

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 659**

51 Int. Cl.:

H01M 50/417 (2011.01)
H01M 50/457 (2011.01)
H01M 50/411 (2011.01)
H01M 50/449 (2011.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2016 PCT/US2016/061510**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2017 WO17083633**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2016 E 16865068 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2022 EP 3375026**

54 Título: **Membranas microcapa, separadores de baterías mejorados y procedimientos de fabricación y uso**

30 Prioridad:

11.11.2015 US 201562253932 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2022

73 Titular/es:

**CELGARD, LLC (100.0%)
13800 South Lakes Drive
Charlotte, NC 28273, US**

72 Inventor/es:

**XIAO, KANG, KAREN;
PENEGAR, ERIC, JOSEPH;
KONDO, TAKAHIKO;
NARK, ROBERT;
WHITE, ERIC, ROBERT;
ZHANG, XIAOMIN y
STOKES, KRISTOFFER, K.**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 927 659 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

Membranas microcapa, separadores de baterías mejorados y procedimientos de fabricación y uso

Campo de la invención

5 La invención se refiere a separadores de baterías novedosos o mejorados, tal como se establece en las reivindicaciones adjuntas. De acuerdo con al menos determinadas realizaciones, la divulgación se refiere a membranas porosas novedosas o mejoradas o a membranas separadoras y a separadores de baterías que incluyen dichas membranas. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, la divulgación se refiere a membranas microporosas o membranas separadoras novedosas o mejoradas, membranas de microcapa, membranas multicapa que incluyen una o más membranas microcapa y separadores de baterías que incluyen dichas membranas. De
10 acuerdo con al menos ciertas realizaciones seleccionadas, la divulgación se refiere a membranas microporosas o membranas separadoras novedosas, optimizadas o mejoradas que tienen una o más capas exteriores y/o capas interiores novedosas o mejoradas, membranas microcapa, membranas microporosas multicapa o membranas separadoras que tienen capas exteriores y capas interiores, algunas de las cuales se crean por coextrusión y todas las capas se laminan juntas para formar las membranas o membranas separadoras novedosas, optimizadas o mejoradas. En algunas realizaciones, ciertas capas comprenden un homopolímero, un copolímero y/o una mezcla de polímeros. De acuerdo con al menos algunas realizaciones seleccionadas, la presente divulgación se refiere a membranas porosas o microporosas multicapa y/o microcapa novedosas o mejoradas, membranas separadoras, separadores y baterías. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones seleccionadas, la presente divulgación se refiere a una membrana separadora novedosa o mejorada que es multicapa, en la que una o más capas de la
20 estructura multicapa pueden producirse en un troquel de coextrusión multicapa o microcapa con múltiples extrusores. Las membranas mejoradas, las membranas separadoras o los separadores pueden demostrar preferentemente un mejor apagado, una mejor resistencia, una mejor resistencia a la ruptura dieléctrica y/o una menor tendencia a la división.

Antecedentes de la invención

25 Los procedimientos para reducir la división en las membranas microporosas separadoras de baterías, así como las membranas microporosas particulares resistentes a la división o al desgarro, se discuten en la Patente de EE.UU. nº 6.602.593. Dicha patente describe, entre otras cosas, un procedimiento que incluye la extrusión de un precursor de película mediante un procedimiento de película soplada y la utilización de una relación de soplado (BUR) de al menos aproximadamente 1,5 durante la extrusión de la película soplada.

30 La patente estadounidense nº 8.795.565 describe, entre otras cosas, una técnica de estiramiento biaxial que implica tanto el estiramiento MD como el TD de una membrana precursora procesada en seco con un paso de proceso de relajación MD controlado. Las membranas estiradas biaxialmente, como las membranas mostradas en las Figuras 1-3 de la patente 8.795.565, pueden presentar algunas divisiones o desgarros reducidos. Cuando una membrana microporosa estirada biaxialmente se somete a un ensayo de resistencia utilizando un procedimiento de ensayo de resistencia a la perforación, el lugar de perforación de la muestra de ensayo puede ser un orificio redondo en lugar de una hendidura alargada.

La patente estadounidense nº 8.486.556 divulga, entre otras cosas, una membrana separadora de batería multicapa con mayor resistencia. Se utilizó una resina de polipropileno de alto peso molecular con un determinado índice de fluidez para producir los separadores multicapa descritos en la patente 8.486.556.

40 También se describen membranas separadoras de baterías microporosas procesadas en húmedo que también suelen estar estiradas uniaxial o biaxialmente y que pueden tener propiedades equilibradas de resistencia MD y TD. Ejemplos de membranas microporosas producidas mediante un proceso en húmedo pueden ser divulgados en las Patentes de EE.UU. nº 6.666.969; 5.051.183; 6.096.213 y 6.153.133. Documentos de patente JP2008255306, JP2007141497, US2013/0344375, US2014/0079980, US2008/0057389, US2006/0141351, 45 US2011/0206373 y EP2111911 se refieren todos a la producción de membranas, pero no están dirigidos a un proceso en seco.

Diversos procedimientos conocidos para fabricar membranas microporosas multicapa, por ejemplo para su uso como membranas separadoras de baterías, incluyen la laminación o adhesión de más de un precursor monocapa o la coextrusión de más de una capa de membrana al mismo tiempo utilizando un troquel de coextrusión. Los procedimientos mencionados anteriormente pueden no optimizar completamente un equilibrio de propiedades de resistencia y/o rendimiento para su uso en aplicaciones tales como ciertas baterías primarias y/o secundarias, como las baterías recargables de iones de litio.

55 Por lo tanto, existe la necesidad de una membrana microporosa multicapa coextruida o laminada novedosa o mejorada, una película base o un separador de batería, que tengan varias mejoras, como una mayor resistencia a la tracción y una mayor resistencia a la ruptura dieléctrica.

Sumario de la invención

De acuerdo con al menos algunas realizaciones seleccionadas, la presente divulgación puede abordar las necesidades o problemas anteriores, puede abordar la necesidad de una membrana coextruida o laminada, multicapa, porosa, macroporosa, mesoporosa, microporosa o nanoporosa novedosa o mejorada, película base o separador de batería, que tengan diversas mejoras, tales como una resistencia a la tracción mejorada y una resistencia a la ruptura dieléctrica mejorada, y/o pueda proporcionar membranas microporosas multicapa y/o multi-microcapa (o multi-nanocapa) coextruida y/o laminada novedosas o mejoradas, películas base o separadores de batería, preferiblemente con diversas mejoras, como la mejora de apagado, la resistencia mecánica, la porosidad, la permeabilidad, la división (división reducida), la resistencia a la tracción, la resistencia a la oxidación, la adhesión, la humectabilidad y/o la resistencia a la ruptura dieléctrica, y/o capas de membrana, membranas o membranas separadoras novedosas o mejoradas y separadores de baterías que incluyan dichas membranas. De acuerdo con al menos determinadas realizaciones, la divulgación se refiere a membranas porosas o a membranas separadoras novedosas o mejoradas, y a separadores de baterías que incluyen dichas membranas. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, la divulgación se refiere a membranas microporosas o membranas separadoras, membranas microcapa, membranas multicapa novedosas o mejoradas que incluyen una o más membranas microcapa y separadores de baterías que incluyen dichas membranas. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones seleccionadas, la divulgación se refiere a membranas microporosas o membranas separadoras novedosas, optimizadas o mejoradas que tienen una o más capas exteriores y/o capas interiores novedosas o mejoradas, membranas microcapa, membranas microporosas multicapa o membranas separadoras que tienen capas exteriores y capas interiores, algunas de las cuales se crean por coextrusión y todas las capas se laminan juntas para formar las membranas o membranas separadoras novedosas, optimizadas o mejoradas. En algunas realizaciones, ciertas capas comprenden un homopolímero, un copolímero y/o una mezcla de polímeros. De acuerdo con al menos algunas realizaciones seleccionadas, la presente divulgación se refiere a membranas porosas o microporosas multicapa y/o microcapa novedosas o mejoradas, membranas separadoras, separadores, composites, dispositivos electroquímicos, baterías, separadores, composites, dispositivos y/o baterías. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones seleccionadas, la presente divulgación se refiere a una membrana separadora novedosa o mejorada que es multicapa, en la que una o más capas de la estructura multicapa se producen en un troquel de coextrusión multicapa o microcapa con uno o más extrusores que alimentan el troquel (típicamente un extrusor por capa o microcapa). Las membranas, las membranas separadoras mejoradas, y/o los separadores pueden preferentemente demostrar un mejor apagado, una mejor resistencia, una mejor resistencia a la ruptura dieléctrica, y/o una menor tendencia a dividirse.

De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, la presente divulgación puede abordar las necesidades o problemas anteriores y/o puede proporcionar membranas o sustratos porosos novedosos o mejorados, membranas separadoras, separadores, composites, dispositivos electroquímicos y baterías. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, el separador de batería instantáneo puede comprender una o más membranas multicapa coextruidas de polímeros o copolímeros similares y/o distintos laminados o adheridos a otra membrana. Por ejemplo, y sin ánimo de ser limitativo, en ciertas realizaciones, un separador de batería puede comprender al menos dos membranas multicapa coextruidas de polímeros o copolímeros similares y/o distintos que se laminan o adhieren entre sí o a otra membrana polimérica (membrana monocapa o multicapa de polímeros o copolímeros similares y/o distintos). Por ejemplo, un separador de batería en una realización puede comprender, pero no se limita a, una membrana tricapa coextruida de polietileno/polietileno/polietileno (PE/PE/PE) laminada a una monocapa de polipropileno (PP) y, en algunas realizaciones, laminada además a otra membrana tricapa coextruida de PE/PE/PE para formar las siguientes construcciones, [PE/PE/PE]/PP/[PE/PE/PE] o [PE/PE/PE]/PP o PP/[PE/PE/PE]/PP o [PE/PE/PE]/PP/PP o [PE/PE/PE]/[PE/PE/PE]/PP u otras construcciones multicapa, en las que cada una de las capas poliméricas coextruidas individuales tiene preferentemente un espesor micrométrico o nanométrico (microcapas o nanocapas). En otras realizaciones, una membrana tricapa coextruida de PE/PE/PE puede laminarse con una membrana tricapa coextruida de PP/PP/PP y, en algunas realizaciones, laminarse además con otra membrana tricapa coextruida de PE/PE/PE o PP/PP/PP para formar las siguientes construcciones, [PE/PE/PE]/[PP/PP/PP]/[PE/PE/PE] o [PP/PP/PP]/[PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PE/PE/PE]/[PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] u otras construcciones multicapa, en las que cada una de las capas poliméricas coextruidas individuales tiene preferentemente un espesor micrométrico o nanométrico (microcapas o nanocapas). En otras realizaciones, una membrana tricapa coextruida de PP/PE/PP o PP/PP/PP o PE/PE/PE o PE/PP/PE o PE/PP/PP puede laminarse a una membrana tricapa coextruida de PP/PP/PP o PE/PE/PE o PP/PE/PP o PE/PP/PE o PP/PP/PE o PE/PE/PP, y en algunas realizaciones, laminada además con otra membrana tricapa coextruida de PP/PP/PP o PE/PE/PE o PP/PE/PP o PP/PP/PE o PE/PE/PP para formar las siguientes construcciones, [PP/PE/PP]/[PP/PP/PP]/[PE/PE/PE] o [PP/PE/PP]/[PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PP/PE/PP]/[PP/PE/PP] o [PE/PE/PE]/[PE/PE/PE]/[PE/PE/PE] o [PE/PE/PE]/[PE/PE/PE] o [PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PP/PP/PP] o [PE/PE/PE]/[PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PE/PE/PE] o [PE/PE/PP]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PE] o [PE/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PP/PP/PE] o [PE/PE/PP]/[PP/PE/PE] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PP/PE/PE] u otras combinaciones o construcciones multicapa, donde cada una de las capas poliméricas coextruidas individuales tiene preferentemente un espesor micrométrico o nanométrico (microcapas o nanocapas). En otras realizaciones, una PP/PE/PP o PP/PP/PP o PE/PE/PE o PE/PP/PE o PE/PP/PP o PE/PE/PP o PP+PE/PP/PP o PP+PE/PP/PP+PE o PP+PE/PP+PE o PP+PE/PE/PE o PP+PE/PP/PE o PP+PE/PP/PE o PP+PE/PE/PP u otras membranas tricapa coextruidas de PP, PE o PP+PE pueden laminarse a una

