

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 184**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 50/429 (2011.01)

H01M 50/44 (2011.01)

H01M 50/491 (2011.01)

H01M 50/494 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2021** **PCT/EP2021/078052**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2022** **WO22078959**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2021** **E 21791308 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2024** **EP 4229701**

54 Título: **Separador a base de fibras de celulosa para elementos electroquímicos**

30 Prioridad:

13.10.2020 DE 102020126899

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2025

73 Titular/es:

DELFORTGROUP AG (100.00%)

Fabrikstrasse 20

4050 Traun, AT

72 Inventor/es:

PLAPPERT, SVEN;

VOLGGER, DIETMAR y

MAIR, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 015 184 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

Separador a base de fibras de celulosa para elementos electroquímicos

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un separador para elementos electroquímicos formado por un sustrato de fibra constituido fundamentalmente por fibras fibriladas de celulosa regenerada y pulpa de celulosa con contenido de finos alto. Un separador de este tipo tiene propiedades especialmente favorables, sobre todo en lo que se refiere a la distribución del tamaño de poro.

10 Antecedentes y estado de la técnica

Un elemento electroquímico usualmente comprende al menos un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito, un separador, una carcasa y colectores de corriente. El separador está impregnado del electrolito y tiene la
15 función de separar eléctricamente los dos electrodos. Al mismo tiempo, sin embargo, también debe permitir un flujo de iones lo más libre posible entre los electrodos para que el elemento electroquímico tenga propiedades favorables, en particular una carga rápida y la posibilidad de extraer corrientes altas.

Estos requisitos para el separador significan que debe ser lo más fino posible para que el recorrido de los iones de un
20 electrodo al otro a través de los poros del separador sea corto y se consiga una densidad volumétrica de energía del elemento electroquímico alta; además, significan que debe tener una porosidad alta. En particular, si el elemento electroquímico es un acumulador, la porosidad no debe estar constituida por unos pocos poros grandes, sino por un gran número de poros pequeños, porque los poros pequeños impiden el crecimiento de cristales, especialmente
25 dendritas, en los electrodos. Estos cristales pueden cortocircuitar el acumulador y reducir de ese modo su vida útil y su rendimiento. Es deseable un gran número de poros pequeños, preferentemente de igual tamaño, es decir, una distribución del tamaño de poro con una desviación estándar pequeña.

Además, el separador también debe ser resistente químicamente al electrolito, ya que los elementos electroquímicos
30 pueden recargarse varias veces y suelen estar en uso durante varios años. Por tanto, el separador también debe ser resistente en entornos oxidativos y reductores.

Por razones de seguridad, el separador también debe tener una buena estabilidad térmica para limitar el riesgo de incendio si se daña el elemento electroquímico.

35 Por último, a pesar de su grosor bajo, el separador necesita una resistencia mecánica suficiente para que a partir de él puedan producirse sin dificultades los elementos electroquímicos; y debe absorber el electrolito lo más rápidamente posible y en todo su volumen de poros durante la fabricación para conseguir una conductividad iónica alta.

De acuerdo con el estado de la técnica, esta variedad de requisitos puede satisfacerse principalmente con películas
40 plásticas delgadas que pueden producirse con una calidad muy uniforme. Sin embargo, los plásticos utilizados, normalmente poliolefinas, son en su mayoría termoplásticos y a menudo no lo suficientemente resistentes térmicamente, por lo que los elementos electroquímicos fabricados con ellos presentan problemas relacionados con la seguridad contra incendios, sobre todo porque los plásticos se contraen a altas temperaturas y dejan de impedir el contacto de superficie grande entre los electrodos.

45 Los intentos de utilizar sustratos de fibra como separadores para elementos electroquímicos, especialmente para baterías de iones de litio, no han tenido mucho éxito hasta la fecha porque los sustratos de fibra de resistencia suficiente suelen ser demasiado gruesos y, debido a las materias primas y al proceso de fabricación, los poros son demasiado grandes y la desviación estándar de la distribución del tamaño de poro es demasiado alta. Los separadores
50 fabricados con fibras de celulosa, en particular, han demostrado ser especialmente difíciles con respecto a esto porque están basados en materias primas naturales como las fibras de pulpa de celulosa, que a su vez varían

considerablemente en longitud, grosor y forma, aunque las fibras de celulosa ofrecerían ventajas en cuanto a los aspectos de seguridad, especialmente la estabilidad dimensional a altas temperaturas, y los aspectos ecológicos.

- 5 A pesar de estas bases desfavorables, existe interés en la industria por disponer de separadores para elementos electroquímicos formados fundamentalmente a partir de fibras de celulosa y con propiedades favorables para ser usados en elementos electroquímicos.

Resumen de la invención

- 10 Por lo tanto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar un separador para elementos electroquímicos que esté formado fundamentalmente de fibras de celulosa y cumpla los requisitos de grosor, distribución del tamaño de poro, resistencia y estabilidad química, de modo que las ventajas de seguridad y ecológicas puedan aprovecharse también de forma razonable desde el punto de vista económico.

- 15 Este objetivo se resuelve mediante un separador para elementos electroquímicos de acuerdo con la reivindicación 1 y un método para la fabricación de un separador para elementos electroquímicos de acuerdo con la reivindicación 12. En las reivindicaciones dependientes se indican otras realizaciones ventajosas.

- 20 Los inventores descubrieron que este objetivo puede resolverse mediante un separador para elementos electroquímicos, en donde al menos el 70 % y como máximo el 95 % de la masa del separador está formada por fibras fibriladas de celulosa regenerada y al menos el 3 % y como máximo el 30 % de la masa del separador está formada por pulpa de celulosa con contenido de finos alto, en donde, de las fibras fibriladas de celulosa regenerada que tienen una longitud de al menos 1 mm, al menos el 10 % tienen una estructura ramificada y en donde, en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto, la proporción de fibras que tienen una longitud inferior a 0,2 mm es de al menos el 70 %
25 basado en la longitud acumulada de las fibras en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto.

