

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 031**

51 Int. Cl.:
H01M 2/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08830103 .1**
96 Fecha de presentación: **08.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2235766**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54 Título: **MATERIAL NO TEJIDO CON RELLENO DE PARTÍCULAS.**

30 Prioridad:
07.09.2007 DE 102007042554
25.01.2008 EP 08001406

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.02.2012

73 Titular/es:
CARL FREUDENBERG KG
HÖHNERWEG 2-4
69469 WEINHEIM, DE

72 Inventor/es:
WEBER, Christoph;
ROTH, Michael;
KRITZER, Peter;
WAGNER, Rudolf y
SCHARFENBERGER, Gunter

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 374 031 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

Material no tejido con relleno de partículas.

Campo técnico

La invención concierne a una capa según el preámbulo de la reivindicación 1.

5 Estado de la técnica

Se conoce por el documento DE 102 38 944 A1 una capa de un velo de fibras de polímero que presenta un revestimiento cerámico. Se conoce por el documento US 2005/0208383 A1 una capa en la que un cuerpo poroso está provisto de un revestimiento de resina en al menos una cara. El documento WO 2006/062153 A1 revela un cuerpo poroso en el que están alojadas partículas y una resina. Se conoce por el documento DE 103 47 568 A1 un cuerpo poroso que está provisto de un revestimiento cerámico. El documento US 2006/0008700 A1 revela un cuerpo poroso que está revestido con una mezcla de partículas inorgánicas y un polímero aglutinante. El documento DE 31 25 751 A1 revela una capa que contiene partículas inorgánicas. Estas partículas se incorporan en una papilla juntamente con fibras de poliolefina-celulosa. Por último, el documento DE 36 05 981 A1 revela un material de junta plana blanda alejado de la clase genérica considerada para juntas de culatas. Este material comprende un cuerpo poroso que contiene partículas inorgánicas, por ejemplo ácido silícico pirógeno.

Capas de la clase citada son ya conocidas por el estado de la técnica. Tales capas se utilizan como separadores en baterías y condensadores que sirven para la acumulación de energía. La acumulación de carga en baterías y condensadores tiene lugar por vía química, física o en una forma mixta, por ejemplo mediante quimisorción.

Para evitar una descarga interna dentro de la batería o del condensador se establece una separación mecánica entre electrodos de carga opuesta por medio de materiales no conductores de electrones, los llamados separadores o espaciadores. Al mismo tiempo, los separadores o espaciadores, debido a su porosidad adaptada al sistema de acumulación de energía y a su aplicación, hacen posible el transporte de portadores de carga iónicos de un electrolito entre los electrodos.

Los separadores conocidos por el estado de la técnica presentan pequeñas aberturas en el rango micrométrico que están entrelazadas unas con otras. Estas aberturas deberán ser lo más grandes posible para que la conductividad del electrolito en el separador impregnado sea lo más alta posible y, por tanto, la batería presente una alta densidad de potencia. Sin embargo, si las aberturas son demasiado grandes, unas dendritas metálicas pueden conducir entonces a un cortocircuito entre los dos electrodos que se deben someter expresamente a una separación eléctrica. Las dendritas metálicas consisten en litio u otros metales que puedan presentarse como impurezas en la batería.

Además, pueden migrar partículas de materiales de electrodo eléctricamente conductivos a través de las aberturas. Debido a estos procesos, se puede producir un cortocircuito entre los electrodos y se puede acelerar fuertemente la autodescarga de la batería o del condensador.

En caso de un cortocircuito pueden circular corrientes localmente muy altas, con lo que se libera calor. Este calor puede conducir a la fusión del separador, con lo que a su vez puede disminuir netamente la acción aislante del separador. Una batería que se autodescargue con mucha rapidez alberga así un alto riesgo para la seguridad debido a su alto contenido de energía y a la combustibilidad del electrolito y otros constituyentes.

Otra desventaja de los separadores conocidos por el estado de la técnica reside en su deficiente estabilidad frente a temperaturas crecientes. El punto de fusión está en torno a 130°C cuando se emplea polietileno o en torno a 150°C cuando se emplea polipropileno.

Como causas de cortocircuitos pueden citarse la contracción del separador por efecto de una temperatura demasiado alta en la batería, el crecimiento de dendritas metálicas por reducción de iones metálicos (litio, hierro, manganeso u otras impurezas metálicas), el polvo de abrasión de partículas de electrodo, el polvo de abrasión de corte o un recubrimiento de electrodo roto y un contacto directo de los dos electrodos planos bajo presión.

En el documento EP 0 892 448 A2 se revela el llamado mecanismo "shut down" (cierre). En caso de un calentamiento local por efecto de, por ejemplo, un cortocircuito, este mecanismo contrarresta su propagación superficial reprimiendo la conducción iónica en las proximidades del cortocircuito inicial. Debido a la pérdida del calor del cortocircuito se calienta polietileno hasta tal punto que éste se funde y cierra los poros del separador. El polipropileno de más alto punto de fusión se mantiene mecánicamente intacto.

El documento US 2002/0168569 A1 describe la constitución de un separador consistente en polidifluoruro de vinilo que, en el proceso de fabricación, se disuelve con un disolvente, se mezcla con partículas de dióxido de silicio y se descarga como una delgada película. Al retirar el disolvente queda una membrana porosa.

El documento WO 2006/068428 A1 describe la fabricación de separadores para baterías de iones de litio empleando un separador de poliolefina que se rellena adicionalmente con polímeros tipo gel y partículas inorgánicas.

5 El documento WO 2004/021475 A1 describe la utilización de partículas cerámicas que se transforman en un producto plano delgado mediante inductores de adhesión organosilícicos y aglutinantes inorgánicos a base de óxidos de los elementos silicio, aluminio y/o circonio.

Para asegurar una flexibilidad mecánica suficiente se introducen las partículas cerámicas en un material de apoyo, por ejemplo un material no tejido. Esto se revela en el documento WO 2005/038959 A1.

Para reprimir cortocircuitos en el estado inicial de formación de dendritas metálicas se describe en el documento WO 2005/104269 A1 la utilización de ceras de bajo punto de fusión como adición a una pasta cerámica.

10 En el documento WO 2007/028662 A1 se describe la adición de partículas de polímero con un punto de fusión de más de 100°C a materiales de relleno cerámicos para mejorar las propiedades mecánicas del separador. Los materiales descritos deberán servir como separador para materiales de iones de litio. Aunque se puede lograr con estos separadores una mayor estabilidad frente a la temperatura en comparación con membranas, éstos no se pueden imponer todavía comercialmente. Esto puede basarse, por un lado, en los costes relativamente altos y, por
15 otro, en el espesor demasiado grande del material, que es superior a 25 µm.

El documento WO 2000/024075 A1 describe la fabricación de una membrana que puede utilizarse en pilas de combustible. Ésta consiste en materiales de fibra de vidrio en los que se inmovilizan polímeros de hidrocarburos fluorados por medio de un aglutinante de silicato.

20 Por último, el documento JP 2005268096 A describe un separador para baterías de iones de Li que se representa por la fusión conjunta mediante calentamiento de partículas termoplásticas en un material de apoyo fibroso de polietileno/polipropileno. Éste posee una estructura de poros en forma de burbujas con un diámetro de poro de 0,1 a 15 µm.

25 Sin embargo, el estado de la técnica no muestra ningún separador barato que, junto con un pequeño espesor, muestre una alta porosidad y una alta estabilidad frente a la temperatura y pueda utilizarse en baterías con alta densidad de potencia y de energía a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas y satisfaciendo altos requisitos de seguridad.

Exposición de la invención

30 Por tanto, la invención se basa en el problema de configurar y perfeccionar una capa de la clase citada al principio de tal manera que ésta, después de una fabricación barata, presente, junto a un pequeño espesor, una alta porosidad y una alta estabilidad frente a la temperatura.

La presente invención resuelve el problema anteriormente citado por medio de las características de la reivindicación 1.