membrana coextruida de PP/PE/PP o PP/PP/PP o PE/PE/PE o PE/PP/PP o PE/PE/PP o PP+PE/PP/PP o PP+PE/PP/PP+PE o PP+PE/PP+PE o PP+PE/PE/PE o PP+PE/PE o PP+PE/PP/PE o PP+PE/PE/PP u otras membranas tricapa de PP PE, o PP+PE, y en algunas realizaciones, laminadas además a otra PP/PE/PP o PP/PP/PP o PE/PE/PE o PE/PP/PE o PE/PP/PP o PE/PE/PP o PP+PE/PP/PP+PE o PP+PE/PP+PE o PP+PE/PP+PE o PP+PE/PE/PE o PP+PE/PP/PE o PP+PE/PE/PP o PP+PE/PE/PP u otras membranas tricapa coextruidas de PP, PE, o PP+PE para formar las siguientes construcciones, [PP/PE/PP]/[PP/PP/PP] o [PP/PE/PP]/[PE/PE/PE] o [PP/PP/PP]/[PE/PE/PE] o [PP/PE/PP]/[PP/PE/PP] o [PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PP/PP/PP] o [PE/PE/PE]/[PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PE/PE/PE] o [PP/PE/PE]/[PE/PE/PE] o [PP/PP/PE]/[PE/PE/PE] o [PE/PP/PP]/[PP/PP/PE] o [PP+PE/PP/PP]/[PP/PP/PP+PE] o [PP/PE/PP]/[PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PP/PE/PP]/[PP/PE/PP]/[PP/PE/PP] o [PE/PE/PE]/[PE/PE/PE] o [PE/PE/PE]/[PE/PE/PE] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PP/PP/PP] o [PE/PE/PE]/[PE/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PE/PE/PE] o [PP/PE/PE]/[PE/PE/PE]/[PE/PE/PP] [PP/PP/PE]/[PE/PE/PP] [PP/PP/PP] o [PE/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PP/PP/PE] o [PP+PE/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PP/PP/PP+PE] o [PP/PE/PP]/[PP/PE/PE] o [PE/PP/PP]/[PE/PP/PP] o [PE/PE/PP]/[PP/PE/PE] o [PP+PE/PP/PP]/[PP/PP/PP+PE] o [PP+PE/PP/PP+PE]/[PP+PE/PP+PE] o [PP+PE/PE/PE]/[PP+PE/PP/PE] o [PP+PE/PE/PE]/[PP+PE/PP/PE]/[PP+PE/PE/PP] u otras combinaciones o subcombinaciones de PP PE, o PP+PE (mezclas o copolímeros), microcapas, nanocapas, o combinaciones de las mismas, u otras construcciones multicapa, donde cada una de las capas poliméricas coextruidas individuales tiene preferentemente un espesor micrométrico o nanométrico (microcapas o nanocapas).

Aunque ciertas realizaciones de membranas poliméricas multicapa (bicapa, tricapa, cuatricapa, pentacapa,...) pueden ser preferidas (y que una o más capas, tratamientos, materiales o revestimientos (CT) y/o redes, mallas, esteras, tejidos o no tejidos (NW) pueden ser añadidos en uno o ambos lados, o dentro de la membrana multicapa (M), que puede incluir una o más capas o subcapas coextruidas (CX), como, por ejemplo, pero sin limitación, CT/M, NW/M, CT/M/CX, CT1/M/CT2, CT/CX1/CX2/NW, CT1/CX1/CX2/CX3/CT2, CT/CX1/CX2, NW/CX1/CX2, NW1/CX1/CX2, NW1/CX1/CX2/CX3/NW2, CT/NW/CX1/CX2, CX1/NW/CX2, CX1/CT/CX2, y o combinaciones o subcombinaciones de M, CX, CT, y/o NW), también se contempla que las membranas monocapa o multicapa (M) o las realizaciones compuestas por una o más microcapas o nanocapas de PP, PE, o PE+PP (preferiblemente más de una) (y que se puedan añadir uno o más revestimientos (CT) y/o no tejidos (NW) en uno o ambos lados de la membrana (M o CX), como, pero sin limitarse a, CT/M, NW/M, CT/M/CX, CT/CX/NW, CT1/CX/CT2, NX1/CX/NW2, CT/CX/NW/CT, NW1/CX/NW2/CT, CT1/NW/CX/CT2, y o combinaciones o subcombinaciones de M, CX, CT y/o NW) y puede incluir construcciones de membranas coextruidas PP o PE o PE+PP o PP/PE o PP/PP o PE/PE o PP+PE/PP o PP+PE/PP+PE o PP+PE/PE o PP/PE/PP o PP/PP/PP o PE/PE/PE o PE/PP/PE o PE/PP/PP o PE/PE/PP o PP+PE/PP/PP o PP+PE/PP/PP+PE o PP+PE/PP+PE o PP+PE/PP+PE o PP+PE/PE/PE o PP+PE/PP/PE o PP+PE/PP/PE o PP+PE/PP que pueden ser membranas laminadas a una o más membranas (extruidas o coextruidas) PP o PE o PE+PP o PP/PE o PP/PP o PE/PE o PP+PE/PP o PP+PE/PP+PE o PP+PE/PE o PP/PE/PP o PP/PP/PP o PE/PE/PE o PE/PP/PE o PE/PP/PP o PE/PE/PP o PP+PE/PP/PP o PP+PE/PP/PP+PE o PP+PE/PP+PE o PP+PE/PE/PE o PP+PE/PP/PE o PP+PE/PP/PE o PP+PE/PP, y en algunas realizaciones, laminadas además a otra membrana o membranas PP o PE o PE+PP o PP/PE o PP/PP o PE/PE o PP+PE/PP o PP+PE/PP+PE o PP+PE/PE o PP/PE/PP o PP/PP/PP o PE/PE/PE o PE/PP/PE o PE/PP/PP o PE/PE/PP o PP+PE/PP/PP o PP+PE/PP/PP+PE o PP+PE/PP+PE o PP+PE/PE/PE o PP+PE/PP/PE o PP+PE/PP/PE o PP+PE/PP, para formar las siguientes construcciones PP o PE o PE+PP o PP/PE o PP/PP o PE/PE o PP+PE/PP o PP+PE/PP+PE o PP+PE/PE o [PP/PE/PP]/[PP/PP/PP] o [PP/PE/PP]/[PE/PE/PE] o [PP/PP/PP]/[PE/PE/PE] o [PP/PE/PP]/[PP/PE/PP] o [PE/PE/PE]/[PE/PE/PE] o [PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP] o [PE/PE/PE]/[PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PE/PE/PE] o [PP/PE/PE]/[PE/PE/PE] o [PP/PP/PE]/[PE/PE/PE] o [PE/PP/PP]/[PP/PP/PE] o [PP+PE/PP/PP]/[PP/PP/PP+PE] o [PP/PE/PP]/[PP/PP/PP]/[PE/PE/PE] o [PP/PE/PP]/[PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PE/PE/PE] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PP/PP/PP] o [PE/PE/PE]/[PE/PE/PE]/[PP/PP/PP] o [PP/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PE/PE/PE] o [PP/PE/PE]/[PE/PE/PE]/[PE/PE/PP] [PP/PP/PE]/[PE/PP/PP] o [PE/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PP/PP/PE] o [PP+PE/PP/PP]/[PP/PP/PP]/[PP/PP/PP+PE] o [PP/PE/PP]/[PP/PE/PE] o [PE/PP/PE]/[PE/PP/PP] o [PE/PE/PP]/[PP/PE/PE] o [PP+PE/PP/PP]/[PP/PP/PP+PE] o [PP+PE/PP/PP+PE]/[PP+PE/PP+PE] o [PP+PE/PE/PE]/[PP+PE/PP/PE] o [PP+PE/PE/PE]/[PP+PE/PP/PE]/[PP+PE/PE/PP] u otras combinaciones o subcombinaciones de PP PE, o PP+PE (combinaciones, mezclas o copolímeros) capas, microcapas, nanocapas, o combinaciones de las mismas, u otras construcciones multicapa, donde cada una de las capas poliméricas coextruidas individuales tiene preferentemente un espesor micrométrico o nanométrico (microcapas o nanocapas).

Aunque puede preferirse que cada una de las capas o microcapas o nanocapas sea de poliolefina (PO) como PP o PE o mezclas de PE+PP, combinaciones, mezclas, copolímeros, o similares, se contempla que puedan añadirse o utilizarse otros polímeros (PY), aditivos, agentes, materiales, cargas y/o partículas (M), y/o similares y que puedan formar capas microcapas, nanocapas o membranas como PP+PY, PE+PY, PP+M, PE+M, PP+PE+PY, PE+PP+M, PP+PY+M, PE+PY+M, PP+PE+PY+M, o combinaciones, mezclas, copolímeros y/o similares, y que dichas capas o membranas pueden utilizarse en combinación con una o más capas o membranas de PP o PE o PE+PP.