- Una dificultad importante en la producción de sustratos de fibra que contienen finos es mantener los finos en el sustrato de fibra para que no se pierdan durante la producción del sustrato de fibra y en las etapas de procesamiento posteriores. Los inventores lograron superar esta dificultad utilizando un método de molienda especial que confiere a
30 las fibras de celulosa regenerada una morfología especial. Las fibras obtenidas de celulosa regenerada son principalmente fibriladas y menos cortadas, y se forman estructuras ramificadas en al menos algunas de las fibras, que, según los descubrimientos de los inventores, contribuyen significativamente a retener los finos en el sustrato de fibra. Las estructuras ramificadas se caracterizan principalmente por que las fibrillas no están completamente separadas entre sí, sino que permanecen unidas en un extremo formando una fibra más gruesa. Las estructuras
35 ramificadas se unen entre sí mediante enlaces de hidrógeno y forman una red que contribuye a una gran resistencia y crea la base para sostener otras fibras con estructura ramificada. De este modo se crea una red suficientemente densa que puede admitir los finos. El objetivo principal de los finos es reducir el tamaño de poro y crear una distribución del tamaño de poro con una desviación estándar pequeña.

- 40 La fibrilación de la celulosa regenerada para producir las estructuras ramificadas puede lograrse de forma particularmente favorable en un molino coloidal.

- Las fibras de la celulosa regenerada se muelen de manera que algunas de las fibras tienen una estructura ramificada. De acuerdo con la invención, al menos el 10 % de todas las fibras de celulosa regenerada fibrilada con una longitud
45 de al menos 1 mm tienen una estructura ramificada de este tipo. Preferentemente, la proporción de fibras con una estructura ramificada es mayor y es de al menos el 15 % y más preferentemente de al menos el 20 %, en cada caso basándose en el número de fibras de celulosa regenerada fibrilada con una longitud de al menos 1 mm.

- El separador de acuerdo con la invención está formado a partir de al menos el 70 % y como máximo el 95 %, preferentemente al menos el 75 % y como máximo en 90%, basado en la masa del separador, de fibras fibriladas de
50 celulosa regenerada. Este tipo y la cantidad de fibras en el separador permiten conseguir una buena resistencia para que el separador pueda transformarse también en un elemento electroquímico.

Las fibras de celulosa regenerada son preferentemente fibras hiladas en un disolvente (del inglés "*solvent-spun*"), incluso más preferentemente, son fibras Lyocell®.

5 La densidad lineal de las fibras de celulosa regeneradas antes de la fibrilación es importante para la molienda de las fibras. Preferentemente, la densidad lineal media de las fibras de celulosa regenerada es al menos 0,8 g/10000 m (0,8 dtex) y como máximo 3,0 g/10000 m (3,0 dtex) e incluso más preferentemente al menos 1,0 g/10000 m (1,0 dtex) y como máximo 2,5 g/10000 m (2,5 dtex).

10 La longitud de las fibras de celulosa regeneradas antes de la fibrilación es particularmente importante para la resistencia del separador, en donde las fibras más largas conducen a una mayor resistencia pero también requieren más energía durante la molienda. Preferentemente, la longitud media de las fibras de celulosa regeneradas antes de la fibrilación es de al menos 2 mm y como máximo 8 mm e incluso más preferentemente al menos 3 mm y como máximo 6 mm.

15 El separador de acuerdo con la invención está formado al menos el 3 % y como máximo el 30 %, preferentemente al menos el 5 % y como máximo el 20 %, basado en la masa del separador, de pulpa de celulosa con contenido de finos alto. La pulpa de celulosa con contenido de finos alto produce una distribución del tamaño de poro con una desviación estándar pequeña y una porosidad alta. Una mayor proporción de pulpa de celulosa con contenido de finos alto dificulta la deshidratación de la banda de fibras al producir el separador en una máquina de papel. Además, la pulpa de celulosa con contenido de finos alto es comparativamente compleja de producir y cara. Por lo tanto, los intervalos especificados permiten una combinación especialmente favorable de porosidad, resistencia, costes y tiempo de deshidratación. La fibrilación de las fibras de la celulosa regenerada también da lugar a la formación de finos, algunos de estos pueden incluso estar presentes en el separador en mayor cantidad que los finos de la pulpa de celulosa con contenido de finos alto. Sin embargo, según los descubrimientos de los inventores, los finos de la celulosa regenerada tienen una estructura más gruesa y, por lo tanto, no son tan adecuados para conseguir una porosidad alta con un tamaño de poro medio pequeño y una desviación estándar de la distribución del tamaño de poro baja. Por otra parte, los finos de la pulpa de celulosa con contenido de finos alto tienen una estructura más fina y, por lo tanto, permiten reducir el tamaño de poro medio y la desviación estándar de la distribución del tamaño de poro de forma mucho más eficiente, incluso con un contenido total bajo en el separador. Además, la proporción de finos apenas puede aumentarse mediante una fibrilación aún más intensa de las fibras de celulosa regenerada sin destruir las fibras con estructura ramificada, de modo que en el contexto de la invención la proporción de finos se ajusta suministrando los finos de la pulpa con una elevada proporción de finos.

20

25

30

35 La pulpa con contenido de finos alto se produce de acuerdo con la invención a partir de pulpa de celulosa, en donde la pulpa de celulosa se obtiene preferentemente a partir de maderas blandas, duras u otras plantas como cáñamo, lino, yute, ramio, kenaf, ceiba, coco, abacá, sisal, bambú, algodón o esparto, o a partir de pasta de papel recuperada. También se pueden utilizar mezclas de pulpas de papel de diferentes fuentes para la producción de pulpa de celulosa con contenido de finos alto. Las pulpas de papel se obtienen preferentemente de maderas duras o blandas.

40 De acuerdo con la invención, la pulpa de celulosa con contenido de finos alto se caracteriza por que la proporción de fibras de pulpa de celulosa con una longitud inferior a 0,2 mm es de al menos el 70 % basado en la longitud acumulada de las fibras de pulpa de celulosa. Esto significa que la suma de las longitudes de las fibras de pulpa de celulosa con una longitud inferior a 0,2 mm es al menos el 70 % de la suma de las longitudes de todas las fibras de pulpa de celulosa en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto. Los finos ayudan a reducir aún más los poros y crean una distribución del tamaño de poro con una desviación estándar pequeña y una porosidad alta. Preferentemente, el contenido de finos en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto es, consecuentemente, más elevado, de modo que la proporción de fibras de pulpa de celulosa con una longitud inferior a 0,2 mm es de al menos el 80 %, incluso más preferentemente al menos el 90 %, en cada caso basado en la longitud acumulada de las fibras de pulpa de celulosa en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto. Este contenido de finos puede determinarse mediante un método de análisis de imágenes según la norma ISO 16065-2:2014.

