como la dirección perpendicular a la marcha de la máquina. Entonces la diferencia entre los anchos medidos en relación con el ancho original B_0 multiplicado por 100 se expresa en porcentaje como la relación de contracción.

$$25 \quad \text{Relación de contracción B [\%]} = [(B_0 - B_1 / B_0) \cdot 100 \text{ [\%]}]$$

Ahora se explicará la invención mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1**1a: Proceso de estiramiento longitudinal**

35 Según el procedimiento de extrusión, una prepelícula de una sola capa se extruye a partir de una boquilla de ranura ancha a una temperatura de extrusión en cada caso de 240 a 250°C. Esta prepelícula se extrae primero y se enfría en un rodillo de enfriamiento. Luego, la prepelícula se calienta hasta la temperatura para un estiramiento longitudinal y se estira longitudinalmente sobre rodillos que funcionan a diferentes velocidades. En este punto, la longitud del espacio de estiramiento es de aproximadamente 30 mm. El ancho de la hoja se ha reducido en aproximadamente 5% después del estiramiento longitudinal. Luego la hoja se pasa sobre los rodillos de enfriamiento y se enfría. La hoja longitudinalmente estirada enfriada se enrolla entonces.

1b: Proceso de estiramiento transversal

45 La hoja longitudinalmente estirada y enrollada se estira a continuación transversalmente de la siguiente manera. La hoja longitudinalmente estirada se desenrolla y se pasa sobre los rodillos en los paneles de calentamiento del marco tensor transversal, se calienta a la temperatura de estiramiento transversal y se orienta en la dirección transversal. Esta orientación transversal es seguida por la termofijación, en donde la hoja se hace avanzar en una manera convergente. Finalmente, la hoja se enrolla. La hoja tiene la siguiente composición:

50 Se utilizó aproximadamente 80% en peso de homopolímero de propileno muy isotáctico (PP) con 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 aproximadamente 20% en peso de un copolímero de bloque de propileno-etileno con una fracción 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 agente β-nucleante.

60 La hoja también contenía adicionalmente pequeñas cantidades estándar de agente estabilizador y neutralizante en ambas capas.

En detalle, se seleccionaron las siguientes condiciones y temperaturas para la producción de la hoja:

1a: Proceso de estiramiento longitudinal:

Extrusión:
Temperatura de extrusión 235 °C

5 Extracción:
Temperatura del rodillo de extracción: 125 °C,
Velocidad de extracción: 4 m/min

10 Estiramiento longitudinal:
Temperatura de los rodillos de precalentamiento: 90 °C
Temperatura del rodillo de estiramiento: 90 °C
Factor de estiramiento longitudinal: 4,5
Temperatura del rodillo de enfriamiento: 90 °C:
Tiempo de permanencia en el rodillo de enfriamiento: 40 seg
15 Velocidad de avance cuando se enrolla 18 m/min

1b: Proceso de estiramiento transversal

20 Estiramiento transversal:
Temperatura de los paneles de calentamiento: 135 °C
Temperatura de los paneles tensores: 135 °C
Factor de estiramiento transversal: 5
Velocidad de estiramiento: 7,5 %/seg

25 Fijación:
Temperatura: 140 °C
Convergencia: 15%
Tiempo de permanencia en el panel de fijación: 20 s

30 La hoja porosa así producida tenía aproximadamente 25 µm de espesor. La hoja tenía una densidad de 0,31 g/cm³ y tenía una apariencia opaca blanca uniforme con un valor de Gurley bajo de 205 s.

EJEMPLO 2

35 Se produjo una hoja tal como se describió en el ejemplo 1. Comparado con el ejemplo 1, sólo se cambió la velocidad de estiramiento durante el estiramiento transversal. La hoja longitudinalmente estirada se estiró en la dirección transversal a una velocidad de 6 %/seg a 135° C. Por lo demás, la composición de la hoja fue igual y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento.

40 La hoja porosa así producida tenía aproximadamente 27 µm de espesor. La hoja tenía una densidad de 0,29 g/cm³ y tenía una apariencia opaca blanca uniforme y un valor de Gurley incluso inferior al del ejemplo 1, de 161 s.