Además, los polímeros, homopolímeros, copolímeros, pesos moleculares, mezclas, copolímeros o capas, microcapas, nanocapas o membranas idénticas, similares, distintas o diferentes de PP o PE o PE+PP pueden utilizarse en muchas combinaciones y subcombinaciones diferentes para formar capas, subcapas, membranas o submembranas. Por ejemplo, en cada capa o membrana o en cada capa individual, microcapa, nanocapa o membrana se pueden utilizar polímeros, homopolímeros, copolímeros, multipolímeros, mezclas y/o similares de peso molecular idéntico, similar, distinto o diferente. Como tal, las construcciones pueden incluir varias combinaciones y subcombinaciones de PP, PE, PP+PE, PP1, PP2, PP3, PE1, PE2, PE3, PP1+PP2, PE1+PE2, PP1+PP2+PP3, PE1+PE2+PE3, PP1+PP2+PE, PP+PE1+PE2, PP1/PP2, PP1/PP2/PP1, PE1/PE2, PE1/PE2/PP1, PE1/PE2/PE3, PP1+PE/PP2, u otras combinaciones o construcciones. Por ejemplo, las propiedades de la membrana o del separador pueden mejorarse, modificarse u optimizarse, por ejemplo, ajustando la capa exterior o la superficie de la membrana mediante el uso de un polímero particular, una mezcla, un polímero de peso molecular y/o similar sólo en la capa exterior o la superficie de la membrana. Como ejemplo no limitativo, una superficie o capa exterior de PE o PP+PE puede tener una mejor eliminación de los pines (menor COF), una superficie o capa de polímero de mayor peso molecular (MW) (PP o PE) puede tener una mejor resistencia a la perforación, una superficie o capa de PP o PP+PE puede tener una mejor resistencia a la oxidación, se pueden utilizar materias primas caras (polímeros caros) en capas limitadas para reducir el coste, y/o similares. Además, aunque puede preferirse que cada una de las capas o microcapas o nanocapas sea de poliolefina (PO) como combinaciones, mezclas, copolímeros o similares de PP o PE o PE+PP, se contempla que otros polímeros (PY), aditivos, agentes, materiales, cargas y/o partículas (M) y/o similares pueden añadirse o utilizarse y pueden formar capas, microcapas, nanocapas o membranas, como diferentes capas externas o superficiales que pueden utilizarse en combinación con una o más capas o membranas de PP o PE o PE+PP, y que pueden añadirse revestimientos (CT) o no tejidos (NW).

La producción de membranas monocapa o multicapa porosas, microporosas o nanoporosas de acuerdo con diversas realizaciones de la presente invención, puede permitir la mejora de características tales como la mejora de apagado, resistencia mecánica, porosidad, permeabilidad, resistencia a la oxidación, eliminación de pines, humectabilidad, y/o división (división reducida), y similares.

En una realización, una membrana multicapa puede ser extruida en forma de homopolímero de PE/homopolímero de PE, o de homopolímero de PP/homopolímero de PP, o una o más capas de dicha membrana multicapa pueden incluir una mezcla de dos polímeros, como una mezcla de PE/homopolímero de PE, etc.

Los precursores de la membrana microcapa pueden unirse mediante laminación o adhesión. Los separadores de batería posiblemente preferidos descritos en el presente documento pueden presentar un espesor total inferior a unos 30 μm , inferior a unos 25 μm , inferior a unos 20 μm , inferior a unos 16 μm , inferior a unos 15 μm , inferior a unos 14 μm , o inferior a unos 10 μm , inferior a unos 9 μm , inferior a unos 8 μm o menos de aproximadamente 6 μm (dependiendo del número de capas) y puede mostrar sorprendentemente un mayor rendimiento de resistencia, según se define por la reducción de la división o la reducción de la propensión a la división, en comparación con los separadores de batería conocidos del mismo (o mayor) espesor, especialmente en comparación con los separadores de batería de proceso seco conocidos del mismo (o mayor) espesor. La mejora en la división o la divisibilidad puede cuantificarse mediante un procedimiento de prueba divulgado en el presente documento como índice de divisibilidad compuesto (CSI) y los separadores novedosos o mejorados descritos en el presente documento pueden tener una mejora en el CSI, y también pueden exhibir un Gurley mejorado, así como otras mejoras, como una mayor resistencia a la perforación, etc.

En al menos una realización, la membrana puede estar construida de muchas microcapas o nanocapas, en las que el producto final puede contener 50 o más capas de microcapas o nanocapas individuales. En al menos ciertas realizaciones, la tecnología de microcapas o nanocapas puede crearse en un bloque de alimentación de preencapsulación antes de entrar en un troquel de película fundida o de película soplada.

En al menos algunas realizaciones seleccionadas, la membrana de microcapas o nanocapas puede contener 3 o más capas de microcapas o nanocapas coextruidas individuales y puede tener una resistencia mejorada, un ciclo mejorado, una mayor tortuosidad y una resistencia a la compresión y/o recuperación favorables.

En al menos algunas realizaciones seleccionadas, la membrana de microcapas o nanocapas puede contener 9 o más capas de microcapas o nanocapas coextruidas individuales y puede tener una resistencia mejorada, un ciclo mejorado, una mayor tortuosidad, y/o una resistencia a la compresión y/o una recuperación favorables.

En al menos algunas realizaciones seleccionadas, la membrana de microcapas o nanocapas puede contener 5 o más capas de microcapas o nanocapas coextruidas individuales y puede tener una resistencia mejorada, un ciclo mejorado, una mayor tortuosidad, y/o una resistencia a la compresión y/o una recuperación favorables.

En al menos ciertas realizaciones seleccionadas, la membrana de microcapas puede contener 3 o más capas de microcapas individuales coextruidas y puede tener una resistencia mejorada, un ciclo mejorado, una mayor tortuosidad, y/o una resistencia a la compresión y/o recuperación favorables.

En al menos ciertas realizaciones particulares seleccionadas, la membrana multicapa puede contener 2 o más capas de microcapas individuales coextruidas que se laminan juntas y pueden tener una resistencia mejorada, un ciclo mejorado, una mayor tortuosidad, y/o una resistencia a la compresión y/o recuperación favorables.

5 En al menos ciertas realizaciones particulares seleccionadas, la membrana multicapa puede contener 3 o más capas de microcapas individuales coextruidas que están laminadas juntas y pueden tener una resistencia mejorada, un ciclo mejorado, una mayor tortuosidad, y/o una resistencia a la compresión y/o recuperación favorables.

Breve descripción de las figuras

10 La figura 1 es una micrografía electrónica de barrido (SEM) de un ejemplo de membrana microporosa laminada de 3 capas o de triple capa (con 9 microcapas coextruidas por cada capa de la trilamina, y con 3 microcapas por cada subcapa de PP o PE de cada capa de la trilamina) a un aumento de 2.500x (al menos las capas exteriores de PP de cada capa son microporosas).

La figura 2 es una micrografía electrónica de barrido (SEM) parcial de una parte de la subcapa superficial de polipropileno (3 microcapas de PP) del componente o submembrana tricapa superficial de la membrana laminada compuesta de la figura 1 con un aumento de 15.000x.

15 La figura 3 es una micrografía electrónica de barrido (SEM) parcial de la subcapa de polietileno (3 microcapas de PE) de una de las 9 microcapas de la membrana de 3 capas de la figura 1 con un aumento de 15.000x.

La figura 4 es un gráfico que demuestra la mejora del comportamiento cíclico de las construcciones inventivas ejemplares en comparación con el EH1211.

20 La figura 5 es un gráfico que muestra los resultados de la elasticidad a la compresión de ciertas construcciones en comparación con el EH1211.

La figura 6 es un gráfico que muestra los resultados de la prueba de penetración Mix P de ciertas construcciones en comparación con la EH1211.

La figura 7 es un diagrama esquemático de cómo se pueden crear microcapas en el bloque de alimentación mediante la multiplicación de capas.

25 La figura 8 es un diagrama esquemático de cómo se pueden crear microcapas mediante la división de capas.

La figura 9 es una micrografía electrónica de barrido (SEM) de un ejemplo de membrana microporosa de 3 capas o tricapa (9 microcapas en total, con 3 subcapas triples laminadas juntas) de PP/PE/PP con un aumento de 5.000x (al menos las subcapas exteriores de PP son microporosas).

30 La figura 10 es una micrografía electrónica de barrido (SEM) de una superficie de la subcapa superficial de polipropileno (microlamina superficial de PP) de la membrana de 9 microcapas y 3 capas de la figura 9 con un aumento de 3.000x. Esta membrana de 9 microcapas podría utilizarse como una capa de una membrana de 3 capas como la que se muestra en la figura 1.

35 La figura 11 es una micrografía electrónica de barrido (SEM) de una porción de la superficie de la subcapa superficial de polipropileno (microcapa superficial de PP) de la membrana de 9 microcapas y 3 capas de la figura 9 con un aumento de 10.000x.

La figura 12 es una micrografía electrónica de barrido (SEM) de una parte de la superficie de la subcapa superficial de polipropileno (microcapa superficial de PP) de la membrana de 9 microcapas y 3 capas de la figura 9 con un aumento de 30.000x.

Descripción detallada de la invención

40 De acuerdo con al menos determinadas realizaciones, aspectos u objetos, la presente solicitud puede abordar las necesidades o problemas mencionados, y/o puede proporcionar capas de membrana novedosas o mejoradas, membranas o sustratos porosos, membranas separadoras, separadores, composites, dispositivos electroquímicos y baterías. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, el separador de batería instantáneo comprende una o más membranas de micro-capas coextruidas laminadas o adheridas a otra membrana polimérica. Por ejemplo, en
45 algunos casos, el separador de la batería puede comprender, pero no se limita a, una membrana de microcapa coextruida de polietileno/polietileno/polietileno (PE/PE/PE) laminada a una micro o nanomembrana de monocapa de polipropileno (PP) y, en algunas realizaciones, laminada además a otra membrana de microcapa coextruida de PE/PE, para formar la siguiente construcción:

50 [PE/PE/PE]/PP/[PE/PE/PE]. Una submembrana está compuesta por al menos tres microcapas o nanocapas porosas de polímero de proceso seco. Una microcapa se define aquí como una capa o capa individual, por ejemplo, de polímero o mezcla de copolímeros, que tiene un espesor inferior a 2 µm. Una nanocapa se define aquí como una capa o capa individual, por ejemplo, de polímero o mezcla de copolímeros, que tiene un espesor inferior a

ES 2 927 659 T3

aproximadamente 1 μm , más preferentemente inferior a aproximadamente 0,5 μm , aún más preferentemente inferior a aproximadamente 0,3 μm , y posiblemente más preferentemente inferior a aproximadamente 0,2 μm .

Se ha desarrollado un novedoso separador de batería microporoso para su uso en una batería recargable de iones de litio. La membrana separadora, el separador, la película base o la membrana pueden, en algunas realizaciones, comprender una membrana de microcapa coextruida de polietileno/polietileno/polietileno (PE/PE/PE) (microcapa de PE) laminada a otra membrana, como una membrana monocapa de polipropileno (PP), y en algunos casos, laminada además a otra membrana de microcapa coextruida de PE/PE para formar la siguiente construcción: [PE/PE/PE]/PP/[PE/PE/PE]. El espesor del separador, de la membrana o de la película base puede oscilar entre 5 μm y 30 μm . La figura 1 muestra la construcción coextruida de 9 microcapas de cada una de las 3 capas de la membrana (las 3 capas se laminan juntas para formar la membrana). En cada una de las subcapas de polímero de las 9 microcapas, hay tres microcapas que crean la subcapa de PP o PE. Las figuras 2 y 3 muestran vistas ampliadas de las tres microcapas destacando la continuidad entre cada una de las microcapas de cada capa. La figura 3 muestra la continuidad entre las microcapas de polipropileno y de polietileno. Las microcapas de al menos cada capa coextruida de 9 microcapas en las Figuras 1 a 3 tienen interfaces de microcapas adyacentes no definidas, esta interconexión sin fisuras entre las microcapas puede contribuir a mejorar el ciclado, aumentar la superficie y aumentar la tortuosidad.