35 La distribución de la frecuencia de los tamaños medios de los poros se ajusta según la invención de tal manera que más de un 50% de los segundos poros presentan tamaños medios de poros que están por debajo del diámetro medio de las partículas. Según la invención, se ha reconocido que la estructura de los poros de un material no tejido barato puede modificarse mediante una disposición y selección adecuadas de partículas. En términos muy concretos, se ha reconocido que la porosidad de la capa según la invención puede incrementarse en comparación con membranas de poliolefina sin aminorar su estabilidad. La disposición de un gran número de partículas cuyo diámetro medio es mayor que el tamaño de poro medio de la mayoría de los segundos poros en la zona rellena
40 permite la obtención de una alta porosidad y, por tanto, una absorción favorecida del electrolito por el material no tejido. Al mismo tiempo, se crea una estructura de poros en la que casi no pueden formarse dendritas metálicas nocivas. Gracias a la disposición de las partículas según la invención se puede generar una estructura de poros que no sea del tipo de burbujas, sino del tipo de laberinto y que presente extensos poros. En una estructura de poros de esta clase casi no pueden formarse excrescencias pasantes tipo dendritas que se extiendan continuamente de una
45 cara de la capa a su otra cara. Se impiden así eficazmente cortocircuitos en baterías o condensadores. Por tanto, la capa según la invención es adecuada especialmente como separador para baterías y condensadores con alta densidad de potencia y de energía. La capa según la invención se puede utilizar a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas y satisfaciendo altos requisitos de seguridad.

50 El cuerpo de base presenta un revestimiento constituido por las partículas. Un revestimiento produce también ventajosamente la represión anteriormente citada de cortocircuitos. Cuando una capa está provista de un revestimiento, se presenta forzosamente en el cuerpo de base una zona límite que está llena al menos parcialmente de partículas.

Las partículas consisten en polímeros orgánicos.

El peso específico de la capa según la invención está comprendido entre 10 y 60, especialmente entre 15 y 50 g/m².

La capa se consolida mecánicamente por medio de un calandrado. El calandrado provoca una reducción de la rugosidad superficial. Las partículas utilizadas en la superficie del material no tejido muestran aplanamientos después del calandrado.

5 En consecuencia, se ha resuelto el problema citado al principio.

Las partículas podrían ser de forma esférica. Se puede generar así ventajosamente un empaquetamiento de esferas predominantemente muy denso en los primeros poros del material no tejido. El tamaño de poro medio de la mayoría de los segundos poros viene determinado sustancialmente por las condiciones geométricas en empaquetamientos de esferas. Existen infinitas posibilidades para producir un empaquetamiento de esferas muy denso. Es común a estos empaquetamientos el hecho de que consisten en estratos hexagonales de esferas. Los dos representantes más importantes son el empaquetamiento de esferas hexagonalmente muy denso (secuencia de estratos A, B, A, B, A, B) y el empaquetamiento de esferas cúbicamente muy denso (secuencia de estratos A, B, C, A, B, C, A). El empaquetamiento de esferas cúbicamente muy denso se denomina también empaquetamiento de esferas cúbicamente centrado en sus caras. En un empaquetamiento de esferas muy denso cada esfera tiene 12 vecinas inmediatas, seis en el estrato propio y tres encima de él y otras tres debajo de él. Estas esferas forman un cuboctaedro en el caso del empaquetamiento cúbico y un anticuboctaedro en el caso del empaquetamiento hexagonal. El grado de llenado espacial de un empaquetamiento de esferas muy denso asciende a 74%. Sin embargo, se aspira generar una porosidad lo más alta posible. Por tanto, no todas las partículas en los primeros poros del material no tejido formarán un empaquetamiento de esferas muy denso. Por el contrario, se presentarán también zonas de amontonamiento suelto de las partículas, con lo que se favorece una alta porosidad.

En otra forma de realización de la invención las partículas no son de forma esférica o bien está contenida una fracción de partículas de forma no esférica. Esta forma de realización concierne especialmente a la utilización de partículas inorgánicas. Éstas presentan frecuentemente una forma quebrada irregular con vértices y aristas. Se pueden añadir también partículas de forma esférica a tales partículas, por ejemplo en una proporción de hasta 10, 20 ó 50% en peso. Se pueden combinar así las propiedades de las partículas de una manera ventajosa.

Las partículas podrían estar distribuidas homogéneamente en la superficie del cuerpo de base. Gracias a esta ejecución concreta se pueden impedir cortocircuitos con especial eficacia. Las dendritas metálicas y el polvo de abrasión casi no pueden migrar a través de una superficie homogéneamente recubierta. Además, mediante una superficie de esta clase se evita el contacto directo de electrodos bajo sollicitación de los mismos con presión. Ante este antecedente, es concretamente imaginable que todos los primeros poros del material no tejido estén rellenos homogéneamente con las partículas de tal manera que la capa presente predominantemente tamaños de poro medios que sean más pequeños que los diámetros medios de las partículas.

Las partículas podrían estar unidas con el material no tejido y unas con otras por medio de un aglutinante. En este caso, el aglutinante podría consistir en polímeros orgánicos. El empleo de un aglutinante a base de polímeros orgánicos permite fabricar una capa con una flexibilidad mecánica suficiente. Sorprendentemente, la polivinilpirrolidona muestra excelentes propiedades como aglutinante.

En formas de realización preferidas de la invención el aglutinante es un poliéster, poliamida, poliéter, policarboxilato, un ácido policarboxílico, un compuesto polivinílico, una poliolefina, un caucho, un polímero halogenado y/o un polímero insaturado.

40 El aglutinante puede utilizarse en forma de homopolímeros o como copolímeros. Como copolímeros son adecuados, por ejemplo, copolímeros estadísticos, copolímeros de gradiente, copolímeros alternantes, copolímeros de bloques o polímeros de injerto. Los copolímeros pueden constar de dos, tres, cuatro o más monómeros diferentes (terpolímeros, tetrapolímeros).

Preferiblemente, se podrían emplear aglutinantes termoplásticos, elastómeros y/o duroplásticos. A título de ejemplo, cabría citar, ante este antecedente, polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, poliácridatos, ácido polimetacrílico, polimetacrilatos, poliestireno, polialcohol vinílico, poliacetato de vinilo, poliacrilamida, polifluoruro de vinilideno y copolímeros a base de los antes citados, celulosa y sus derivados, poliéter, resinas fenólicas, resinas de melamina, poliuretanos, caucho nitrílico (NBR), caucho de estireno-butadieno (SBR) y látex.

En una forma de realización preferida el aglutinante es un polímero insaturado. Los grupos insaturados pueden ser aquí, por ejemplo, enlaces dobles o triples carbono-carbono o enlaces dobles o triples carbono-nitrógeno. Se prefieren enlaces dobles C=C. Éstos pueden estar distribuidos uniformemente en el polímero, tal como, por ejemplo, en polímeros obtenibles por polimerización de dienos. Tales polímeros pueden estar también parcialmente hidrogenados. Como alternativa, se podrían acoplar esqueletos básicos de polímero con restos que contengan grupos insaturados. Los polímeros insaturados se caracterizan en general por buenas propiedades adhesivas.

55 En una forma de realización preferida de la invención el aglutinante es un poliviniléter. Ladrillos de monómeros

adecuados son, por ejemplo, metil-, etil-, propil-, isopropil-, butil-, isobutil-, hexil-, octil-, decil-, dodecil-, 2-etilhexil-, ciclohexil-, bencil-, trifluorometil-, hexafluoropropil- o tetrafluoropropilvinileter. Se pueden utilizar aquí, por ejemplo, homopolímeros o copolímeros, especialmente copolímeros de bloques. Los copolímeros pueden constar de diferentes viniléteres monómeros o pueden ser copolímeros de monómeros de vinileter con otros monómeros. Los poliviniléteres son especialmente adecuados como aglutinantes, ya que presentan muy buenas propiedades de pegado y adherencia.