45

50

La pulpa de celulosa nanofibrilada o microfibrilada puede ser muy adecuada como pulpa de celulosa con contenido de finos alto y está disponible en el mercado, por ejemplo, con el nombre Exilva-F-01, de la empresa Borregaard.

55 En realizaciones preferidas, las propiedades del separador pueden mejorarse aún más ajustando la longitud y el grosor

de los finos de forma aún más precisa en el proceso de producción de la pulpa de celulosa con contenido de finos alto, de forma que se producen fibras aún más cortas y finas que se denominan finos secundarios. Los finos secundarios son fibras con una longitud L que es inferior a $100\text{ }\mu\text{m}$ y un grosor D en μm que satisface la desigualdad

$$D \leq 50 - 0,3 \cdot L$$

en donde L debe indicarse en μm . Preferentemente, la proporción de finos secundarios en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto es de al menos el 40 %, incluso más preferentemente al menos el 60 %, en cada caso basado en la longitud acumulada de las fibras en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto. La proporción de finos secundarios también puede determinarse mediante un método de análisis de imágenes conforme a la norma ISO 16065-2:2014. Por ejemplo, el dispositivo de medición L&W Fiber Tester Plus de Lorentzen & Wettre puede utilizarse para determinar la longitud y el grosor de las fibras y su distribución.

El separador de acuerdo con la invención puede contener otros componentes que el experto en la materia puede seleccionar según su experiencia para adaptarse al proceso de fabricación, incluyendo, por ejemplo, alcohol polivinílico, polietilenglicol, fluoruro de polivinilideno, guaran, almidón, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, dialdehídos como el glioxal, y cargas inorgánicas como caolín, dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de circonio (ZrO_2) o carbonato de calcio (CaCO_3).

El separador de acuerdo con la invención también puede contener otras fibras además de las fibras fibriladas de celulosa regenerada y la pulpa de celulosa con contenido de finos alto. Puede incluir, por ejemplo, fibras hechas de derivados de la celulosa, fibras no fibriladas de celulosa regenerada, fibras de vidrio, fibras plásticas, como las fibras de poliolefinas, tal como polietileno o polipropileno; de poliésteres, tal como tereftalato de polietileno o ácidos polilácticos; de poliéteres, polisulfonas, poliuretanos, poliamidas, poliimidas, alcohol polivinílico, poliacrilonitrilo, sulfuro de polifenileno o de copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

Sin embargo, la proporción de otras fibras tomadas en conjunto es, preferentemente, como máximo el 10 %, incluso más preferentemente como máximo el 5 % de la masa del separador.

El separador de acuerdo con la invención debe ser delgado para que los iones que fluyen en el electrolito sólo tengan que recorrer un recorrido corto a través de los poros del separador entre los dos electrodos y el elemento electroquímico fabricado con él tenga una densidad volumétrica de energía alta. Por otro lado, se requiere un cierto grosor para aislar eléctricamente los electrodos entre sí y conseguir una buena resistencia del separador. Preferentemente, el grosor del separador de acuerdo con la invención es de al menos $10\text{ }\mu\text{m}$ y como máximo $55\text{ }\mu\text{m}$, incluso más preferentemente de al menos $12\text{ }\mu\text{m}$ y como máximo $35\text{ }\mu\text{m}$. El grosor del separador puede determinarse en una sola hoja según la norma ISO 534:2011.

El peso por unidad de superficie del separador garantiza una buena resistencia, pero el grosor y los costes de material también aumentan con el peso por unidad de superficie. Por lo tanto, el peso por unidad de superficie del separador de acuerdo con la invención es, preferentemente, de al menos 8 g/m^2 y como máximo 30 g/m^2 , incluso más preferentemente de al menos 12 g/m^2 y como máximo 25 g/m^2 . El peso por unidad de superficie puede determinarse según la norma ISO 536:2012.

La porosidad de un separador es la relación entre el volumen de poros y el volumen total del separador y suele expresarse en porcentaje. La porosidad del separador puede estimarse a partir del grosor y el peso por unidad de superficie, medido cada uno según la norma ISO 534:2011, y de la densidad de las fibras, en donde se puede seleccionar para las fibras una densidad de 1500 kg/m^3 . Bajo estos supuestos, la porosidad μ puede calcularse como la relación entre el volumen de poros y el volumen total del separador mediante

$$\mu = 1 - \frac{2m}{3d}$$

en donde m es el peso por unidad de superficie en g/m^2 y d es el grosor en μm y la porosidad se obtiene como un

valor entre 0 y 1 y puede convertirse en porcentaje multiplicando por 100. La porosidad debe ser lo más alta posible, pero está limitada en su valor superior principalmente por la resistencia mecánica necesaria y el requisito de que los poros sean lo más pequeños posible. Preferentemente, la porosidad es de al menos 30 % y como máximo 85 %, incluso más preferentemente de al menos 35 % y como máximo 75 %.

5

La distribución del tamaño de poro, el tamaño de poro efectivo medio y la desviación estándar del tamaño de poro efectivo medio pueden determinarse mediante porosimetría de flujo capilar de acuerdo con la norma ASTM F316-03(2019) *Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test*. El caudal de un medio a través del separador se determina a medida que aumenta la diferencia de presión.

10 Este método de medición es especialmente adecuado para los separadores, ya que sólo se miden los poros que atraviesan el separador y el punto más estrecho de cada poro determina el caudal. Estas características de los poros también son importantes para la conducción de iones a través del separador.

15 Los poros del separador no deben superar un tamaño determinado, para limitar el crecimiento de dendritas en los electrodos. y deben ser del mismo tamaño, es decir, tener una distribución del tamaño de poro con una desviación estándar pequeña. Por lo tanto, el tamaño de poro efectivo medio es preferentemente de al menos 40 nm y como máximo 1000 nm, preferentemente de al menos 50 nm y como máximo 800 nm.