Ejemplos:

En los Ejemplos, se hicieron varias membranas con la construcción de [PE/PE/PE]/PP/[PE/PE/PE]. Sus características se muestran en la Tabla 1, a continuación:

Las distintas membranas Ex 1, Ex 2 y Ex 3 realizadas como Ejemplos demuestran (como se muestra en la Tabla 1) una mejor resistencia a la perforación y una mejora de la ruptura dieléctrica (DB) respecto al control CE 1.

Tabla 1

| De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, la presente divulgación está dirigida a una membrana separadora o separador de batería multicapa cuya superficie exterior comprende múltiples capas que en algunos casos han sido coextruidas, por ejemplo, una membrana multicapa coextruida de homopolímero de polietileno (PE), que está adherida o laminada a una monocapa de polipropileno y a una multicapa adicional coextruida | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Número de ejemplo | CE 1 | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 |
| Espesor (micras) | 14 | 14 | 14,4 | 14,5 |
| JIS Gurley (segundos) | 220 | 291 | 306 | 309 |
| Resistencia a la perforación promedio (g) | 265 | 323 | 294 | 291 |
| Tensión de tracción MD (kgf/cm²) | 2500 | 2867 | 2668 | 2802 |
| Tensión de tracción TD (kgf/cm²) | 125 | 118 | 132 | 128 |
| Promedio de alargamiento de la TD (%) | 980 | 978 | 751 | 854 |
| Contracción a 105°C (%) | 1,7 | 2,5 | 4,4 | 4,2 |
| Porosidad calculada | 40% | 42% | 40% | 37% |
| Capa exterior/Capa intermedia Tamaño de los poros | 0,054/0,028 | 0,045/0,028 | 0,041/0,027 | 0,042/0,027 |
| MixP (en relación con el control) | -46% | -52% | -47% | -48% |
| Promedio de ruptura dieléctrica (voltios) | 1510 | 1720 | 1835 | 1649 |
| membrana multicapa que comprende un homopolímero de polietileno. | | | | |

Además, el rendimiento puede, adicionalmente, mejorarse, optimizarse, seleccionarse, controlarse o similares.

De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, la presente divulgación se refiere a una membrana separadora o separador de batería multicapa cuya superficie exterior comprende múltiples capas que en algunos casos han sido coextruidas, por ejemplo, una membrana multicapa coextruida de homopolímero de polietileno (PE), que está adherida o laminada a una monocapa de polipropileno y una membrana multicapa adicional coextruida que comprende homopolímero de polietileno.

De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, la presente divulgación se refiere a una membrana separadora o separador de batería multicapa cuya superficie exterior comprende múltiples capas y una o más de las cuales incluye una mezcla de polietileno (PE) y/o un copolímero de PE, que se adhiere o lamina a una monocapa de polipropileno y a una membrana multicapa coextruida adicional, una o más de las cuales incluye una mezcla de polietileno y/o un copolímero de PE.

De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, la presente divulgación se refiere a una membrana separadora o separador de batería multicapa cuya superficie exterior comprende múltiples capas y una o más capas de las cuales incluye un homopolímero de polietileno (PE) mientras que una o más capas de las cuales incluye una mezcla de polietileno y/o un copolímero de PE, que está adherida o laminada a una monocapa de polipropileno y a una membrana adicional coextruida de múltiples capas, una o más capas de las cuales incluye un homopolímero de polietileno (PE) mientras que una o más capas de las cuales incluye una mezcla de polietileno y/o una mezcla de copolímeros. También se incluyen en esta divulgación otras posibilidades para tales construcciones en las que al menos una membrana multicapa coextruida se lamina con al menos otra membrana para formar una construcción multicapa que combina aspectos de las membranas coextruidas con aspectos de las membranas laminadas.

Las membranas de poliolefina multicapa están diseñadas para proporcionar una superficie exterior que tenga una baja fuerza de extracción de los pines, una humectación más rápida, una buena adhesión del revestimiento, un apagado ajustable y similares. Cada capa de polímero se lamina o coextruye y la membrana resultante presenta mejoras significativas en muchas características. La divulgación aquí descrita utiliza tanto la coextrusión como la laminación de una o más membranas multicapa para mejorar las características de la superficie. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, la presente divulgación puede proporcionar una superficie exterior con una función de apagado mejorada, una resistencia longitudinal mejorada y un aumento de la ruptura dieléctrica.

Los polímeros o copolímeros que pueden utilizarse en el separador de batería instantáneo son aquellos que son extrudibles. Estos polímeros se denominan normalmente polímeros termoplásticos. Los polímeros termoplásticos, las mezclas o los copolímeros ejemplares pueden incluir, pero no están limitados a: poliolefinas, poliacetales (o polioximetilenos), poliamidas, poliésteres, polisulfuros, alcoholes de polivinilo, ésteres de polivinilo y polivinilidenos (y pueden incluir PVDF, PVDF:HFP, PTFE, PEO, PVA, PAN o similares). Las poliolefinas incluyen, pero no se limitan a: polietileno (incluyendo, por ejemplo, LDPE, LLDPE, HDPE, UHDPE, UHMWPE, etc.), polipropileno, polibutileno, polimetilpenteno, copolímeros de los mismos y mezclas. Las poliamidas (nylon) incluyen, pero no se limitan a: poliamida 6, poliamida 66, Nylon 10, 10, poliftalamida (PPA), copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos. Los poliésteres incluyen, pero no se limitan a: tereftalato de poliéster, tereftalato de polibutilo, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos. Los polisulfuros incluyen, entre otros, el polisulfuro de fenilo, sus copolímeros y sus mezclas. Los alcoholes polivinílicos incluyen, pero no se limitan a: el alcohol etílico-vinílico, sus copolímeros y sus mezclas. Los ésteres de polivinilo incluyen, entre otros, el acetato de polivinilo, el acetato de vinilo de etileno, sus copolímeros y sus mezclas. Los polivinilidenos incluyen, pero no se limitan a: polivinilidenos fluorados (por ejemplo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilideno), copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos. Se pueden añadir diversos materiales a los polímeros. Estos materiales se añaden para modificar o mejorar el rendimiento o las propiedades de una capa individual o del separador en general. Estos materiales incluyen, entre otros, los siguientes: Pueden añadirse materiales para reducir la temperatura de fusión del polímero. Normalmente, el separador multicapa incluye una capa diseñada para cerrar sus poros a una temperatura predeterminada para bloquear el flujo de iones entre los electrodos de la batería. Esta función se conoce comúnmente como apagado.

La figura 4 muestra el rendimiento cíclico de las membranas de microcapa en comparación con la EH1211. En cada muestra, la construcción de la microcapa mostró un rendimiento de funcionamiento cíclico mantenido o mejorado.

En algunas realizaciones seleccionadas, las microcapas o nanocapas pueden incluir varios aditivos en una o más capas, por ejemplo, para reducir la fuerza de extracción de los pines sin afectar a la adhesión entre el PP y el PE en, por ejemplo, aplicaciones de microcapas. En algunos casos, los aditivos pueden aplicarse a las microcapas exteriores. Las microcapas exteriores pueden comprender o consistir en PP con aditivos de siloxano/homopolímero PP/homopolímero PP. Los aditivos pueden incluir todo lo que pueda afectar a las características de la superficie de la película, algunos ejemplos incluyen: PE, estearato de calcio, estearato de litio y/o siloxano.

De acuerdo con al menos determinadas realizaciones, aspectos u objetos, la presente divulgación puede dirigirse a: un separador de batería o membrana separadora que comprende una o más membranas multicapa coextruidas laminadas o adheridas a otra membrana polimérica y/o a otra membrana multicapa coextruida, y/o a dichos separadores que pueden proporcionar una resistencia mejorada, por ejemplo, una resistencia a la perforación

mejorada, particularmente a un cierto espesor, y/o pueden presentar un apagado mejorado y/o una propensión reducida a dividirse.

De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, aspectos u objetos, la presente divulgación puede estar dirigida a: un separador de batería o una membrana separadora que comprende una o más membranas multicapa y/o nanocapas coextruidas, y/o dichos separadores que pueden proporcionar una resistencia mejorada, por ejemplo, una resistencia a la perforación mejorada, particularmente a un cierto espesor, y/o pueden exhibir un apagado mejorado y/o una propensión reducida a dividirse.

De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, aspectos u objetos, la divulgación puede dirigirse a: un separador de batería o una membrana separadora que comprende una o más membranas multicapa y/o nanocapas coextruidas, laminadas o adheridas a otra membrana polimérica y/o a otra membrana multicapa coextruida, y/o dichos separadores que pueden proporcionar una resistencia mejorada, por ejemplo, una resistencia mejorada a la perforación, en particular a un cierto espesor, y/o pueden exhibir un apagado mejorado y/o una propensión reducida a dividirse.

La tabla 2 muestra una comparación de la membrana de 9 microcapas, 12 μm , con una membrana tricapa de estructura más convencional de 12 μm (EH1211). En comparación con la tricapa convencional, la membrana inventiva de microcapas de 12 μm mostró una mayor resistencia mecánica y una reducción significativa de la contracción. La figura 6 muestra los resultados de la prueba de penetración de la mezcla P o de la membrana microporosa de 9 microcapas de 12 μm . La membrana de microcapa inventiva mostró la mayor resistencia a la penetración con una fuerza de 650N.

Tabla 2

| Producto | EH1211 | construcción de 9 micro-capas |
|---|--------|-------------------------------|
| Espesor (um) | 12 | 12 |
| JIS Gurley | 225 | 234 |
| Resistencia a la perforación Promedio | 277 | 318 |
| Tensión de tracción MD (kgf/cm ²) | 2231 | 2393 |
| Tensión de tracción TD (kgf/cm ²) | 138 | 139 |
| Alargamiento MD (%) | 48 | 51 |
| Alargamiento TD (%) | 704 | 756 |
| Porosidad QC | 42% | -- |
| Contracción MD a 105°C (%) | 3,7 | 1,0 |

La tabla 3 muestra la comparación de la membrana de 9 microcapas de 12 μm (R0384) con una membrana de proceso seco más convencional de 12 μm (EH1211). La construcción de microcapa proporciona una mayor recuperación de la compresión que la membrana de proceso húmedo comparable. En ciertas aplicaciones, se puede desear un menor aplastamiento y/o una mejor recuperación de la compresión.

| Muestra | EH1211 | R0384 |
|-----------------------------|--------|-------|
| Espesor (μm) | 12 | 12 |
| Mezcla-P (N) | 588 | 653 |
| Recuperación compresión (%) | 3,81 | 4,47 |
| Compresión máxima (%) | 13,82 | 15,20 |
| Compresión final (%) | 10,01 | 10,73 |

Tabla 3

- La figura 5 y la tabla 3 muestran el perfil de compresión de varias membranas porosas. Cuando se compara con otras membranas de 12 μm , la construcción de la microcapa muestra un perfil de recuperación de la compresión equilibrado, aunque puede comprimirse, ofrece cierta recuperación que puede ser crítica en ciertas aplicaciones particulares de la batería. En algunas realizaciones seleccionadas, la tecnología de micro o nanocapas instantáneas puede estar compuesta por más de 50 capas. Estas capas pueden crearse primero en un bloque de alimentación de preencapsulación antes de entrar en un troquel de película fundida o en un troquel de película soplada. Las microcapas pueden crearse en el bloque de alimentación mediante la multiplicación de capas (un ejemplo en la figura 7) o la división de capas (un ejemplo en la figura 8). Cuando se utilizan en la fabricación de precursores de membranas porosas, estas técnicas pueden mejorar aún más la fuerza y la resistencia a la flexión y a las grietas. Estos precursores podrían ser laminados, recocidos y estirados, y la membrana resultante podría mostrar una mayor resistencia y dureza. Además, el aprovechamiento de estas técnicas puede aliviar la necesidad de utilizar polímeros con pesos moleculares superiores a 1M cuyo procesamiento puede ser muy difícil, especialmente en las membranas de proceso seco.
- En otras realizaciones particulares seleccionadas, se pueden utilizar microcapas para crear una membrana tricapa modificada. En esta realización, las microcapas comprenderían o consistirían en polímeros alternados, y la membrana resultante sería: PP/PE/PP/PE/PP/PE/PE/PP. Las membranas precursoras pueden ser extruidas con microcapas de PP/PE/PP y PE/PP/PE, estos precursores de microcapas pueden ser posteriormente laminados juntos y luego estirados para lograr la porosidad deseada. El polipropileno puede ser cualquier PP homopolímero, PP copolímero y/o mezclas de polímeros. El polietileno utilizado puede ser polietileno de alta densidad (HDPE) o cualquier polietileno con comonomeros, copolímeros y/o mezclas de polímeros.