EJEMPLO 3

45 Se produjo una hoja como se describió en el ejemplo 1. Comparado con el ejemplo 1, sólo se cambió la velocidad de estiramiento durante el estiramiento transversal. La hoja longitudinalmente estirada se estiró en la dirección transversal a una velocidad de 4.5%/seg a 135° C. Por lo demás, la composición de la hoja fue igual y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento.

50 La hoja porosa así producida tenía aproximadamente 28 µm de espesor. La hoja tenía una densidad de 0,28 g/cm³ y tenía una apariencia opaca blanca uniforme y un valor de Gurley de 130 s.

EJEMPLO 4

55 Se produjo una hoja como se describió en el ejemplo 1. Comparado con el ejemplo 1, sólo se cambió la velocidad de estiramiento durante el estiramiento transversal. La hoja longitudinalmente estirada se estiró en la dirección transversal a una velocidad de 2,5 %/seg a 135° C. Por lo demás, la composición de la hoja fue igual y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento.

60 La hoja porosa así producida tenía aproximadamente 29 µm de espesor. La hoja tenía una densidad de 0.26 g/cm³ y tenía una apariencia opaca blanca uniforme y un valor de Gurley de 60 s, excepcionalmente bajo en comparación con el del ejemplo 1.

EJEMPLO 5

5 Se produjo una hoja como se describió en el ejemplo 1. Comparado con el ejemplo 1, sólo se cambió la velocidad de estiramiento durante el estiramiento transversal. La hoja longitudinalmente estirada se estiró en la dirección transversal a una velocidad de 1 %/seg a 135° C. Por lo demás, la composición de la hoja fue igual y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento.

10 La hoja porosa así producida tenía aproximadamente 30 µm de espesor. La hoja tenía una densidad de 0,25 g/cm³ y tenía una apariencia opaca blanca uniforme y un valor de Gurley de 40 s, excepcionalmente bajo en comparación con el ejemplo 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

15 Se produjo una hoja como se describió en el ejemplo 1. Comparado con el ejemplo 1, sólo se cambió la longitud del espacio de estiramiento durante el estiramiento longitudinal. El espacio de estiramiento se abrió a una longitud de 150 mm. El ancho de la hoja longitudinalmente estirada se redujo un 12% por la relación de contracción durante el estiramiento longitudinal.

20 La hoja así producida tenía aproximadamente la misma densidad y el mismo valor de Gurley que la hoja de acuerdo con el ejemplo 1. Desde luego, la hoja mostró una seguridad de funcionamiento limitada debido a su tendencia a separarse. Durante la producción de la hoja, ocurrió frecuentemente una rasgadura en la fase de estiramiento transversal, con el resultado de que la hoja no resulta rentable de producir.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

25 Se produjo una hoja como se describió en el ejemplo 1. Comparado con el ejemplo 1, sólo se cambió la longitud del espacio de estiramiento durante el estiramiento longitudinal. El espacio de estiramiento se abrió a una longitud de 300 mm. El ancho de la hoja longitudinalmente estirada se redujo en un 22% por la relación de contracción durante el estiramiento longitudinal.

30 La hoja así producida tenía aproximadamente la misma densidad y valor de Gurley que la hoja de acuerdo con el ejemplo 1. Desde luego, la hoja mostró una seguridad de funcionamiento limitada debido a su tendencia a separarse. La rasgadura ocurrió con frecuencia en la fase de estiramiento transversal, durante la producción de la hoja.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

40 Se produjo una hoja como se describió en el ejemplo 1. Comparado con el ejemplo 1, sólo se cambió la velocidad de estiramiento durante el estiramiento transversal. La hoja longitudinalmente estirada se estiró a una velocidad incrementada de 50 %/seg a 135° C. Por lo demás, la composición de la hoja fue igual y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento.

Se obtuvo una hoja con baja porosidad de 50% y un valor de Gurley de 1250 s.