20 Normalmente, los tamaños de poro efectivos en los separadores de acuerdo con la invención se distribuyen monomodalmente, de manera que la anchura de la distribución del tamaño de poro puede caracterizarse bien por la desviación estándar del tamaño de poro efectivo medio. Por lo tanto, la desviación estándar del tamaño de poro efectivo medio en el separador de acuerdo con la invención es, preferentemente, de al menos 3 nm y como máximo 200 nm, incluso más preferentemente de al menos 3 nm y como máximo 100 nm. Como alternativa o además de la desviación estándar del tamaño de poro efectivo medio, la distribución del tamaño de poro también puede

25 caracterizarse por el tamaño de poro efectivo D_{90} , en donde D_{90} se determina de manera que el 90 % del flujo tiene lugar a través de poros con tamaños de poro efectivos que no superan el valor D_{90} . El tamaño de poro efectivo D_{90} es preferentemente de al menos 100 nm y como máximo 1500 nm, incluso más preferentemente de al menos 200 nm y como máximo 1000 nm.

30 La resistencia del separador es importante para procesar el separador en un elemento electroquímico. La resistencia puede caracterizarse por la resistencia a la tracción y determinarse según la norma ISO 1924-2:2008. Debido a la naturaleza del proceso de fabricación y a que las fibras tienen una estructura ramificada, la resistencia a la tracción no depende especialmente de la dirección en la que se haya tomado la muestra del separador. Por lo tanto, se considera que se cumplen los requisitos si se cumplen al menos en una dirección. La resistencia a la tracción del

35 separador de acuerdo con la invención es preferentemente de al menos 0,3 kN/m y como máximo 2 kN/m, incluso más preferentemente de al menos 0,5 kN/m y como máximo 1,5 kN/m. Se puede aumentar la resistencia moliendo más intensamente las fibras de celulosa regenerada, pero esto requiere más energía y las fibras se acortan más, por lo que no se debe aumentar la resistencia a voluntad.

40 El alargamiento del separador también es importante para el procesamiento posterior automatizado del separador en un elemento electroquímico. El alargamiento puede describirse mediante el alargamiento de rotura y medirse según la norma ISO 1924-2:2008. Al igual que la resistencia a la tracción, el alargamiento de rotura también depende de la dirección en la que se extrajo la muestra del separador. Sin embargo, esta dependencia no es muy pronunciada, de modo que los requisitos se cumplen si se cumplen al menos en una dirección. El alargamiento de rotura del separador

45 de acuerdo con la invención es preferentemente al menos 0,5 % y como máximo 4,0 %, incluso más preferentemente al menos 1,0 % y como máximo 3,5 %.

La elasticidad del separador también es importante. Puede caracterizarse por el módulo de elasticidad, que resulta de la medición de la curva de esfuerzo-deformación según la norma ISO 1924-2:2008. El módulo de elasticidad de los

50 separadores según la invención también depende sólo ligeramente de la dirección en la que la muestra se retiró del separador, de modo que el módulo de elasticidad es preferentemente de al menos 1 GPa y como máximo 8 GPa, incluso más preferentemente de al menos 2 GPa y como máximo 6 GPa, independientemente de la dirección.

55 Dado que la medición de la distribución del tamaño de poro mediante porosimetría de flujo capilar requiere mucho tiempo, la estructura de poro del separador también puede caracterizarse de forma simplificada mediante la

permeabilidad al aire según Gurley. La permeabilidad al aire también es una buena medida de la rapidez con la que el separador puede absorber el electrolito. Una velocidad de absorción elevada es ventajosa para la productividad en la producción de elementos electroquímicos. La permeabilidad al aire según Gurley puede determinarse conforme a la norma ISO 5636-5:2013 y es, preferentemente, de al menos 10 s y como máximo 450 s, preferentemente, de al menos 40 s y como máximo 300 s.

El separador puede utilizarse en elementos electroquímicos. Un elemento electroquímico de acuerdo con la invención comprende dos electrodos, un electrolito y el separador de acuerdo con la invención. Preferentemente, el elemento electroquímico es un condensador, un condensador híbrido, un supercondensador o un acumulador, e incluso más preferentemente, el elemento electroquímico es una batería de iones de litio.

El separador de acuerdo con la invención puede producirse mediante el siguiente método de acuerdo con la invención, que comprende las siguientes etapas,

1. A: preparación de una suspensión acuosa de fibras fibrilables de celulosa regenerada,
2. B: fibrilación de las fibras de celulosa regenerada de la etapa A,
3. C: introducción de la suspensión acuosa de fibras fibriladas de celulosa regenerada de la etapa B en una caja de entrada,
4. D: aplicación de la suspensión acuosa de la etapa C a un tamiz circulante para formar una banda de fibras,
5. E: deshidratación de la banda de fibras en el tamiz circulante,
6. F: secado de la banda de fibras en un primer dispositivo de secado,
7. G: secado de la banda de fibras en un segundo dispositivo de secado,
8. H: enrollado de la banda de fibras que forma el separador,

en donde las fibras de celulosa regenerada se fibrilan en la etapa C de manera que, de las fibras que tienen una longitud de al menos 1 mm, al menos el 10 % de las fibras, basado en el número, tienen una estructura ramificada, y

en donde se añade pulpa de celulosa con contenido de finos alto en al menos una de las siguientes etapas,

1. (a) en la etapa A, añadiéndola a la suspensión acuosa,
2. (b) en la etapa C, añadiéndola a la caja de entrada,
3. (c) en la etapa D, mediante aplicación desde otra caja de entrada sobre la banda de fibras formada en el tamiz circulante,
4. (d) entre las etapas E y F mediante aplicación a la banda de fibras en un aplicador, o bien
5. (e) entre las etapas G y H, mediante aplicación a la banda de fibras en un aplicador, y

en donde, en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto, al menos el 70 % de las fibras, basado en la longitud acumulada de las fibras, tienen una longitud inferior a 0,2 mm, y

en donde al menos el 70 % y como máximo el 95 % de la masa del separador después del secado en la etapa G está formada por fibras fibriladas de celulosa regenerada y al menos el 3 % y como máximo el 30 % de la masa del separador está formada por pulpa de celulosa con contenido de finos alto.