En una forma de realización preferida de la invención el aglutinante es un polímero fluorado o halogenado. Éste puede estar fabricado, por ejemplo, a base de fluoruro de vinilideno (VDF), hexafluorpropileno (HFP) o clorotrifluoretileno (CTFE) o puede contener tales ladrillos monómeros. En este caso, pueden utilizarse, por ejemplo, homopolímeros o copolímeros, especialmente copolímeros de bloques. Los copolímeros pueden constar de diferentes monómeros halogenados o pueden ser copolímeros de monómeros halogenados con otros monómeros. Los polímeros y los monómeros pueden estar completamente fluorados o clorados o pueden estar parcialmente fluorados o clorados. En una forma de realización especial de la invención la proporción de comonómeros de los monómeros halogenados, especialmente de HFP y CTFE, en el polímero completo está comprendida entre 1 y 25% en peso. Los polímeros halogenados se caracterizan en general por una alta estabilidad frente a la temperatura y una alta estabilidad frente a productos químicos, así como por una buena humectabilidad. Son adecuados especialmente como aglutinantes cuando se emplean partículas fluoradas o parcialmente fluoradas para rellenar el velo. Gracias a la utilización de copolímeros se pueden variar la estabilidad frente a la temperatura y la temperatura de elaboración a lo largo de un amplio intervalo de temperatura. La temperatura de elaboración del aglutinante se puede adaptar así a la temperatura de fusión de las partículas.

En otra forma de realización de la invención el aglutinante es un compuesto polivinílico. Son adecuados especialmente los compuestos que constan de monómeros de N-vinilamida, tal como N-vinilformamida y N-vinilacetamida, o contienen estos monómeros. Son adecuados especialmente los homopolímeros y copolímeros correspondientes, tales como copolímeros de bloques. Los compuestos de poli-N-vinilo se caracterizan por una buena humectabilidad.

En una forma de realización preferida de la invención el aglutinante es un caucho. Se pueden utilizar en general cauchos conocidos, tales como caucho diénico de etileno-propileno (caucho EPDM). En particular, el caucho EPDM presenta una alta elasticidad y una buena estabilidad química, especialmente frente a medios orgánicos polares, y puede ser utilizado a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. Pueden utilizarse también cauchos seleccionados de caucho natural, caucho de isopreno, caucho de butadieno, caucho de cloropreno, caucho de estireno-butadieno o caucho de nitrilo-butadieno. Estos cauchos contienen enlaces dobles insaturados y se denominan cauchos R. Se caracterizan por una buena acción adhesiva. En este caso, se pueden utilizar, por ejemplo, homopolímeros o copolímeros, especialmente copolímeros de bloques.

Se pueden utilizar también cauchos fluorados, tales como perfluorocaucho (FFKM), fluorocaucho (FKM) o caucho de propileno-tetrafluoretileno (FPM), así como copolímeros de los mismos. Se prefiere especialmente el FFKM. Estos aglutinantes, especialmente el FFKM, se caracterizan por un amplio intervalo de temperaturas de utilización, muy buena estabilidad frente a medios y productos químicos y un hinchamiento muy pequeño. Por tanto, son adecuados especialmente para aplicaciones en un ambiente agresivo a altas temperaturas, tal como en pilas de combustible.

En una forma de realización preferida de la invención el aglutinante es un poliéster o una poliamida o un copolímero de éstos. Los copolímeros pueden constar de monómeros de poliamida y/o de poliéster diferentes o pueden ser copolímeros de tales monómeros con otros monómeros. Tales aglutinantes se caracterizan por propiedades de adherencia muy buenas.

El aglutinante puede contener también polímeros con contenido de silicio y/o polímeros organosilícicos. En una forma de realización se utilizan siloxanos como aglutinante. En otra forma de realización se utilizan compuestos de sililo y/o silanos como aglutinante. Estos aglutinantes, especialmente los compuestos de sililo y/o los silanos, se utilizan preferiblemente cuando las partículas (3) son completamente o al menos en parte partículas orgánicas.

El punto de fusión del aglutinante y/o de las partículas podría estar por debajo de los puntos de fusión de las fibras del material no tejido. Gracias a la selección de tal aglutinante/partículas, la capa puede materializar un llamado "mecanismo shut-down". En un "mecanismo shut-down" las partículas que se van fundiendo y/o el aglutinante cierran los poros del material no tejido, con lo que no pueden presentarse excrecencias pasantes del tipo de dendritas a través de los poros ni, por tanto, cortocircuitos.

Ante este antecedente, es imaginable que se empleen mezclas de partículas con diferentes puntos de fusión. Se puede producir de este modo un cierre paso a paso o escalonado de los poros al aumentar la temperatura.

Las partículas podrían presentar un diámetro medio en el intervalo de 0,01 a 10 μm . La selección del diámetro medio dentro de este intervalo ha demostrado ser especialmente ventajosa para evitar cortocircuitos por formación de excrecencias pasantes del tipo de dendritas o por polvo de abrasión.

Polímeros adecuados son, por ejemplo, poliacetatos, copolímeros de policicloolefinas, poliésteres, poliimidas, poliétercetonas, ácidos policarboxílicos, policarboxilatos, cauchos y polímeros halogenados.

5 Los polímeros orgánicos pueden ser homopolímeros o copolímeros. Como copolímeros son adecuados, por ejemplo, copolímeros estadísticos, copolímeros de gradiente, copolímeros alternantes, copolímeros de bloques o copolímeros de injerto. Los copolímeros pueden constar de dos, tres o más monómeros diferentes (terpolímeros, tetrapolímeros). Los materiales citados pueden elaborarse también en forma de mezclas para obtener partículas. En general, se pueden utilizar polímeros termoplásticos y mezclas de estos polímeros o bien polímeros reticulados y mezclas de estos polímeros, tales como elastómeros o duroplastos.

10 Las partículas pueden estar fabricadas especialmente a base de polipropileno, polivinilpirrolidona, polifluoruro de vinilideno, poliéster, politetrafluoretileno (PTFE), perfluor-etileno-propileno (FEP), poliestireno, copolímeros de estireno-butadieno, poliácridatos o polímeros de nitrilo-butadieno, así como copolímeros de los polímeros anteriormente citados. Se prefieren especialmente homopolímeros, copolímeros o copolímeros de bloque de fluoruro de vinilideno (VDF), politetrafluoretileno (PTFE) y polioximetileno (POM, también llamado poliactal o poliformaldehído).

15 En una forma de realización preferida de la invención las partículas consisten en poliacetales, tal como polioximetileno (POM), o bien las partículas contienen poliacetales. Se pueden utilizar también copolímeros de acetales, por ejemplo con trioxano como comonómero. Los poliacetales se caracterizan por una excelente estabilidad de forma y frente a la temperatura. Además, presentan tan solo una pequeña absorción de agua. Esto es ventajoso según la invención, ya que el material no tejido relleno absorbe en total entonces tan solo un poco de agua.

20 En otra forma de realización de la invención las partículas consisten en copolímeros de cicloolefinas (COC) o contienen estos copolímeros. Las propiedades térmicas de los COC se pueden modificar deliberadamente dentro de un amplio intervalo por variación de las propiedades de incorporación de olefinas cíclicas y lineales y, por tanto, se pueden adaptar a los campos de uso deseados. La estabilidad de forma en caliente puede ajustarse así sustancialmente dentro de un intervalo de 65 a 175°C. Los COC se caracterizan por una absorción de agua
25 extraordinariamente pequeña y unas propiedades de aislamiento eléctrico muy buenas.

En otra forma de realización de la invención las partículas consisten en poliésteres o los contienen. Se prefieren especialmente poliésteres cristalinos líquidos (LCP). Éstos se ofrecen por la firma Ticona, por ejemplo, la designación comercial "Vectra LCP". Los poliésteres cristalinos líquidos se caracterizan por una alta estabilidad dimensional, alta estabilidad frente a la temperatura y buena estabilidad frente a productos químicos.

30 En otra forma de realización de la invención las partículas consisten en poliimidas (PI) o copolímeros de éstas, o bien contienen estos materiales. Copolímeros adecuados son, por ejemplo, polieterimidas (PEI) y poliamidimidas (PAI). La utilización de poliimidas es ventajosa debido a que éstas presentan una alta resistencia mecánica y una alta estabilidad frente a la temperatura. Además, muestran buenas propiedades de superficie que se pueden ajustar deliberadamente desde hidrófilas hasta hidrófobas.

35 En otra forma de realización de la invención las partículas consisten en polietercetonas (PEK) o copolímero de éstas o bien contienen estos materiales. Especialmente adecuadas son las polieteretercetonas (PEEK). Las polietercetonas son estables a altas temperaturas y muy resistentes a los productos químicos.