Tabla 4

| Otros ejemplos: | | | | | | |
|--------------------|------------------------|-----------|--|--|---------------|--|
| Número de producto | Lote de estiramiento # | No. capas | Tamaño de los poros PP (μm) | Tamaño de los poros PE (μm) | Porosidad (%) | Área superficial (m^2/g) |
| R0367 | C3306986 | na | 0,0354 | na | 39,59 | 88,29 |
| | C3306987 | na | 0,0369 | na | 38,70 | 81,41 |
| R0374 | C3338198 | 2 | 0,0299 | 0,0646 | 37,66 | 86,76 |
| | C3338198 | 5 | 0,0306 | 0,0675 | 37,80 | 85,75 |
| | C3338199 | 2 | 0,0295 | 0,0643 | 36,83 | 84,73 |
| | C3338199 | 5 | 0,0302 | 0,0666 | 37,11 | 84,45 |
| | C3338200 | 2 | 0,0309 | 0,0692 | 38,19 | 85,31 |
| | C3338200 | 5 | 0,0303 | 0,0676 | 38,34 | 87,23 |
| R0384 | C3435497 | 2 | 0,0402 | 0,0533 | 39,98 | 76,84 |

| Otros ejemplos: | | | | | | |
|--------------------|------------------------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------------------------|
| Número de producto | Lote de estiramiento # | No. capas | Tamaño de los poros PP (µm) | Tamaño de los poros PE (µm) | Porosidad (%) | Área superficial (m ² /g) |
| | C3435497 | 5 | 0,0415 | 0,0552 | 40,18 | 74,33 |
| | C3435498 | 2 | 0,0390 | 0,0514 | 38,80 | 74,65 |
| | C3435498 | 5 | 0,0399 | 0,0521 | 39,03 | 73,78 |
| | C3435499 | 2 | 0,0378 | 0,0507 | 38,93 | 76,37 |
| | C3435499 | 5 | 0,0376 | 0,0515 | 39,11 | 77,33 |

Además, ciertas construcciones de microcapas o nanocapas pueden dar lugar a una mayor superficie.

Los SEM de sección transversal de la figura 1-3 pueden mostrar estructuras poliméricas cristalinas substancialmente verticales, columnas, pilares, columnario, basal, en columna, o con columnas. Estas columnas o pilares de polímero cristalino pueden aumentar la resistencia, mejorar la DB, y/o similares.

De acuerdo con al menos algunas realizaciones, aspectos u objetos seleccionados, la presente invención puede abordar las necesidades o problemas anteriores y/o puede proporcionar separadores de baterías como se establece en las reivindicaciones adjuntas. De acuerdo con al menos determinadas realizaciones, la divulgación se refiere a membranas porosas novedosas o mejoradas o a membranas separadoras y a separadores de baterías que incluyen dichas membranas. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, la divulgación se refiere a membranas microporosas o membranas separadoras novedosas o mejoradas, membranas de microcapa, membranas multicapa que incluyen una o más membranas de microcapa y separadores de baterías que incluyen dichas membranas. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones seleccionadas, la divulgación se refiere a membranas microporosas o membranas separadoras novedosas, optimizadas o mejoradas que tienen una o más capas exteriores y/o capas interiores novedosas o mejoradas, membranas microcapa, membranas microporosas multicapa o membranas separadoras que tienen capas exteriores y capas interiores, algunas de las cuales se crean por coextrusión y todas las capas se laminan juntas para formar las membranas o membranas separadoras novedosas, optimizadas o mejoradas. En algunas realizaciones, ciertas capas comprenden un homopolímero, un copolímero y/o una mezcla de polímeros. De acuerdo con al menos determinadas realizaciones, la presente solicitud o invención se refiere a separadores novedosos o mejorados tal y como se establece en las reivindicaciones adjuntas. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones seleccionadas, la presente divulgación se refiere a una membrana separadora novedosa o mejorada que es multicapa, en la que una o más capas de la estructura multicapa se producen en un troquel de coextrusión multicapa o microlámina con uno o más extrusores que alimentan el troquel (típicamente un extrusor por capa o microlámina). Las membranas mejoradas, las membranas separadoras, y/o los separadores pueden preferentemente demostrar un mejor apagado, una mejor resistencia, una mejor resistencia a la ruptura dieléctrica, y/o una menor tendencia a dividirse.

La presente invención se refiere a separadores de baterías novedosos o mejorados, como se establece en las reivindicaciones adjuntas. De acuerdo con al menos determinadas realizaciones, la divulgación se refiere a membranas porosas novedosas o mejoradas o membranas separadoras, separadores de baterías que incluyen dichas membranas. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones, la divulgación se refiere a membranas microporosas o membranas separadoras novedosas o mejoradas, membranas de microcapa, membranas multicapa que incluyen una o más membranas de microcapa y separadores de baterías que incluyen dichas membranas. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones seleccionadas, la divulgación se refiere a membranas microporosas o membranas separadoras novedosas, optimizadas o mejoradas que tienen una o más capas exteriores y/o capas interiores novedosas o mejoradas, membranas microcapa, membranas microporosas multicapa o membranas separadoras que tienen capas exteriores y capas interiores, algunas de las cuales se crean por coextrusión y todas las capas se laminan juntas para formar las membranas o membranas separadoras novedosas, optimizadas o mejoradas. En algunas realizaciones, ciertas capas comprenden un homopolímero, un copolímero y/o una mezcla de polímeros. De acuerdo con al menos algunas realizaciones seleccionadas, la presente divulgación se refiere a membranas porosas o microporosas novedosas o mejoradas multicapa y/o microcapa, membranas separadoras, separadores, composites, dispositivos electroquímicos y baterías. De acuerdo con al menos ciertas realizaciones seleccionadas, la presente divulgación se refiere a una membrana separadora novedosa o mejorada que es multicapa, en la que una o más capas de la estructura multicapa se producen en un troquel de coextrusión multicapa o microcapa con múltiples extrusores. Las membranas mejoradas, las membranas separadoras o los separadores

pueden demostrar preferentemente un mejor apagado, una mejor resistencia, una mejor resistencia a la ruptura dieléctrica y/o una menor tendencia a la división.

- 5 De acuerdo con al menos determinadas realizaciones, un separador de batería o una membrana separadora comprende una o más membranas multicapa coextruidas, opcionalmente laminadas o adheridas a otra membrana polimérica. Los separadores descritos en el presente documento pueden proporcionar una resistencia mejorada, por ejemplo, una resistencia mejorada a la perforación, en particular a un cierto espesor, y pueden presentar un apagado mejorado y/o una propensión reducida a la rotura.

Procedimientos de prueba

Gurley

- 10 El Gurley se define aquí como el Estándar Industrial Japonés (JIS Gurley) y se mide aquí usando el probador de permeabilidad OHKEN. JIS Gurley se define como el tiempo en segundos que necesitan 100 cm³ de aire para atravesar una pulgada cuadrada (6,45 cm²) de película a una presión constante de 4,9 pulgadas (12,45 cm) de agua.

Espesor

- 15 El espesor se mide en micrómetros, μm , utilizando el medidor de espesor Emveco Microgauge 210-A y el procedimiento de prueba de la norma ASTM D374.

Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (TD) se mide utilizando el modelo 4201 de Instron de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM-882.

Resistencia a la tracción

- 20 El % de alargamiento a la rotura MD es el porcentaje de extensión de una muestra de ensayo a lo largo de la dirección de la máquina de la muestra de ensayo medida a la máxima resistencia a la tracción necesaria para romper una muestra.

- 25 El % de alargamiento a la rotura TD es el porcentaje de extensión de una muestra de ensayo a lo largo de la dirección transversal de la muestra de ensayo medida a la máxima resistencia a la tracción necesaria para romper una muestra.

Resistencia a la perforación

La resistencia a la perforación se mide con el Modelo 4442 de Instron basado en la norma ASTM D3763. Las mediciones se realizan a lo ancho de la membrana microporosa y la resistencia a la perforación se define como la fuerza necesaria para perforar la muestra de ensayo.

- 30 Contracción térmica

- 35 La contracción se mide colocando una muestra de prueba entre dos hojas de papel, que luego se unen para mantener la muestra entre los papeles y se suspenden en un horno. Para la prueba "105°C durante 1 hora", se coloca una muestra en un horno a 105°C durante 1 hora. Una vez transcurrido el tiempo de calentamiento designado en el horno, se retiró cada muestra y se pegó a una superficie plana con cinta adhesiva de doble cara para aplanar y alisar la muestra y poder medir con precisión la longitud y la anchura. La contracción se mide tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (TD) y se expresa como % de contracción MD y % de contracción TD.

Tamaño de los poros

- 40 El tamaño de los poros se mide utilizando el Aquapore disponible a través de Porous Materials, Inc. (PMI). El tamaño de los poros se expresa en μm .

Porosidad

La porosidad de una muestra de película microporosa se mide utilizando el procedimiento D-2873 de la norma ASTM y se define como el porcentaje de espacios vacíos en una membrana microporosa medido tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (TD).

- 45 Ruptura dieléctrica (DB)

Se aplica tensión a una membrana separadora hasta que se observa la ruptura dieléctrica de la muestra. Los separadores fuertes muestran una alta DB. Cualquier falta de uniformidad en la membrana separadora conduce a valores de DB más bajos.