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, la etapa B se lleva a cabo de tal manera que las fibras de celulosa regenerada están más fibriladas y menos cortadas, e incluso más preferentemente, la etapa B se lleva a cabo en un molino coloidal. Los inventores han descubierto que la formación de las estructuras ramificadas está relacionada con el hecho de que las fibras se cortan muy poco y que una parte considerable de la fibrilación se debe a la fricción fibra con fibra. Este tipo de fibrilación puede realizarse en diferentes unidades de molienda, pero un molino coloidal ha mostrado ser especialmente eficaz.

En una realización preferida, la etapa B se lleva a cabo de tal manera que el grado de molienda según Schopper

- 5 Riegler (°SR), medido conforme a la norma ISO 5267-1:1999, es al menos 70 °SR y como máximo 100 °SR, incluso más preferentemente, al menos 80 °SR y como máximo 95 °SR. Una molienda más intensiva, y por tanto un mayor grado de molienda según Schopper Riegler, da lugar a más fibrillas y a una mayor resistencia y una estructura de poros más fina. Sin embargo, como el aporte de energía es considerable y las fibras también se acortan con el aumento de la intensidad de la molienda, los intervalos especificados representan un compromiso favorable.
- 10 La molienda de la celulosa regenerada en la etapa B puede producir fibras con una longitud inferior a 0,2 mm, pero la proporción de estas fibras no debe ser muy alta porque las fibras de celulosa regenerada deben formar principalmente una red que retenga las fibras de la pulpa de celulosa con contenido de finos alto. Por lo tanto, la etapa B se realiza preferentemente de manera que en las fibras fibriladas de celulosa regenerada después de la etapa B al menos el 30 % y como máximo el 70 %, incluso más preferentemente al menos el 40 % y como máximo el 65 % de la longitud acumulada de las fibras estén formadas por fibras con una longitud inferior a 0,2 mm. Esta proporción de fibras con una longitud inferior a 0,2 mm puede determinarse según la norma ISO 16065-2:2014.
- 15 En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, al menos las etapas C a G se llevan a cabo en una máquina de papel.
- 20 Los dispositivos de secado de las etapas F y G pueden ser diferentes o iguales y pueden estar formados preferentemente por uno o más cilindros de secado calentados.
- 25 En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, la banda de fibras puede calandrarse entre las etapas G y H. La banda de fibras pasa a través de al menos un espacio entre rodillos, que ejerce una presión mecánica sobre la banda de fibras. El número de espacios entre rodillos por los que se hace pasar la banda de fibras es preferentemente al menos 2 como máximo 14, e incluso más preferentemente al menos 5 y como máximo 10. La carga lineal ejercida sobre la banda de fibras en todos o al menos algunos de los espacios entre rodillos es preferentemente de al menos 20 kN/m y como máximo 600 kN/m, preferentemente de al menos 60 kN/m y como máximo 400 kN/m. El calandrado ayuda a reducir el grosor del separador y a compactar la estructura para crear poros más pequeños. Si se lleva a cabo la etapa (e), el calandrado se realiza preferentemente entre las etapas (e) y H.
- 30 En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, al menos una parte de la pulpa de celulosa con contenido de finos alto se aplica en la etapa (d) mediante una prensa de película o una unidad de recubrimiento.
- 35 En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, la aplicación de al menos una parte de la pulpa de celulosa con contenido de finos alto en la etapa (e) se lleva a cabo mediante impresión o pulverización. En esta realización preferida, la aplicación de la pulpa de celulosa con contenido de finos alto puede tener lugar en uno o ambos lados, incluso más preferentemente, en ambos lados.
- 40 El separador de la etapa H del método de acuerdo con la invención está formado preferentemente de al menos el 75 % y como máximo el 90 %, basado en la masa del separador, de fibras fibriladas de celulosa regenerada.
- 45 Las fibras fibrilables de celulosa regenerada de la etapa A del método de acuerdo con la invención son preferentemente fibras hiladas en un disolvente (del inglés "*solvent-spun*"), incluso más preferentemente, son fibras de Lyocell®.
- La longitud media de las fibras fibrilables de celulosa regenerada en la etapa A del método de acuerdo con la invención es de al menos 2 mm y como máximo 8 mm, e incluso más preferentemente, de al menos 3 mm y como máximo 6 mm. La longitud media de las fibras puede determinarse según la norma ISO 16065-2:2014.
- 50 El separador de la etapa H del método de acuerdo con la invención se forma preferentemente a partir de pulpa de celulosa con contenido de finos alto de al menos el 5 % y como máximo el 20 %, basado en la masa del separador.
- La pulpa de celulosa con contenido de finos alto añadida en al menos una de las etapas (a) a (e) se produce a partir de pulpa de celulosa de acuerdo con la invención, en donde la pulpa de celulosa se obtiene preferentemente a partir

de maderas blandas, maderas duras u otras plantas tales como cáñamo, lino, yute, ramio, kenaf, kapok, coco, abacá, sisal, bambú, algodón o esparto, o a partir de pasta de papel recuperada. También se pueden utilizar mezclas de pulpas de papel de diferentes fuentes para la producción de pulpa de celulosa con contenido de finos alto. Las pulpas de papel se obtienen preferentemente de maderas blandas o duras.

5 De acuerdo con la invención, la pulpa de celulosa con contenido de finos alto de al menos una de las etapas (a) a (e) se caracteriza por que la proporción de fibras con una longitud inferior a 0,2 mm es de al menos el 70 % basado en la longitud acumulada de las fibras en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto. Preferentemente, la proporción de fibras con una longitud inferior a 0,2 mm es de al menos el 80 %, incluso más preferentemente de al menos el 90 %, en cada caso basado en la longitud acumulada de las fibras de la pulpa de celulosa con contenido de finos alto. Este contenido de finos puede determinarse mediante un método de análisis de imágenes según la norma ISO 16065-2:2014.