40 En otra forma de realización de la invención las partículas consisten en ácidos policarboxílicos o policarboxilatos o copolímeros de éstos, o bien contienen estos materiales. Son adecuados especialmente los homopolímeros y copolímeros, particularmente los copolímeros de bloques. Los copolímeros se fabrican especialmente a base de ácido metacrílico, metacrilatos, metacrilamidas y ésteres de ácido metacrílico, tales como, por ejemplo, metil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, 2-etilhexil-, estearil-, lauril-, ciclohexil-, bencil-, trifluorometil-, hexafluoropropil-, tetrafluoropropil-, metacrilatos, -metacrilamidas y -metacrílico. Se pueden utilizar también los acrilatos, acrilamidas y compuestos de ácido acrílico correspondientes. Gracias al empleo de estos homopolímeros y copolímeros se pueden ajustar
45 deliberadamente las propiedades térmicas deseadas, tales como, por ejemplo, el shut down del separador, la adherencia al material no tejido y al aglutinante y las propiedades de humectación de las partículas.

50 En otra forma de realización de la invención las partículas consisten en caucho o contienen un caucho. Los cauchos están preferiblemente reticulados. Se pueden utilizar cauchos generalmente conocidos, tal como caucho diénico de etileno-propileno (caucho EPDM). En particular, el caucho EPDM presenta una alta elasticidad y una buena resistencia química, especialmente frente a medios orgánicos polares, y puede ser utilizado a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. Se pueden utilizar también, por ejemplo, cauchos seleccionados entre caucho natural, caucho de isopreno, caucho de butadieno, caucho de cloropreno, caucho de estireno-butadieno y caucho de nitrilo-butadieno. Los polímeros de estos cauchos contienen enlaces dobles insaturados reticulables y se denominan cauchos R. Estos cauchos están preferiblemente reticulados. Pueden utilizarse, por ejemplo, como homopolímeros o
55 copolímeros, especialmente copolímeros de bloques.

Se pueden utilizar también cauchos fluorados, tales como perfluorocaucho (FFKM), fluorocaucho (FKM) o caucho de

propileno-tetrafluoretileno (FPM), así como copolímeros de éstos. Se prefiere especialmente el FFKM. Estos aglutinantes, especialmente el FFKM se caracterizan por un alto intervalo de temperaturas de uso, muy buena estabilidad frente a medios y productos químicos y un hinchamiento muy pequeño. Por tanto, son adecuados especialmente para aplicaciones en un entorno agresivo a altas temperaturas, tal como en pilas de combustible.

5 En una forma de realización preferida de la invención las partículas consisten en un polímero fluorado o halogenado o lo contienen. Este polímero puede estar fabricado, por ejemplo, a base de fluoruro de vinilideno (VDF), politetrafluoretileno (PTFE), hexafluorpropileno (HFP) o clorotrifluoretileno (CTFE). En este caso, se pueden utilizar, por ejemplo, homopolímeros o copolímeros, especialmente copolímeros de bloques. Los copolímeros pueden consistir en diferentes monómeros halogenados o pueden ser copolímeros de monómeros halogenados con otros
10 monómeros. Los polímeros y los monómeros pueden estar completamente fluorados o clorados o bien parcialmente fluorados o clorados. En una forma de realización especial de la invención la proporción de comonómeros de los monómeros halogenados, especialmente de HFP y CTFE, en el polímero total está comprendida entre 1 y 25% en peso. Los polímeros halogenados se caracterizan por una alta estabilidad frente a la temperatura y una alta estabilidad frente a los productos químicos, así como por una buena humectabilidad. Son adecuados especialmente
15 para uso con aglutinantes fluorados o parcialmente fluorados. Gracias a la utilización y la selección de copolímeros se pueden variar la estabilidad frente a la temperatura y la temperatura de elaboración a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. Se puede adaptar así la temperatura de elaboración del aglutinante a la temperatura de fusión de las partículas. Además, se posibilita el ajuste de una temperatura shut-down.

20 Se prefiere especialmente el empleo de un copolímero de PTFE y ácido perfluoro-3,6-dioxa-4-metil-7-octen-sulfónico (PFSA). Éste puede obtenerse en la firma Dupont bajo la denominación comercial Nafion. Éste es ventajoso según la invención, ya que presenta una buena conductividad de cationes y protones.

El empleo de polímeros orgánicos para las partículas permite una fusión sin problemas de las partículas a fin de lograr un "efecto shut-down". Además, se puede fabricar una capa que se puede cortar a medida sin problemas y sin desmigajarse. Se produce generalmente un desmigajado de la capa cuando se presenta una proporción
25 relativamente alta de partículas inorgánicas en la capa. Ante este antecedente, es imaginable emplear mezclas de partículas diferentes o de partículas de núcleo-cáscara (core-shell). Se puede producir de este modo un cierre paso a paso o escalonado de los poros al aumentar la temperatura.

Los aglutinantes y las partículas utilizables según la invención, especialmente las partículas orgánicas, son preferiblemente estables en alto grado frente a la temperatura. Preferiblemente, los aglutinantes y/o las partículas son estables a temperaturas a 100, 150, 175 ó 200°C. Esto hace posible su utilización en pilas de combustible.

En contraste con materiales no tejidos conocidos, el material no tejido según la invención se puede fabricar sin partículas inorgánicas. En la invención no están contenidas partículas inorgánicas o partículas con constituyentes inorgánicos.

Las partículas utilizables según la invención pueden fabricarse con arreglo a métodos conocidos. Así, se conocen procedimientos en los que se obtienen ya partículas adecuadas, especialmente de forma esférica, como producto de reacción de la polimerización. Procedimientos preferidos son la polimerización en emulsión o la polimerización en dispersión.

En otra forma de realización se obtienen las partículas por elaboración adicional de polímeros. Por ejemplo, se pueden moler granulados de polímero. Eventualmente, se utilizan a continuación procedimientos de separación, tal como el cribado, para obtener la distribución de tamaños deseada. Las partículas pueden consistir en mezclas de tamaños de partícula diferentes. Se pueden variar así la porosidad y la distribución de tamaños de poros.

Las fibras del material no tejido podrían estar fabricadas también a base de polímeros orgánicos, especialmente de politereftalato de butilo, politereftalato de etileno, poliacrilonitrilo, polifluoruro de vinilideno, polieteretercetonas, polinaftalato de etileno, polisulfonas, poliimida, poliéster, polipropileno, polioximetileno, poliamida o polivinilpirrolidona. Es imaginable también la utilización de fibras bicomponente que presenten los polímeros anteriormente citados. El empleo de estos polímeros orgánicos permite fabricar una capa que muestra solamente una pequeña contracción térmica. Además, estos materiales son ampliamente estables en el aspecto electroquímico frente a los electrolitos y gases utilizados en baterías y condensadores.

La longitud media de las fibras del material no tejido podría sobrepasar el diámetro medio de las mismas en al menos el doble, preferiblemente en un múltiplo. Gracias a esta configuración concreta se puede fabricar un material no tejido especialmente resistente al desgarro, ya que las fibras pueden entrelazarse unas con otras.

Al menos un 90% de las fibras del material no tejido podrían presentar un diámetro medio de a lo sumo 12 µm. Esta ejecución concreta permite la construcción de una capa con tamaños relativamente pequeños de los primeros poros. Se puede lograr una porosidad aún más fina haciendo que al menos un 40% de las fibras del material no tejido presenten un diámetro medio de a lo sumo 8 µm.

5 La capa podría caracterizarse por un espesor de a lo sumo 100 μm . Una capa de este espesor se puede arrollar aún sin problemas y permite un funcionamiento muy seguro de la batería. Preferiblemente, el espesor podría ascender a lo sumo a 60 μm . Este espesor permite una capacidad de arrollamiento mejorada y, no obstante, un funcionamiento seguro de la batería. De manera especialmente preferida, el espesor podría ascender a lo sumo a 25 μm . Con capas de este espesor se pueden construir baterías y condensadores muy compactos. En otras formas de realización el espesor es de al menos 3, 5 ó 10 μm , estando comprendido especialmente entre 5 y 100 o entre 10 y 60 μm .