EJEMPLO COMPARATIVO 4

50 Se produjo una hoja como se describió en el ejemplo 1. Comparado con el ejemplo 1, sólo se cambió la velocidad de estiramiento durante el estiramiento transversal. La hoja longitudinalmente estirada se estiró a una velocidad incrementada de 100 %/seg a 135° C. Por lo demás, la composición de la hoja fue igual y se mantuvieron las otras condiciones del procedimiento.

Se obtuvo una hoja con baja porosidad de 40% y un valor de Gurley insuficiente de 2800 s.

55 Las propiedades de las hojas de los ejemplos 1-5 y los ejemplos comparativos 1-4 se resumen en el siguiente cuadro. Esto revela que sólo las hojas de los ejemplos 1-5, que se produjeron de acuerdo con el método de la invención, combinan las propiedades deseadas, como alta porosidad y un valor de Gurley muy bajo, mientras mantienen buena seguridad de funcionamiento durante el proceso de producción.

60

CUADRO

	Estiramiento longitudinal Espacio de estiramiento [mm]	Relación de contracción Estiramiento longitudinal [%]	Velocidad de estiramiento transversal [%/seg]	Seguridad de funcionamiento	Porosidad [%]	Gurley [s]
Ejemplo 1	10	5	7.5	Buena	66	205
Ejemplo 2	10	5	6	Buena	68	161
Ejemplo 3	10	5	4.5	Buena	69	130
Ejemplo 4	10	5	2.5	Buena	72	60
Ejemplo 5	10	5	1	Buena	73	40
Ejemplo. Comp. 1	150	12	7.5	Deficiente	65	203
Ejemplo. Comp. 2	300	22	7.5	Muy deficiente	66	190
Ejemplo Comp. 3	10	5	50	Moderada	50	1250
Ejemplo Comp. 4	10	5	100	Moderada*	40	2800

5

*la orientación más alta provoca rasgaduras más frecuentes durante el estiramiento transversal

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para producir una hoja de polipropileno porosa de una sola capa o capas múltiples en el que el polímero de propileno y agentes β -nucleantes se funden en un extrusor y se extruyen a través de una boquilla plana en un rodillo de extracción, en el que la película fundida se enfría y solidifica, formando β -cristalitos y esta hoja a continuación se estira en la dirección longitudinal y subsiguientemente se estira en la dirección transversal, **caracterizado porque** en el estiramiento transversal la hoja se estira a una velocidad de estiramiento lenta de menos de 40 %/seg.
- 10 2. Método para producir una hoja de polipropileno porosa de una sola capa o de capas múltiples, en el que en un primer proceso de estiramiento longitudinal polímero de propileno y agentes β -nucleantes se funden en un extrusor y se extruyen a través de una boquilla plana en un rodillo de extracción, en el que la película fundida se enfría y solidifica, formando β -cristalitos y esta hoja a continuación se estira longitudinalmente, se enfría y se enrolla, y en un segundo proceso de estiramiento transversal, esta hoja enrollada, longitudinalmente estirada se desenrolla, se calienta a una temperatura de estiramiento transversal y se estira en la dirección transversal, **caracterizado porque** la velocidad de avance del proceso de estiramiento longitudinal es mayor o menor que la velocidad de avance del proceso de estiramiento transversal.
- 15 3. Método de conformidad con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la velocidad de avance del proceso de estiramiento transversal se selecciona de manera que el estiramiento transversal se lleva a cabo a una velocidad de estiramiento de menos de 40 %/seg.
- 20 4. Método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la relación de contracción durante el estiramiento longitudinal es menor que 25%.
- 25 5. Método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el espacio de estiramiento tiene una longitud de menos de 100 mm en el estiramiento longitudinal.
- 30 6. Método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la hoja biaxialmente estirada tiene un valor de Gurley de < 250s después de la producción.
- 35 7. Método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el polímero de propileno es un homopolímero de propileno y/o un copolímero de bloque de propileno.
- 40 8. Método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el agente nucleante es una sal de calcio del ácido pimélico y/o del ácido subérico.
- 45 9. Método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la hoja contiene 50 a 85% en peso de homopolímero de propileno, 15 a 50% en peso de copolímero de bloque de propileno y 50 a 10.000 ppm de agente β -nucleante.
10. Método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la hoja tiene un espesor de 10 a 100 μ m.