15 La pulpa con contenido de finos alto procedente de al menos una de las etapas (a) a (e) puede contener preferentemente finos secundarios. Los finos secundarios son fibras con una longitud L que es inferior a 100 µm y un grosor D en µm que satisface la desigualdad

$$D \leq 50 - 0,3 \cdot L$$

20 en donde L debe indicarse en µm. Preferentemente, la proporción de finos secundarios en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto es de al menos el 40 %, incluso más preferentemente al menos el 60 %, en cada caso basado en la longitud acumulada de las fibras en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto. La proporción de finos secundarios también puede determinarse mediante un método de análisis de imágenes conforme a la norma ISO 16065-2:2014.

25 **Breve descripción de las figuras**

Figura 1

30 las figuras 1a a 1i muestran ejemplos de fibras fibriladas de celulosa regenerada con una estructura ramificada tras disolver en agua un separador de acuerdo con la invención.

Figura 2

35 las figuras 2a a 2c muestran fibras fibriladas de celulosa regenerada ilustrativas con una estructura ramificada en el borde rasgado de un separador de acuerdo con la invención, a través del registro de las imágenes con un microscopio óptico.

Figura 3

40 las figuras 3a y 3b muestran fibras fibriladas de celulosa regenerada ilustrativas que no tienen una estructura ramificada.

45 **Descripción de algunas realizaciones preferidas**

A continuación se describen algunas realizaciones preferidas de separadores de acuerdo con la invención y el método de acuerdo con la invención, así como separadores no conformes a la invención como ejemplos comparativos.

45 Se preparó una suspensión acuosa de fibras fibrilables de celulosa regenerada (Lyocell®) de 4 mm de longitud y 1,7 dtex, etapa A, y se molió en un molino coloidal hasta un grado de molienda de 82 °SR o 93 °SR, medido según la norma ISO 5267-1:1999. A continuación, la suspensión se transportó a una caja de entrada, etapa C, donde se añadió pulpa de celulosa con contenido de finos alto, etapa (b). Posteriormente, en una máquina de papel, se formó, se secó y se enrolló una banda de fibras mediante las etapas D a H.

Las cantidades de fibras de celulosa regenerada y de pulpa de celulosa con contenido de finos alto se seleccionaron de manera que el separador estuviera formado del 85 % al 100 % de fibras de celulosa regenerada y de 0 %, 10 % o 15 % de pulpa de celulosa con contenido de finos alto, en donde los porcentajes se refieren a la masa del separador acabado y seco. En total, se fabricaron tres separadores S1, S2 y S3 de acuerdo con la invención y dos separadores P1 y P2 no conformes a la invención, así como un cuarto separador S4 de acuerdo con la invención mediante calandrado de S1 y otro separador P3 no conforme a la invención mediante calandrado de P1. Las propiedades de S1, S2, S3, S4 y P1, P2, P3 se resumen en las Tablas 1 y 2, en donde la masa de fibras Lyocell, la masa de pulpa de celulosa con contenido de finos alto (HFP), el grado de molienda (DR), el peso por unidad de superficie (BW), el grosor (TH), la resistencia a la tracción en el sentido de la máquina (TS-MD) y el módulo de elasticidad en el sentido de la máquina (MoE-MD) y, para los mismos separadores, la porosidad (PV), la permeabilidad al aire (AP), el tamaño de poro efectivo medio (M-PS), la desviación estándar del tamaño de poro efectivo medio (SD-PS) y el tamaño de poro efectivo D_{90} (90%-PS) definidos anteriormente figuran en la Tabla 2.

Tabla 1:

	Lyocell®	HFP	DR	BW	TH	TS-MD	MoE-MD
	%	%	°SR	g/m ²	µm	kN/m	GPa
S1	90	10	93	14,3	34,5	0,82	2,79
S2	90	10	93	15,0	35,1	1,04	2,98
S3	85	15	82	15,6	52,9	0,85	1,85
S4	90	10	93	14,3	18,6	0,67	4,86
P1	100	0	93	13,5	33,9	0,76	2,40
P2	100	0	82	15,5	59,9	0,53	1,29
P3	100	0	93	13,5	19,4	0,65	3,76

Tabla 2:

	PV	AP	M-PS	SD-PS	90%-PS
	%	s	nm	nm	nm
S1	72	62,0	175	108	365
S2	72	89,4			
S3	80	18,1	340	446	971
S4	45	164,7	109	69	264
P1	73	17,4	275	146	426
P2	83	2,6	879	545	1149
P3	52	55,6	174	79	319

La permeabilidad al aire (AP) puede servir como medida del tamaño de poro y se puede observar que los separadores S1, S2 de acuerdo con la invención, en comparación con P1 y S3 en comparación con P2, tienen cada uno una permeabilidad al aire significativamente menor, es decir, valores más altos según Gurley, con una porosidad comparable. Esto indica que el tamaño de poro efectivo medio es menor en los separadores de acuerdo con la invención, por lo que estos separadores son más adecuados para su uso en elementos electroquímicos que los separadores no conformes a la invención.

En particular, el separador P2 no conforme a la invención tiene una permeabilidad al aire muy alta, es decir, un valor bajo según Gurley, y por lo tanto poros grandes, por lo que existe el riesgo de que con el tiempo se formen dendritas en un elemento electroquímico, en particular una batería de iones de litio, con este separador a partir de los electrodos, lo que reduce la vida útil y el rendimiento del elemento electroquímico.

5

Una comparación de los separadores S1, S2 y S3 de acuerdo con la invención con los separadores P1 y P2 no conforme a la invención, sin pulpa de celulosa con contenido de finos alto también muestra el efecto positivo de la pulpa de celulosa con contenido de finos alto sobre la resistencia del separador.

10 La distribución del tamaño de poro de los separadores S1 y P1 se determinó mediante porosimetría de flujo capilar de acuerdo con la norma ASTM F316-03(2019) *Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test*.

15 Para S1, se encontró un tamaño de poro efectivo medio de 175 nm con una desviación estándar del tamaño de poro efectivo medio de aproximadamente 108 nm, mientras que el separador P1 no conforme a la invención tiene un tamaño de poro efectivo medio de 275 nm con una desviación estándar del tamaño de poro efectivo medio de aproximadamente 146 nm. De ese modo, la pulpa de celulosa con contenido de finos alto en el separador S2 de acuerdo con la invención da lugar de a un tamaño de poro efectivo medio más pequeño y a una distribución del tamaño de poro con una desviación estándar más pequeña, ambos tienen un efecto favorable sobre las propiedades de un
20 elemento electroquímico producido a partir del mismo.