10 La capa podría presentar una porosidad de al menos un 25%. Debido al espesor de su material, una capa de esta porosidad reprime de manera especialmente efectiva la formación de cortocircuitos. Preferiblemente, la capa podría presentar una porosidad de al menos un 35%. Mediante una capa de esta porosidad se puede producir una batería con alta densidad de potencia. No obstante, la capa aquí descrita muestra, junto con una alta porosidad, unos segundos poros muy pequeños, de modo que no se pueden formar excrescencias del tipo de dendritas pasantes de una cara a la otra cara de la capa. Ante este antecedente, es imaginable que los segundos poros formen una estructura de tipo laberíntico en la que no se puedan formar excrescencias del tipo de dendritas pasantes de una cara a la otra cara de la capa. En otra forma de realización la porosidad está comprendida entre 25 y 70, especialmente entre 35 y 60%.

15 La capa podría presentar tamaños de poros de a lo sumo 3 μm . La selección de este tamaño de poro ha demostrado ser especialmente ventajosa para evitar cortocircuitos. De manera especialmente preferida, los tamaños de poros podrían ascender a lo sumo a 1 μm . Una capa de esta clase evita de manera especialmente ventajosa cortocircuitos por crecimiento de dendritas metálicas, por polvo de abrasión de partículas de los electrodos y por contacto directo de los electrodos bajo sollicitación de presión.

20 La capa podría mostrar una fuerza de tracción máxima en dirección longitudinal de al menos 15 newton/5 cm. Una capa de esta resistencia puede arrollarse sobre los electrodos de una batería especialmente sin problemas y sin desgarrarse.

25 Es también objeto de la invención un procedimiento para fabricar una capa según la invención. En este caso, se prepara primero una solución o dispersión de las partículas (3) y eventualmente un aglutinante. Se recubren las fibras (1) del material no tejido con la dispersión. A continuación, se seca y/o calienta eventualmente el material no tejido revestido.

En una forma de realización preferida de la invención se prepara primero una dispersión. Ésta contiene el aglutinante, las partículas y eventualmente otros aditivos.

30 Los aditivos pueden seleccionarse de modo que influyan sobre la reología y, por tanto, la elaboración y/o la estabilidad de la dispersión. Pueden utilizarse aditivos de dispersión usuales tales como ácidos, bases, tensioactivos, por ejemplo tensioactivos iónicos o no iónicos, polímeros, tales como poliacrilatos, oligoéteres, poliéteres y polielectrolitos. Las partículas utilizadas pueden presentarse ya como dispersión después de su fabricación o se proporcionan por el fabricante en forma de una dispersión. Eventualmente, se tienen que dispersar primero. En este caso, se pueden utilizar coadyuvantes de dispersión corrientes, tales como tensioactivos y emulgentes.

35 Para la preparación de la dispersión se juntan los componentes y se les homogeneiza bajo agitación y eventualmente bajo calentamiento. La dispersión es preferiblemente una dispersión acuosa. Sin embargo, puede utilizarse también una dispersión en un disolvente o en una mezcla de agua/disolvente. El contenido de materia sólida de la dispersión está comprendido ventajosamente entre 5 y 70, preferiblemente entre 20 y 65 y de manera especialmente preferida entre 25 y 55% en peso.

40 La dispersión puede aplicarse sobre el material no tejido según procedimientos de revestimiento conocidos. En formas de realización especiales se reviste un material no tejido con procedimientos de revestimiento corrientes, preferiblemente de manera contigua o bien semicontinua. Procedimientos adecuados son, por ejemplo, el rasquetado, rociado, laminación, revestimiento en cortina (curtain coating), sistemas de rodillos, como, por ejemplo, sistemas de 2, 3 y 5 rodillos, sistemas combinados de 3 rodillos, sistemas de microrrodillos, sistemas de laminación inversa, sistemas de rodillos grabados, sistemas de inmersión, sistemas de boquillas ranuradas, sistemas de cuchillas, sistemas de doble cara, sistemas Commabar, aplicación de espuma o, preferiblemente, impregnación. La velocidad de revestimiento puede extenderse aquí de 0,5 a 1000 o de 0,5 a 200 m/min, preferiblemente de 20 a 200 o de 20 a 1000 m/min y de manera especialmente preferida de 50 a 200 o de 50 a 100 m/min. A continuación, se seca preferiblemente y se consolida eventualmente el material no tejido revestido. El revestimiento puede secarse a una temperatura de 50 a 500°C o de 50 a 200°C, preferiblemente de 100 a 200°C y de manera especialmente preferida de 120 a 200°C. El calentamiento y/o el secado pueden efectuarse tanto en contacto (calandrado, secador de tambor) como sin contacto (aire templado, aire caliente, radiación IR, microondas) o por otros métodos de calentamiento según el estado de la técnica.

55 La capa aquí descrita puede utilizarse como separador especialmente en baterías y condensadores, ya que impide cortocircuitos de una manera especialmente eficaz.

Puede emplearse también en pilas de combustible como estrato o membrana de difusión de gas, ya que muestra buenas propiedades de humectación y puede transportar líquidos.

5 Existen diferentes posibilidades para ejecutar y perfeccionar de manera ventajosa las enseñanzas de la presente invención. A este fin, hay que remitirse, por un lado, a las reivindicación adjuntas y, por otro lado, a la explicación siguiente de un ejemplo de realización preferida de la invención con ayuda del dibujo.

En combinación con la explicación del ejemplo de realización preferido de la invención ayudándose del dibujo se explican también ejecuciones y perfeccionamiento generalmente preferidos de estas enseñanzas.

Breve descripción del dibujo

En el dibujo muestran:

10 La figura 1, una fotografía con microscopio electrónico tramado de una capa en la que las partículas se presentan en unos primeros poros de un material no tejido y forman una zona porosa rellena de partículas,

La figura 2, una fotografía con microscopio electrónico tramado de las partículas de una zona rellena que está configurada como revestimiento, y

15 La figura 3, una fotografía con microscopio electrónico tramado fuertemente ampliada de las partículas de una zona rellena.

Exposición de la invención

Métodos de medida:

En los ejemplos de realización se han empleado los métodos de medida siguientes:

20 El tamaño medio de poros se determinó según ASTM E 1294 (procedimiento de prueba para las características del tamaño de poros de filtros de membrana empleando un aparato automático de medida de la porosidad frente a líquidos).

Para la determinación del peso específico se troquelaron tres respectivas muestras de un tamaño de 100x100 mm, se pesaron las muestras y se multiplicó por cien el valor de medida.

25 Los espesores se midieron con un aparato de medida de espesor de precisión modelo 2000 U/Elektrik. La superficie de medida era de 2 cm² y la presión de medida era de 1000 cN/cm².

La porosidad se calculó a partir de los espesores, el peso y las densidades de los materiales empleados.

Para la determinación del encogimiento se troquelaron modelos de 100x100 mm de tamaño y se almacenaron durante 10 minutos a 120°C en un secador de laboratorio de la firma Mathis. A continuación, se determinó el encogimiento de los modelos.

30 Ejemplo comparativo 1

A 200 partes de una dispersión de PTFE al 60% (Dyneon TF 5032R, firma 3M, tamaño medio de partículas 160 nm) se agregaron con agitación constante 50 partes de una solución de CMC (carboximetilcelulosa). A continuación, se agregaron 13,3 partes de una dispersión de SBR (caucho de estireno-butadieno) al 40% y 50 partes de agua desionizada, también con agitación. Se agitó la solución durante 2 horas y se ensayó su estabilidad durante al menos 24 horas. La viscosidad de la solución obtenida era de 200 cP a un valor de pH de 9,5.

Revestimiento

Un material no tejido de PET de 30x49,5 cm de tamaño (espesor: 20 µm, peso específico: 11,6 g/m²) fue impregnado con la solución interior, conducido a través de un laminador de prensado (velocidad aproximadamente 1 m/min, 0,7 bares de presión) y secado a 120°C.

40 Se obtuvo un material no tejido impregnado con un peso específico de 23 g/m² y un espesor de 27 µm. La porosidad calculada era de 50,3%.