Elasticidad a la compresión

5 El módulo de elasticidad a la compresión se evaluó utilizando TMA Q400 y una sonda hemiesfera. Una muestra de 5 mm × 5 mm se comprime a un ritmo constante hasta 1 N (568 N/cm²), luego se libera la presión a un ritmo constante hasta 0 N a temperatura ambiente. El porcentaje de cambio de dimensión durante la compresión y la recuperación se estima en función del espesor inicial de la muestra

Penetración mixta

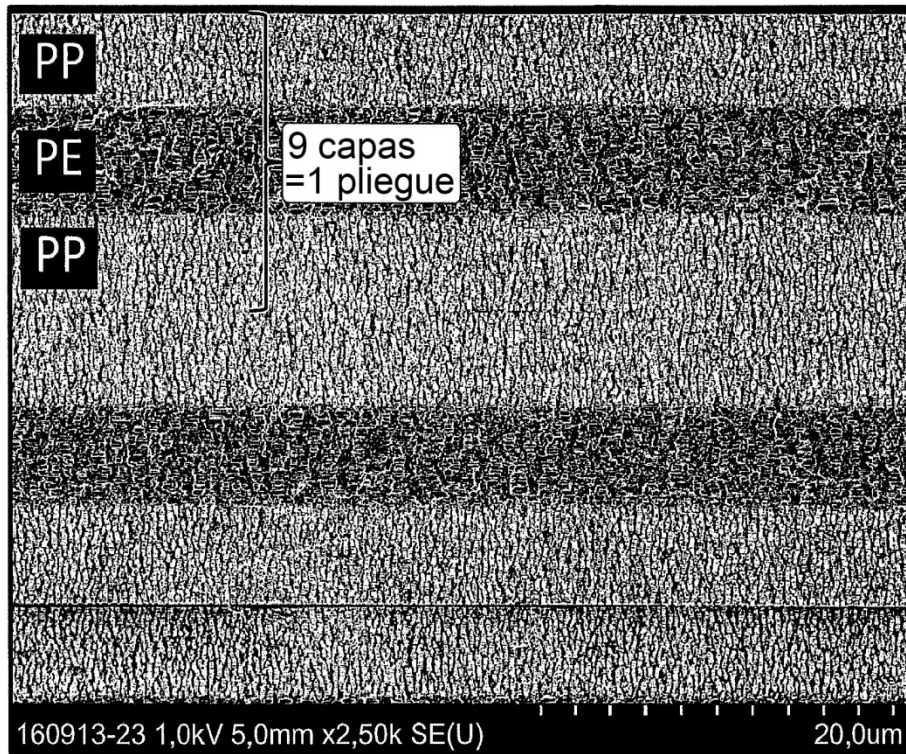
10 La penetración mixta es la fuerza necesaria para crear un cortocircuito a través de un separador cuando se coloca entre los materiales del cátodo y del ánodo. Esta prueba se utiliza para indicar la tendencia de un separador a permitir cortocircuitos durante el montaje de la batería. Los detalles de este procedimiento se describen en el documento US 2010/209758.

Funcionamiento cíclico

15 Todos los ciclos se realizaron en modo de corriente continua (CC). El cátodo utilizado es el 523 NMC. El ánodo utilizado es de grafito superior. El electrolito utilizado es una sal de LiPF₆ 1 M en un disolvente 3:7 v:v EC:EMC. La ventana de tensión es de 3,0 - 4,3 V. Los ciclos 1-5 tienen una tasa de carga y descarga de C/10. Los ciclos 6-10 tienen una tasa de carga y descarga de C/5. Los ciclos 11-15 tienen una tasa de carga de C/5 y una tasa de descarga de C/2. Los ciclos 16-20 tienen una tasa de carga de C/5 y una tasa de descarga de 1C (capacidad de tasa de carga/descarga; 1C es una tasa de carga o descarga completa en 60 minutos). Los ciclos 21-25 tienen una tasa de carga de C/5 y una tasa de descarga de 5C. Los ciclos 26-30 tienen una tasa de carga de C/5 y una tasa de descarga de 10C. Los ciclos 31-35 tienen una tasa de carga y descarga de C/10.

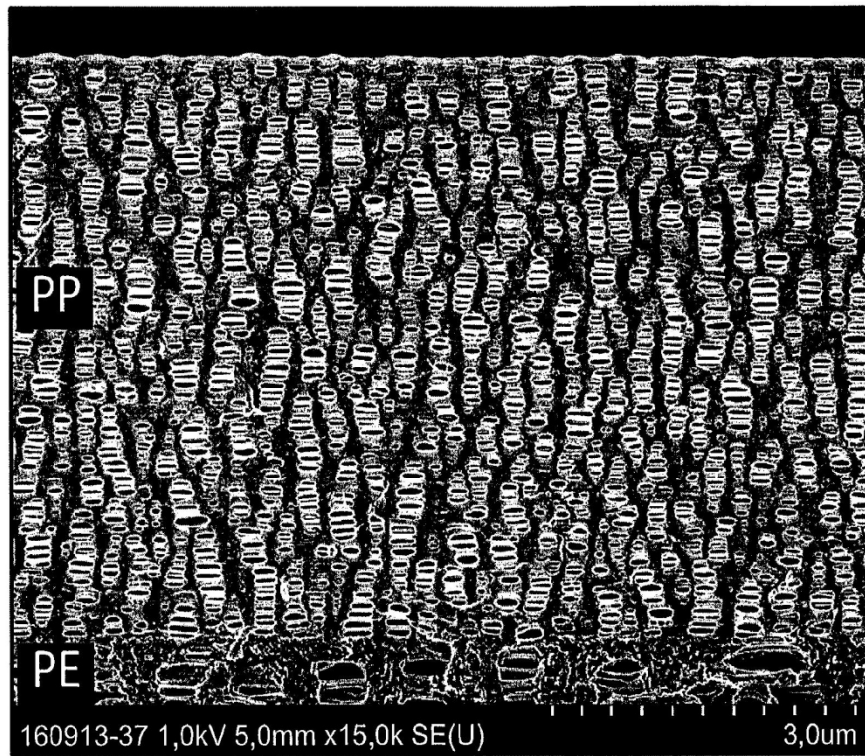
REIVINDICACIONES

1. Un separador de batería para una batería de litio que comprende:
 - 5 una submembrana separadora microporosa de poliolefina coextruida procesada en seco que comprende al menos tres microcapas o nanocapas porosas de polímero procesadas en seco, teniendo cada microlámina un espesor inferior a 2 micras y cada nanocapa un espesor inferior a 1 micra, y
 - la submembrana separadora microporosa de poliolefina coextruida procesada en seco se lamina con otra submembrana separadora microporosa de poliolefina coextruida procesada en seco que comprende una pluralidad de microcapas o nanocapas porosas de polímero procesadas en seco, teniendo cada microlámina un espesor inferior a 2 micras y cada nanocapa un espesor inferior a 1 micra.
- 10 2. El separador de batería de la reivindicación 1, que comprende al menos tres submembranas separadoras microporosas de polímero coextruidas procesadas en seco laminadas juntas.
3. Una batería de litio que comprende el separador de batería de la reivindicación 1.
4. Una batería de iones de litio que comprende el separador de batería de la reivindicación 1.
5. Una batería secundaria de litio que comprende el separador de batería de la reivindicación 1.