25 Las figuras 1a a 1i muestran fibras fibriladas de celulosa regenerada ilustrativas con una longitud de al menos 1 mm y una estructura ramificada, en donde en cada una de las figuras 1a a 1i los números de referencia idénticos denotan también objetos similares. Para ello, se disolvió en agua un separador de acuerdo con la invención y se tomaron imágenes de las fibras con el analizador L&W Fiber Tester Plus de Lorentzen & Wettre. La estructura ramificada se caracteriza por que varias fibrillas 12 están unidas a la fibra 11 y forman ramas de la fibra 11. También hay fibrillas 13 que ya no están conectadas a la fibra 11. La longitud 14 en cada una de las figuras 1a a 1i es de 1 mm y muestra que la fibra 11 tiene una longitud superior a 1 mm. Las figuras 1a a 1i sirven sólo como ejemplo y las fibras fibriladas de celulosa regenerada, tal como se presentan en el separador de acuerdo con la invención, también pueden tener una
30 forma considerablemente diferente, siempre que estén presentes los elementos esenciales 11 y 12 de la estructura ramificada y las fibras tengan una longitud de al menos 1 mm.

35 Las figuras 2a a 2c muestran fibras fibriladas de celulosa regenerada ilustrativas con una longitud de al menos 1 mm y una estructura ramificada, en donde en cada una de las figuras 2a a 2c los números de referencia idénticos denotan también objetos similares. Para ello, un separador de acuerdo con la invención se rasgó en dos partes y se tomaron imágenes de las fibras en el borde rasgado con un microscopio óptico. La estructura ramificada se caracteriza por que varias fibrillas 22 están unidas a la fibra 21 y forman ramas de la fibra 21. La longitud 24 en cada una de las figuras 2a a 2c es de 200 µm y muestra que la fibra 21 tiene una longitud superior a 1 mm. También las figuras 2a a 2c sirven sólo como ejemplo y las fibras fibriladas de celulosa regenerada, tal como se presentan en el separador de acuerdo con la invención, también pueden tener una forma considerablemente diferente, siempre que estén presentes los
40 elementos esenciales 21 y 22 de la estructura ramificada y las fibras tengan una longitud de al menos 1 mm.

45 Las figuras 3a y 3b muestran fibras fibriladas de celulosa regenerada ilustrativas que no tienen una estructura ramificada. Las imágenes también se tomaron con el analizador L&W Fibre Tester Plus de Lorentzen & Wettre. La longitud 34 en las figuras 3a y 3b es de 500 µm en cada caso. La figura 3a muestra fibras fibriladas 35 ilustrativas producidas por molienda de celulosa regenerada, en donde la molienda conduce principalmente a un acortamiento de las fibras. Estas fibras no tienen una estructura ramificada porque las fibrillas no están suficientemente separadas de la fibra 35. Las fibras 35 no forman una red suficientemente densa para retener los finos en la red de fibras.

50 La figura 3b muestra fibras fibriladas 36 ilustrativas producidas por una molienda intensiva de celulosa regenerada, en donde la molienda ha conducido a una separación completa de las fibrillas de la fibra. Las fibras fibriladas 36 tampoco tienen una estructura ramificada y, por lo tanto, no son adecuadas para formar una red de fibras suficientemente densa.

55 A partir de las figuras 1 a 3 se desprende que la molienda de las fibras es de gran importancia para la morfología de la fibra y que las fibras mostradas en las figuras 1 y 2 con una estructura ramificada y una longitud de al menos 1 mm

sólo pueden obtenerse en cantidad suficiente si el método de molienda se selecciona adecuadamente, por ejemplo en un molino coloidal.