Ejemplo comparativo 2

45 A 200 partes de una dispersión de PTFE al 60% (Dyneon TF 5032R, firma 3M, tamaño medio de partículas 160 nm) se añadieron bajo agitación constante 100 partes de una solución de CMC (carboximetilcelulosa) al 1%. Seguidamente, se agregaron bajo agitación 10 partes de una dispersión acuosa de SBR (caucho de estireno-butadieno) (40% de proporción de sólidos, tamaño de partículas 120 nm). Se agitó la solución durante 2 horas y se

ensayó su estabilidad durante al menos 24 horas. La viscosidad de la solución obtenida era de 17000 cP a un valor de pH de 9,8.

Revestimiento

5 Un material no tejido de PET de 30x49,5 cm de tamaño (espesor: 20 µm, peso específico: 11,3 g/m²) fue revestido a 60°C con la pasta anterior por medio de un procedimiento de rasqueteado y a continuación fue secado a 120°C. Se obtuvo un material no tejido impregnado con un peso específico de 30 g/m² y un espesor de 32 µm. La porosidad calculada era de 42,1%.

Ejemplo comparativo 3

10 A 200 partes de una dispersión de PTFE al 60% (Dyneon TF 5032R, firma 3M, tamaño medio de partículas 160 nm) se añadieron bajo agitación constante 180 partes de una solución de CMC (carboximetilcelulosa) al 1%. Seguidamente, se agregaron, también bajo agitación, 50 partes de una dispersión de PVDF (polifluoruro de vinilideno) al 59% (KYNAR 301F, firma Arkema, tamaño medio de partículas 0,25 µm). Se agitó la solución durante 2 horas y se ensayó su estabilidad durante al menos 24 horas. La viscosidad de la solución obtenida era de 350 cP y tenía un valor de pH de 9,9.

15 **Revestimiento**

Un material no tejido de PET de 15 cm de anchura (espesor: 20 µm, peso específico: 11,3 g/m²) fue revestido continuamente por medio de un procedimiento de revestimiento por laminación y secado a 120°C.

Se obtuvo un material no tejido impregnado con un peso específico de 40 g/m² y es un espesor de 42 µm. La porosidad calculada era de 47%.

20 **Ejemplo comparativo 4**

A 200 partes de una dispersión de PVDF al 57% (KYNAR 301F, firma Arkema, tamaño medio de partículas 0,25 µm) se añadieron bajo agitación constante con un agitador de paletas 200 partes de una solución de PVP (polivinilpirrolidona) al 2% (Luvitec K90, firma BASF). Se agitó la solución durante 2 horas y se ensayó su estabilidad durante al menos 24 horas. La viscosidad de la solución obtenida era de 150 cP y tenía un valor de pH de 7,1.

25 **Revestimiento**

Un material no tejido de PET de 15 cm de anchura (espesor: 20 µm, peso específico: 11,3 g/m²) fue revestido continuamente por medio de un procedimiento de revestimiento por laminación y secado a 120°C.

Se obtuvo un material no tejido impregnado con un peso específico de 26,5 g/m² y un espesor de 30 µm. El tamaño medio de poros era de 0,18 µm y la porosidad calculada era de 44%.

30 **Ejemplo comparativo 5**

35 A 180 partes de una solución de CMC (carboximetilcelulosa) al 1% se añadieron 150 partes de una dispersión de óxido de aluminio al 60% (Al₂O₃) (tamaño medio de partículas 0,7 µm) y se agitó el conjunto durante 30 minutos. Seguidamente, se agregaron, también bajo agitación, 35 partes de una dispersión de PVDF (polifluoruro de vinilideno) al 59% (KYNAR 301F, firma Arkema, tamaño medio de partículas 0,25 µm). Se agitó la solución durante 2 horas y se ensayó su estabilidad durante al menos 24 horas. La viscosidad de la solución obtenida era de 150 cP y ésta tenía un valor de pH de 9,9.

Revestimiento

40 Un material no tejido de PET de 15 cm de anchura (espesor: 20 µm, peso específico: 11,3 g/m²) fue revestido continuamente con la solución anterior por medio de un procedimiento de revestimiento por laminación y secado a 120°C.

Se obtuvo un material no tejido impregnado con un peso específico de 26,6 g/m² y un espesor de 34 µm. El tamaño medio de poros era de 0,22 µm y la porosidad calculada era de 69%.

Ejemplo comparativo 6

45 A 50 partes de una solución de PVP al 16,7% (Luvitec K90, firma BASF) se añadieron bajo agitación constante 62 partes de polvo de PVDF (polifluoruro de vinilideno, KYNAR 301F, firma Arkema, tamaño medio de partículas 0,25 µm) y 87 partes de agua desionizada. Se agitó fuertemente la carga durante 4 horas y se ensayó su estabilidad durante al menos 24 horas. La viscosidad de la pasta de revestimiento obtenida era de 3000 cP.

Revestimiento

Un material no tejido de PET de 21 cm x 29,7 cm (espesor: 12 µm, peso específico: 9,2 g/m²) fue revestido con ayuda de una rasqueta de laboratorio (velocidad 20 m/mn) y secado a 120°C.

5 Se obtuvo un material no tejido impregnado con un peso específico de 17 g/m² y un espesor de 25 µm. La porosidad calculada era de 53%.

Ejemplo 7

10 A 50 partes de una solución de PVP al 16,7% (K90) se añadieron bajo agitación constante 13 partes de polvo de PVDF (polifluoruro de vinilideno, KYNAR 301F, firma Arkema, tamaño medio de partículas 0,25 µm) y 4 partes de PVP K30 (Luvitec K30, firma BASF). Se agitó fuertemente la carga durante 4 horas y se ensayó su estabilidad durante al menos 24 horas.

Revestimiento

Un material no tejido de PET de 21 cm x 29,7 cm de tamaño (espesor: 12 µm, peso específico: 9,2 g/m²) fue empapado con la solución anterior, conducido a través de un laminador de prensado (presión: 1 bar) secado a 120°C y calandrado seguidamente a 160°C.

15 Se obtuvo un material no tejido impregnado con un peso específico de 24 g/m² y un espesor de 26 µm. La porosidad calculada era de 42% y el tamaño medio de poros era de 0,19 µm.

Tabla 1: Resumen de los ejemplos 1 a 7

Modelo	Procedimiento	Espesor [µm]	Peso [g/m ²]	Encogimiento [% después de 10 min @ 120°C]	Porosidad [%]	Tamaño medio de poros [µm]
Ej. 1	Impregnación	27	23		50,3	
Ej. 2	Rasqueteado	32	30		42,1	
Ej. 3	Revestimiento por laminación	42	40		47	
Ej. 4	Revestimiento por laminación	30	26,5	1,3	44	0,18 µm
Ej. 5	Revestimiento por laminación	34	26,6	0	69	0,22 µm
Ej. 6	Rasqueteado	25	17		53	
Ej. 7	Impregnación	26	24	1,2	42	0,19 µm

Ejemplo 8:

20 La figura 1 muestra una capa con un cuerpo de base de material no tejido, en donde el cuerpo de base consiste en fibras 1 y presenta unos primeros poros 2 formados por las fibras 1, en donde el cuerpo de base está relleno al menos parcialmente de partículas 3 y en donde las partículas 3 rellenan al menos parcialmente los poros 2 y forman zonas 4 rellenas de partículas 3.

25 La figura 3 muestra zona rellena 4 en una vista ampliada. Con referencia a la figura 3, las partículas 3 forman unos segundos poros 5 en las zonas rellenas 4, siendo el diámetro medio de las partículas 3 mayor que el tamaño de poro medio de la mayoría de los segundos poros 5. Las partículas 3 son de forma esférica y tienden zonalmente a formar un empaquetamiento de esferas muy denso.

La figura 2 muestra un revestimiento a base de las partículas 3 que está aplicado sobre el material no tejido.

30 Las figuras 1 a 3 representan fotografías con microscopio electrónico tramado de una capa con un material no tejido cuyas fibras 1 están fabricadas de poliéster. Las partículas 3 están configuradas en forma de esferas y constituyen zonalmente unos aglomerados que rellenan los primeros poros 2 del material no tejido. Las fibras 1 muestran un diámetro medio de menos de 12 µm. La capa presenta un espesor de 25 µm. Muestra una contracción en dirección transversal de menos de un 1% a una temperatura de 170°C.