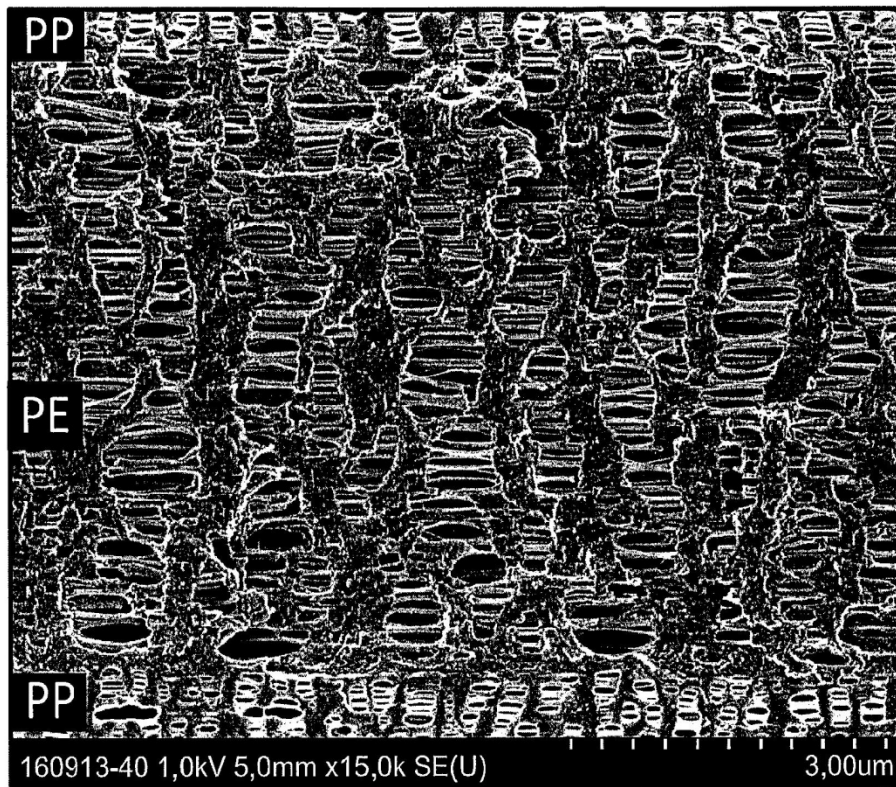
Sección transversal MD a 2.500x

FIG. 1



Sección transversal MD a 15.000X

FIG. 2



Sección transversal MD a 15.000x

FIG. 3

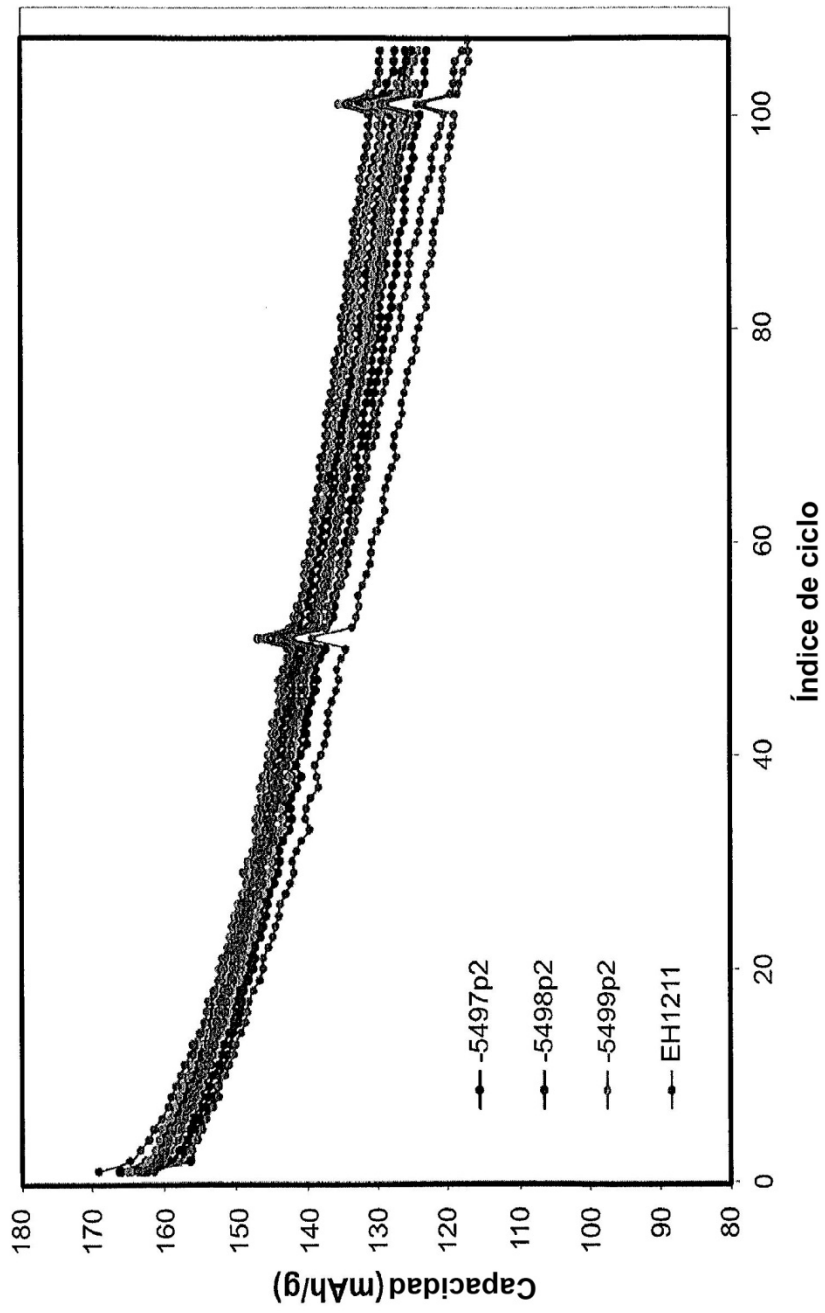


FIG. 4

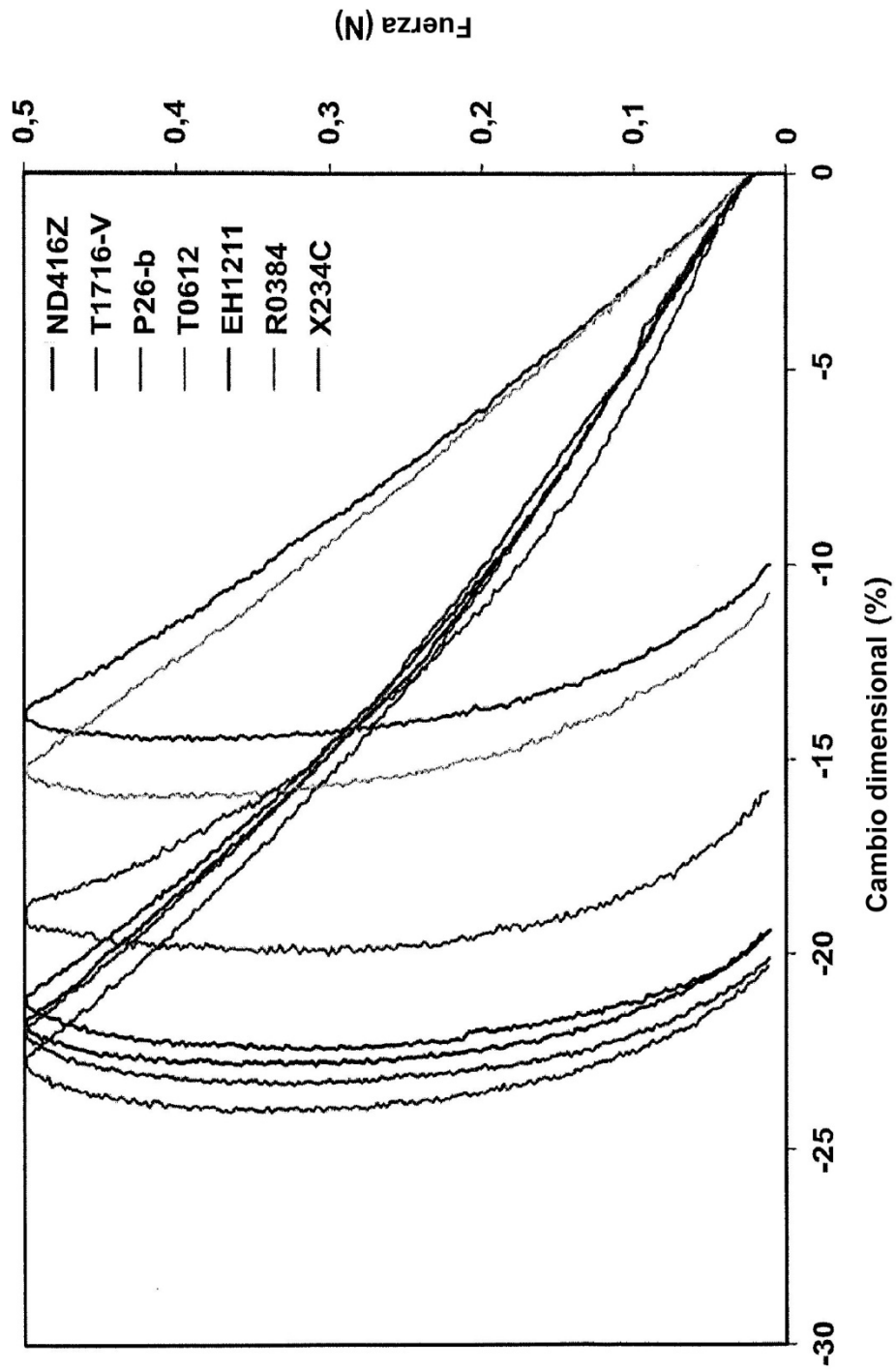


FIG. 5

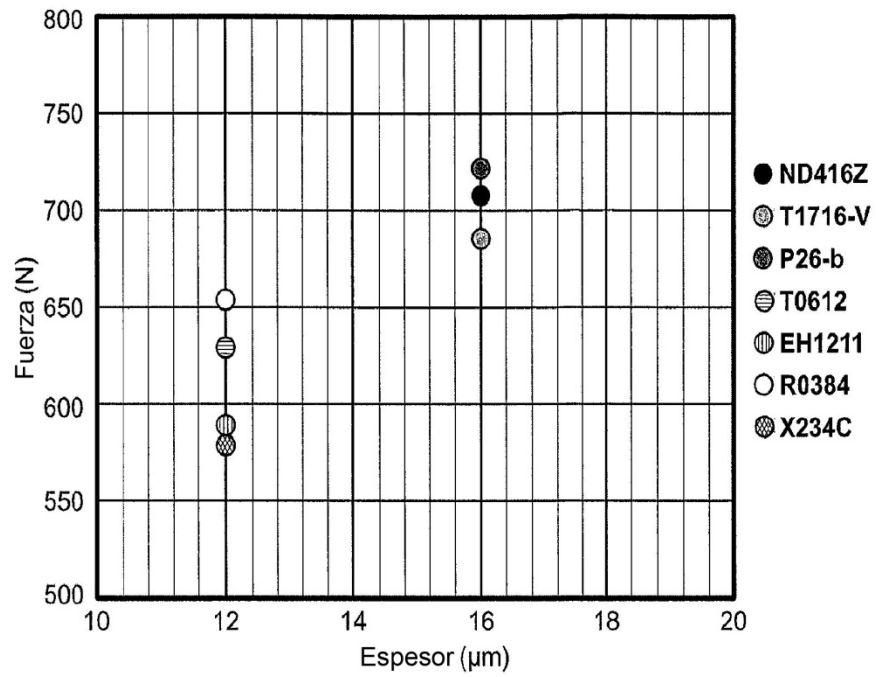


FIG. 6

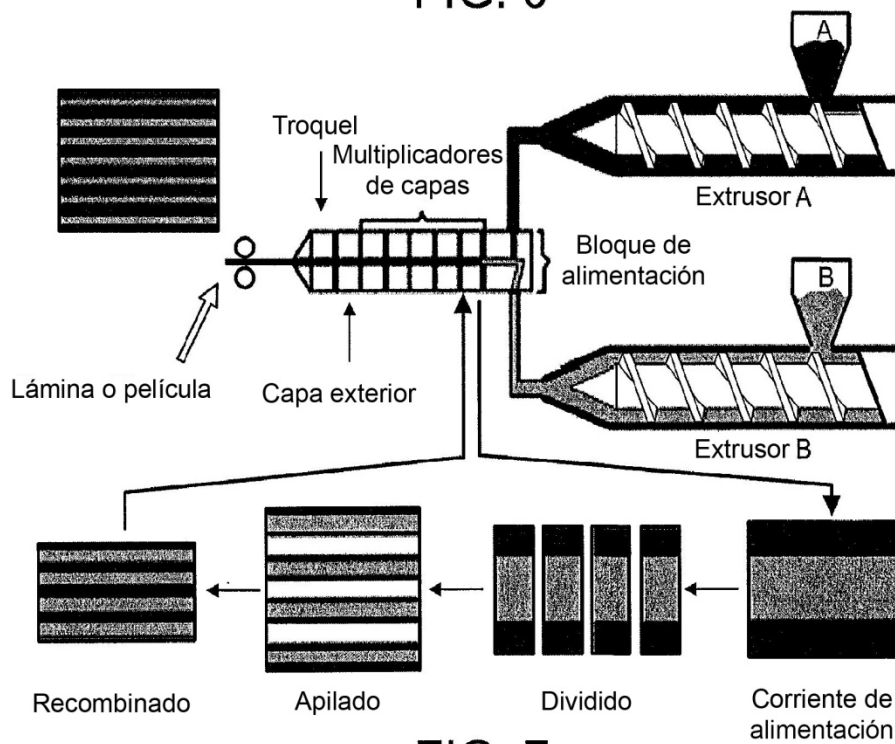


FIG. 7