35 El diámetro medio de las partículas 3 asciende a 200 nm. Las partículas 3 consisten en polifluoruro de vinilideno y se han fijado a las fibras 1 por medio de un aglutinante de polivinilpirrolidona.

- 5 El diámetro medio de las partículas 3 se determina a partir del número de partículas 3 en la zona rellena 4. Preferiblemente, las partículas 3 muestran una estrecha curva de distribución, es decir, un diámetro medio con pequeña desviación estándar. Los tamaños de poro medios de la mayor parte de los segundos poros 5, concretamente de la mayoría de ellos, es inferior a 200 nm. Por tamaño de poro medio de un segundo poro 5 se entiende el diámetro de una esfera ficticia 6 que presenta el mismo volumen que el poro 5. La esfera ficticia 6 está situada entre las partículas 3 de tal manera que toca las superficies de las partículas contiguas 3. Las esferas ficticias 6 que identifican la dimensión de los poros 5 se han representado en la figura 3 como círculos huecos enmarcados en negro.
- 10 Una curva de distribución cuyo eje x muestre los tamaños medios de los segundos poros 5 y cuyo eje y muestre el número o frecuencia de los tamaños de poro medios documentaría que más de un 50% de los segundos poros 5 muestran tamaños de poro medios que están por debajo de 200 nm.
- Respecto de otras ejecuciones y perfeccionamientos ventajosos de las enseñanzas según la invención se remite al lector, por un lado, a la parte general de la descripción y, por otro, a las reivindicaciones adjuntas.
- 15 Por último, cabe destacar muy especialmente que el ejemplo de realización antes elegido de forma puramente arbitraria sirve únicamente para explicar las enseñanzas según la invención, pero éstas no quedan limitadas a este ejemplo de realización.

REIVINDICACIONES

1. Capa con un cuerpo de base de material no tejido, en la que el cuerpo de base consiste en fibras (1) y presenta unos primeros poros (2) formados por las fibras (1), en la que el cuerpo de base está relleno al menos parcialmente de partículas (3), en la que las partículas (3) rellenan al menos parcialmente los primeros poros (2) y forman zonas (4) rellenas de partículas (3), en la que las partículas (3) forman unos segundos poros (5) en las zonas rellenas (4), en la que el diámetro medio de las partículas (3) es mayor que el tamaño de poro medio de la mayoría de los segundos poros (5), en la que al menos una parte de las zonas rellenas (4) está configurada como un revestimiento del cuerpo de base con las partículas (3), en la que las partículas (3) se han fabricado a base de polímeros orgánicos que se han seleccionado en el grupo de poliacetales, copolímeros de policicloolefinas, poliésteres, poliimididas, polietercetonas, ácidos policarboxílicos, policarboxilatos, cauchos, polímeros halogenados y polímeros insaturados, así como copolímeros y mezclas de los mismos y/o en el grupo de polipropileno, polivinilpirrolidona, polifluoruro de vinilideno, poliéster, polímeros fluorados, polímeros clorados, politetrafluoretileno, perfluor-etileno-propileno (FEP), poliestireno, copolímeros de estireno-butadieno, poliacrilato, polímeros de nitrilo-butadieno, polimetacrilatos, polieteramidas, polieterimididas, polietercetonas, caucho de estireno-butadieno, caucho EPDM, caucho fluorado, así como copolímeros y mezclas de los polímeros antes citados estando comprendido el peso específico de la capa entre 10 y 60 g/m² y estando calandrado el cuerpo de base, **caracterizada** por un calandrado, mostrando las partículas utilizadas en la superficie del material no tejido unos aplanamientos después del calandrado.
2. Capa según la reivindicación 1, **caracterizada** porque las partículas (3) están configuradas en forma esférica.
3. Capa según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque las partículas (3) están distribuidas homogéneamente en la superficie del cuerpo de base.
4. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque las partículas (3) están unidas con el material no tejido por un aglutinante a base de polímeros orgánicos que se han seleccionado en el grupo de los poliésteres, poliamidas, poliéteres, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, compuestos polivinílicos, poliolefinas, cauchos, polímeros halogenados y polímeros insaturados, así como copolímeros y mezclas de los mismos.
5. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque las partículas (3) están unidas con el material no tejido por un aglutinante a base de polímeros orgánicos que se han seleccionado en el grupo de polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, poliacrilato, ácido polimetacrílico, polimetacrilato, poliestireno, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, poliacrilamida y copolímeros de los antes citados, celulosa y sus derivados, poliéter, resina fenólica, resina de melamina, poliuretano, caucho nitrílico (NBR), caucho de estireno-butadieno (SBR), látex, polímeros fluorados, polímeros clorados, siloxanos, compuestos de sililo, silanos, así como copolímeros y mezclas de los antes citados.
6. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque el punto de fusión del aglutinante es inferior a los puntos de fusión de las partículas (3) y/o de las fibras (1).
7. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque las partículas (3) presentan un diámetro medio en el intervalo de 0,01 a 10 µm.
8. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque las fibras (1) del material no tejido se han fabricado a base de polímeros orgánicos que se han seleccionado en el grupo de politereftalato de butilo, politereftalato de etileno, poliacrilonitrilo, polifluoruro de vinilideno, polieteretercetona, polinaftalato de etileno, polisulfona, poliimida, poliéster, polipropileno, polioximetileno, poliamida, polifluoruro de vinilideno o polivinilpirrolidona.
9. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque la longitud media de las fibras (1) del material no tejido sobrepasa su diámetro medio y al menos es superior al doble y preferiblemente a un múltiplo de éste.
10. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque al menos un 90% de las fibras (1) del material no tejido presentan un diámetro medio de a lo sumo 12 µm.
11. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada** porque al menos un 40% de las fibras (1) del material no tejido presentan un diámetro medio de a lo sumo 8 µm.
12. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** por un espesor de a lo sumo 100 µm, preferiblemente de a lo sumo 60 µm y de manera especialmente preferida de 25 µm.
13. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** por una porosidad de al menos un 25%, preferiblemente de al menos un 35%.
14. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada** porque los primeros y los segundos poros

(2, 5) forman una estructura de tipo laberíntico.

15. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada** por un tamaño de los segundos poros (5) de a lo sumo 3 μm y preferiblemente de a lo sumo 1 μm .

5 16. Capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada** por una fuerza de tracción máxima de al menos 15 N/5 cm en dirección longitudinal.

17. Procedimiento para fabricar una capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que

a) se prepara primero un solución o dispersión de las partículas (3) y eventualmente un aglutinante,

b) se revisten las fibras (1) con la dispersión y

c) eventualmente se seca y/o se calienta el material no tejido revestido.

10 18. Uso de una capa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 como separador en pilas de combustible, baterías o condensadores, como estrato de difusión de gas o como membrana.

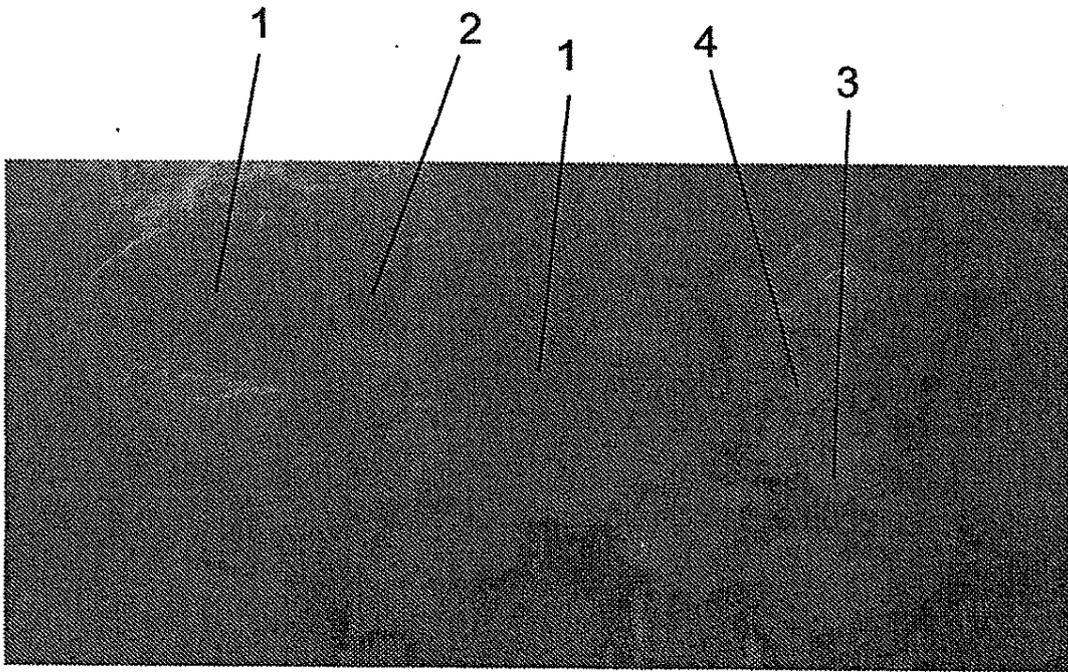


Fig. 1

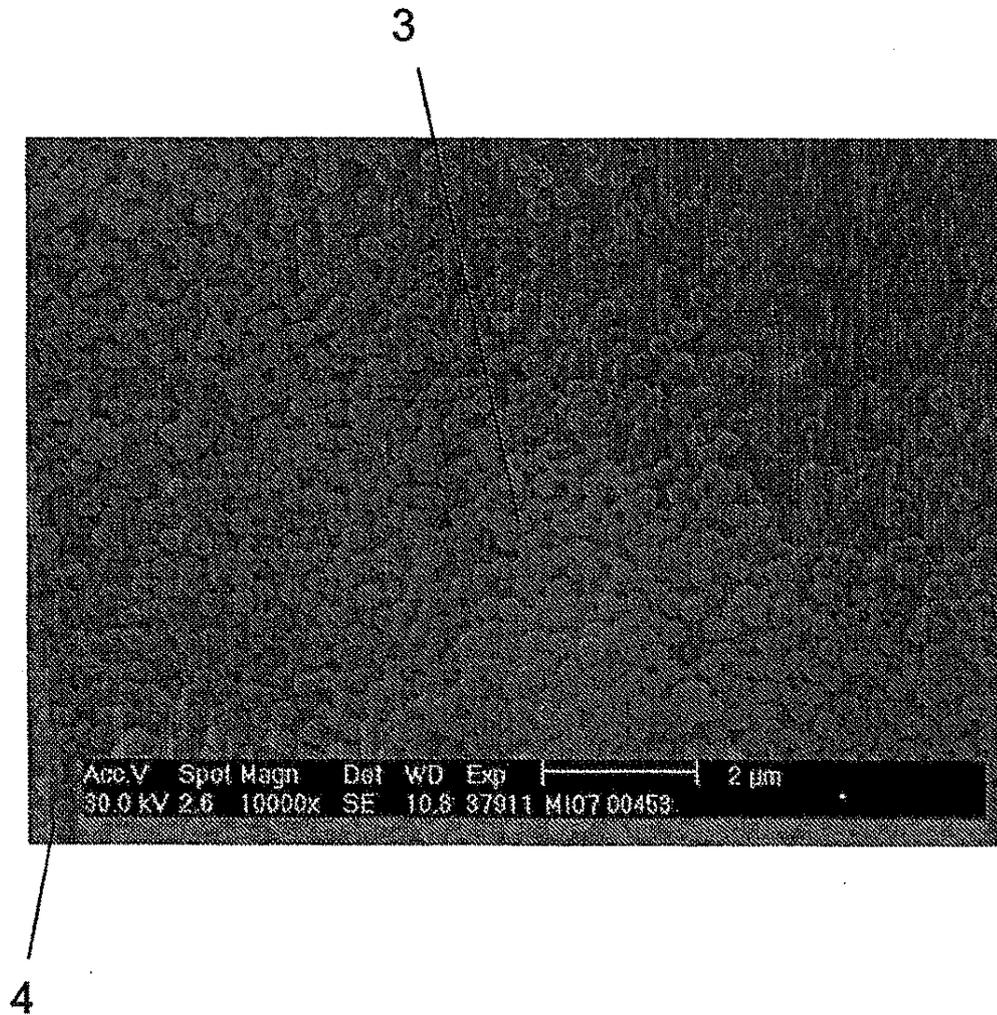


Fig. 2

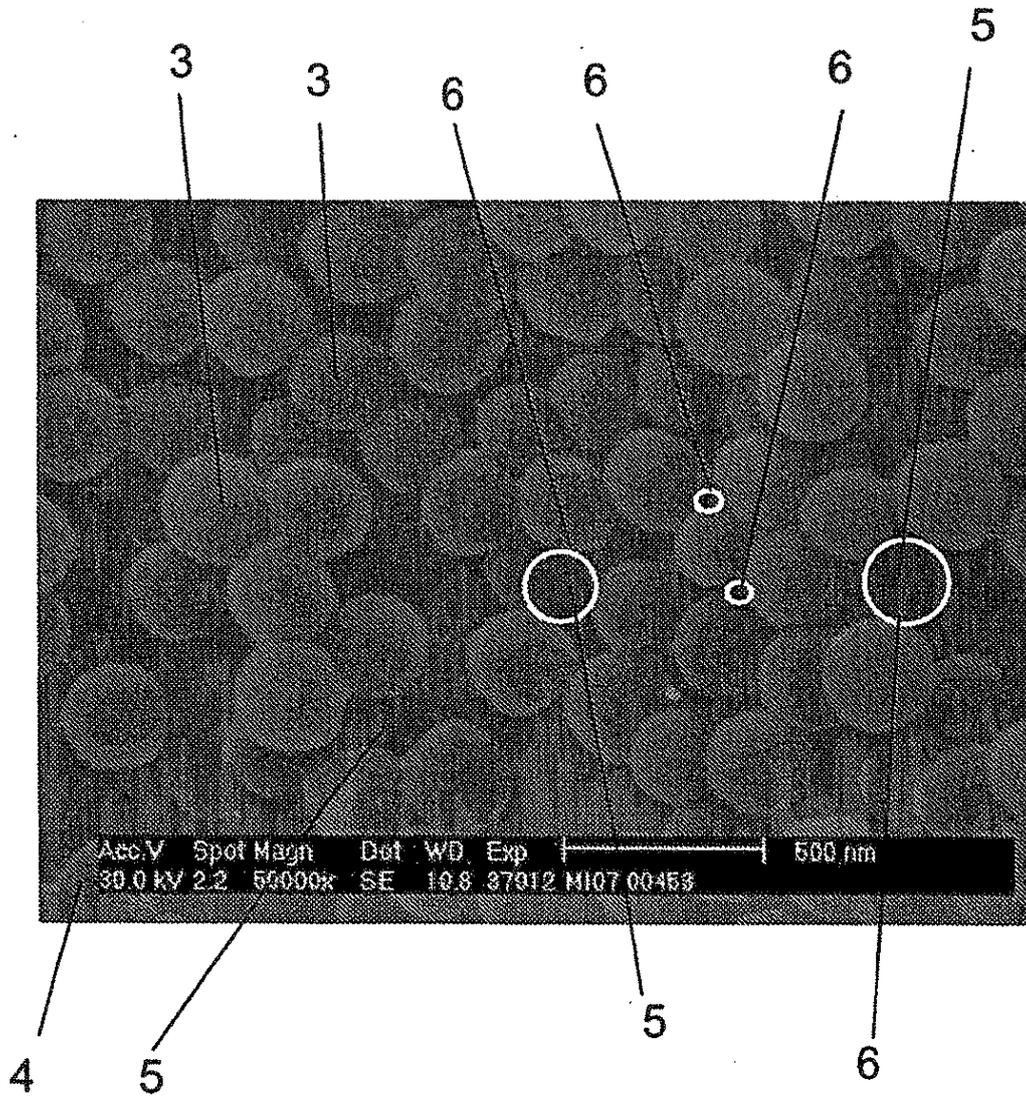


Fig. 3