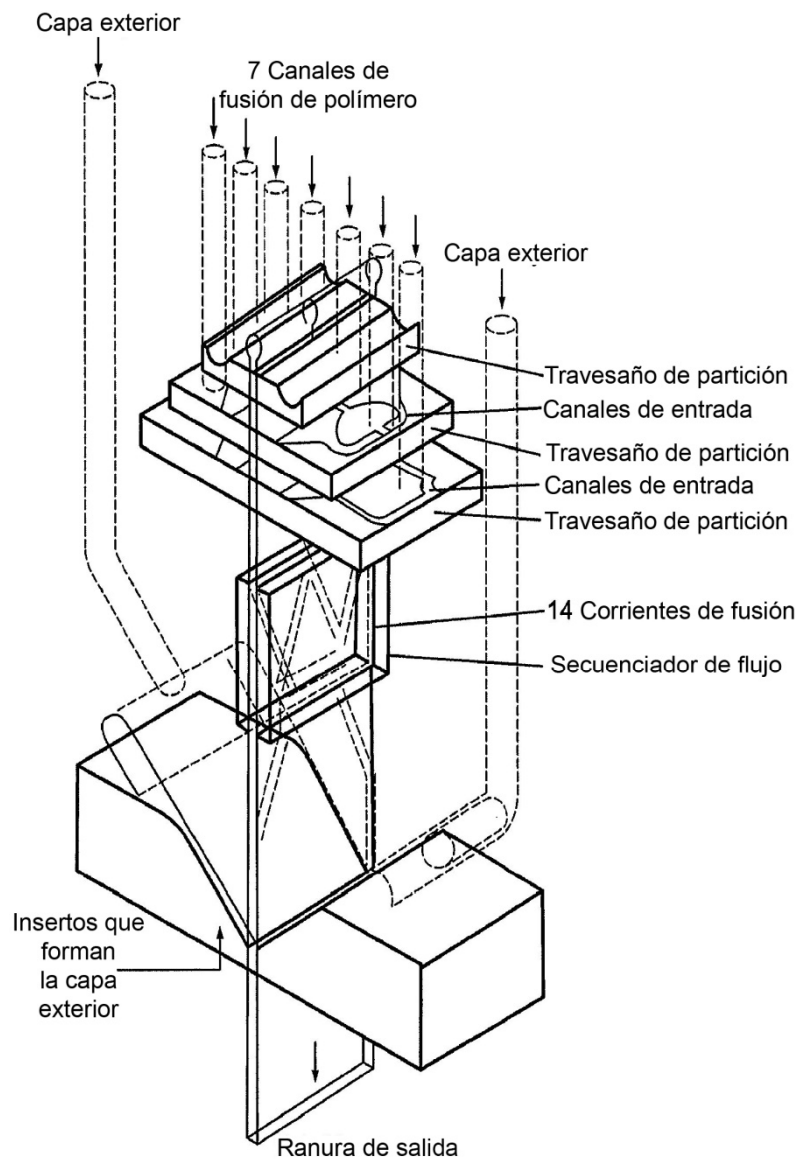
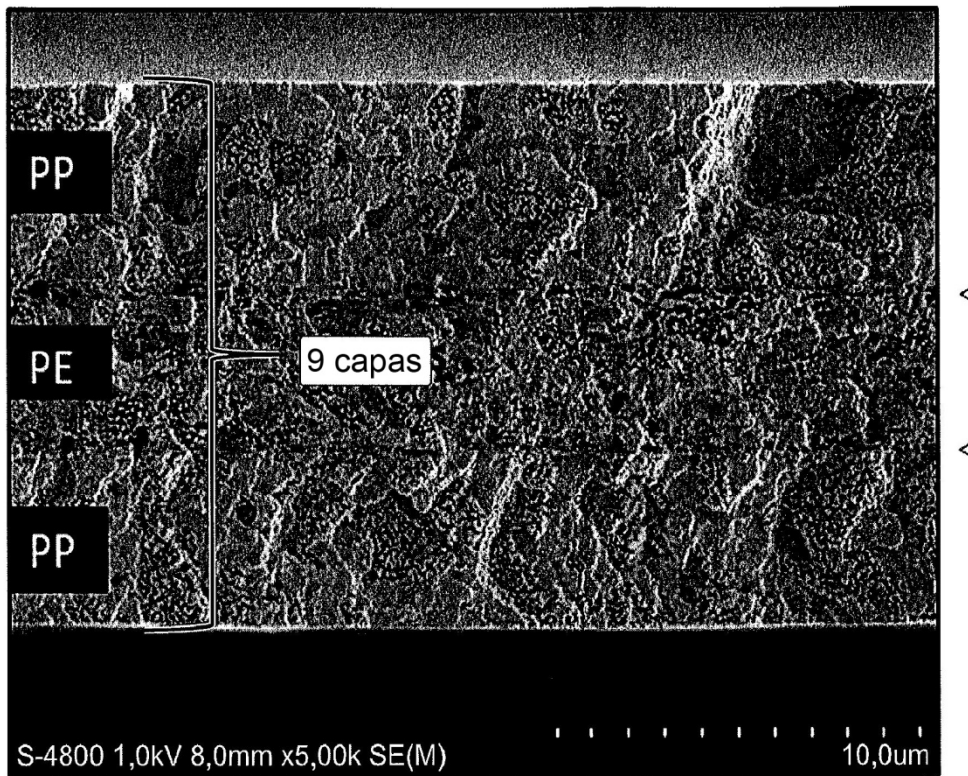
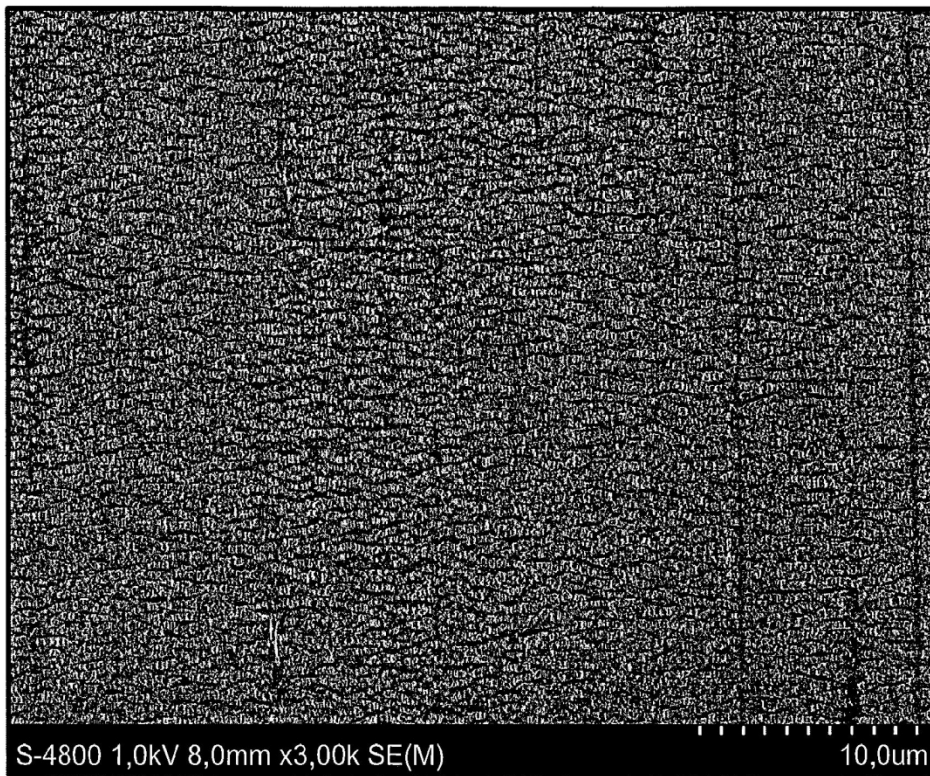


Figura 8



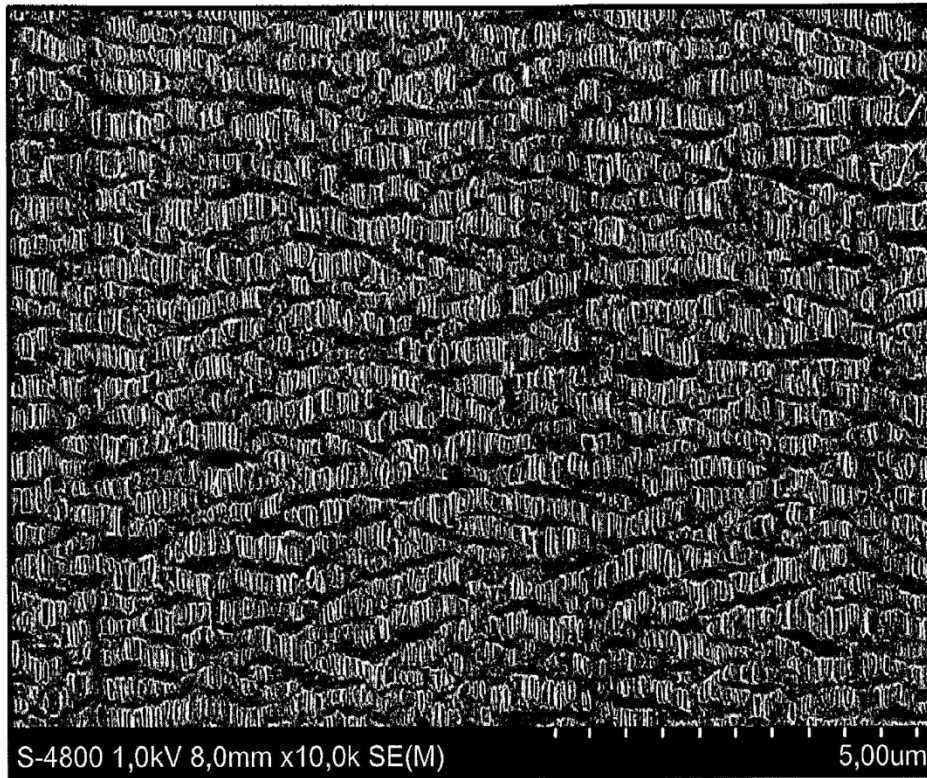
Sección transversal MD de R0384 a 5.000x

FIG. 9



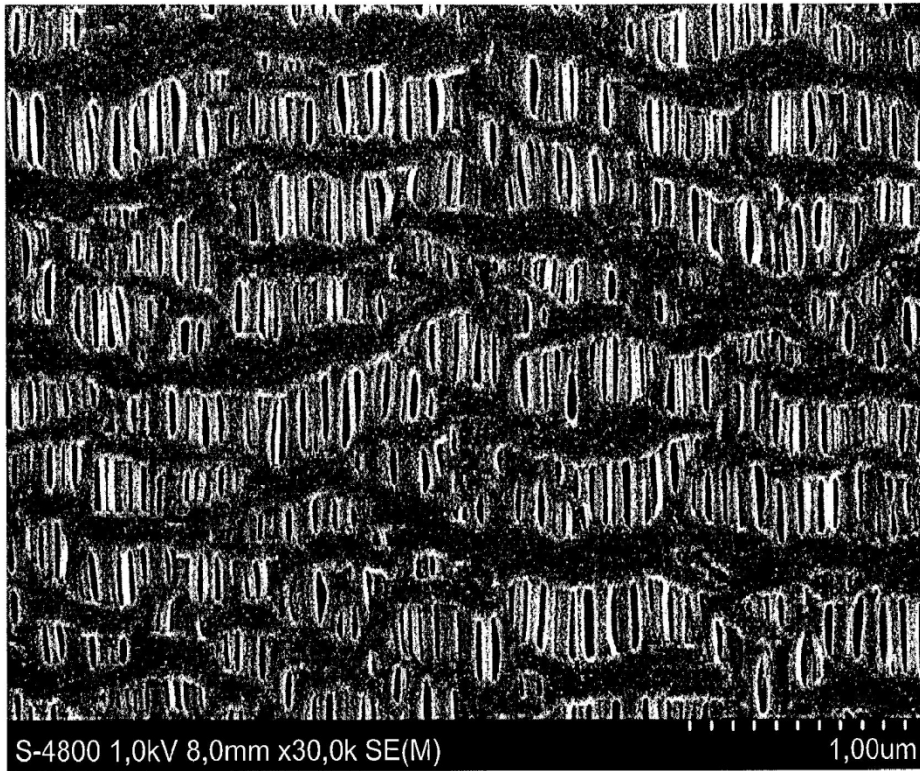
Superficie de R0384 a 3.000x

FIG. 10



Superficie de R0384 a 10.000x

FIG. 11



Superficie de R0384 a 30.000x

FIG. 12