- 5 El separador S1 de acuerdo con la invención y el separador P1 no conforme a la invención también se calandrarón mediante una calandra con 8 espacios entre rodillos a una carga lineal de 150 kN/m, obteniéndose de ese modo un separador adicional S4 de acuerdo con la invención a partir de S1 y un separador P3 no conforme a la invención a partir de P1. Las distribuciones del tamaño de poro de los separadores S4 y P3 se determinaron mediante porosimetría de flujo capilar. La comparación de S1 con S4 y de P1 con P3 muestra que el tamaño de poro efectivo medio puede reducirse mediante el calandrado y que la permeabilidad al aire también disminuye paralelamente.
- 10 A partir de los separadores S1, S2 y S3 de acuerdo con la invención se fabricaron baterías de iones de litio y se estableció en principio su función, de modo que los separadores son en todos los casos adecuados para ser usados en baterías de iones de litio u otros elementos electroquímicos.
- 15 Los separadores P1 y P2 no conformes a la invención también son adecuados en principio para baterías de iones de litio u otros elementos electroquímicos, pero no tienen propiedades tan buenas como los separadores de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Separador para un elemento electroquímico, en donde al menos el 70 % y como máximo el 95 % de la masa del separador está formada por fibras fibriladas de celulosa regenerada y al menos el 3 % y como máximo el 30 % de la masa del separador está formada por pulpa de celulosa con contenido de finos alto y en donde, en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto, la proporción de fibras que tienen una longitud inferior a 0,2 mm es de al menos el 70 % basado en la longitud acumulada de las fibras en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto, **caracterizado por que** de las fibras fibriladas de celulosa regenerada que tienen una longitud de al menos 1 mm, al menos el 10 %, basado en el número, tienen una estructura ramificada.
2. Separador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde de las fibras fibriladas de celulosa regenerada con una longitud de al menos 1 mm al menos el 15 %, preferentemente el 20 %, en cada caso basado en el número, tienen una estructura ramificada, y/o en donde al menos el 75 % y como máximo el 90 % del separador, basado en su masa, está formado por fibras fibriladas de celulosa regenerada.
3. Separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las fibras de celulosa regenerada son fibras hiladas en un disolvente, y en particular están formadas por fibras Lyocell®, y/o en donde la densidad lineal media de las fibras de celulosa regenerada antes de la fibrilación es de al menos 0,8 g/10000 m (0,8 dtex) y como máximo 3,0 g/10000 m (3,0 dtex), preferentemente de al menos 1,0 g/10000 m (1,0 dtex) y como máximo 2,5 g/10000 m (2,5 dtex).
4. Separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la longitud media de las fibras de celulosa regenerada antes de la fibrilación es de al menos 2 mm y como máximo 8 mm, preferentemente de al menos 3 mm y como máximo 6 mm, y/o en donde está formado por al menos el 5 % y como máximo el 20 %, basado en su masa, de pulpa de celulosa con contenido de finos alto, y/o en donde la pulpa de celulosa con contenido de finos alto se obtiene a partir de maderas blandas, maderas duras u otras plantas, en particular, cáñamo, lino, yute, ramio, kenaf, kapok, coco, abacá, sisal, bambú, algodón o esparto, a partir de pasta de papel recuperada, o a partir de mezclas de una o varias de dichas fuentes.
5. Separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la proporción de fibras de pulpa de celulosa con una longitud inferior a 0,2 mm es de al menos el 80 %, preferentemente de al menos el 90 %, basado en la longitud acumulada de las fibras en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto, y/o en donde la pulpa de celulosa con contenido de finos alto está formada por pulpa nanofibrilada o pulpa microfibrilada.
6. Separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la pulpa de celulosa con contenido de finos alto comprende finos secundarios formados por fibras con una longitud L en μm inferior a 100 y con un grosor D en μm que satisface la desigualdad
- $$D \leq 50 - 0,3 \cdot L$$
- en donde la proporción de finos secundarios en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto es al menos del 40 %, preferentemente al menos del 60 %, en cada caso basado en la longitud acumulada de las fibras en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto.
7. Separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además contiene uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en alcohol polivinílico, polietilenglicol, fluoruro de polivinilideno, goma guar, almidón, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, dialdehidina, en particular glioxal, y cargas inorgánicas, en particular caolín, dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de circonio (ZrO_2) o carbonato de calcio (CaCO_3), y/o que, además de las fibras fibriladas de celulosa regenerada y la pulpa de celulosa con contenido de finos alto, contiene otras fibras seleccionadas del grupo que consiste en fibras de derivados de celulosa, fibras no fibriladas de celulosa regenerada, fibras de vidrio y fibras plásticas, en donde las fibras plásticas son, en particular, fibras de poliolefinas, preferentemente polietileno o polipropileno; fibras de poliésteres, preferentemente tereftalato de polietileno o ácidos polilácticos; fibras de poliéteres, polisulfonas, poliuretanos, poliamidas, poliimidas, alcohol polivinílico, poliácridonitrilo, sulfuro de polifenileno o copolímeros de etileno y acetato

de vinilo, en donde la proporción total de estas fibras adicionales es, preferentemente, como máximo el 10 %, incluso más preferentemente como máximo el 5 % de la masa del separador.

5 8. Separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con un grosor, determinado según la norma ISO 534:2011 en una sola hoja, de al menos 10 μm y como máximo 55 μm , preferentemente, de al menos 12 μm y como máximo 35 μm , y/o con un peso por unidad de superficie determinado según la norma ISO 536:2012 de al menos 8 g/m^2 y como máximo 30 g/m^2 , preferentemente, de al menos 12 g/m^2 y como máximo 25 g/m^2 .

10 9. Separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con una porosidad μ que es al menos 30 % y como máximo 85 %, preferentemente al menos 35 % y como máximo 75 %, en donde la porosidad μ se calcula de acuerdo con

$$\mu = 1 - \frac{2m}{3d}$$

15 en donde m es el peso por unidad de superficie en g/m^2 y d es el grosor en μm y la porosidad se obtiene como un valor entre 0 y 1 y puede convertirse en porcentaje multiplicando por 100, y/o con un tamaño de poro efectivo medio medido mediante porosimetría de flujo capilar de acuerdo con la norma ASTM F316-03(2019) que es de al menos 40 nm y como máximo 1000 nm, preferentemente de al menos 50 nm y como máximo 800 nm, y/o en donde la desviación estándar del tamaño de poro efectivo medio medido por porosimetría de flujo capilar de acuerdo con la norma ASTM F316-03(2019) es de al menos 3 nm y como máximo 200 nm, incluso más preferentemente, de al menos 3 nm y como máximo 100 nm, y/o que tiene un valor D_{90} para la distribución del tamaño de poro efectivo, que es al menos 100 nm y como máximo 1500 nm, preferentemente al menos 200 nm y como máximo 1000 nm, en donde D_{90} debe determinarse de forma que el 90 % del flujo tenga lugar a través de poros con tamaños de poro efectivo que no superen el valor D_{90} .

25 10. Separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con una resistencia a la tracción según la norma ISO 1924-2:2008 en al menos una dirección que es de al menos 0,3 kN/m y como máximo 2 kN/m, preferentemente de al menos 0,5 kN/m y como máximo 1,5 kN/m, y/o con un alargamiento de rotura en al menos una dirección según la norma ISO 1924-2:2008 que es de al menos 0,5 % y como máximo 4,0 %, preferentemente de al menos 1,0 % y como máximo 3,5 %, y/o con un módulo de elasticidad, determinado en una medición de la curva de esfuerzo-deformación según la norma ISO 1924-2:2008, que es de al menos 1 GPa y como máximo 8 GPa en al menos una dirección, preferentemente de al menos 2 GPa y como máximo 6 GPa, y/o con una permeabilidad al aire según Gurley, determinada de acuerdo con la norma ISO 5636-5:2013, que es de al menos 10 s y como máximo 450 s, preferentemente, de al menos 40 s y como máximo 300 s.

35 11. Elemento electroquímico que comprende dos electrodos, un electrolito y un separador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el elemento electroquímico está formado preferentemente por un condensador, un condensador híbrido, un supercondensador o un acumulador, en donde el elemento electroquímico es preferentemente una batería de iones de litio.

40 12. Método para la fabricación de un separador para un elemento electroquímico, que comprende las siguientes etapas,

A: preparación de una suspensión acuosa de fibras fibrilables de celulosa regenerada,

B: fibrilación de las fibras de celulosa regenerada de la etapa A,

45 C: introducción de la suspensión acuosa de fibras fibriladas de celulosa regenerada de la etapa B en una caja de entrada,

D: aplicación de la suspensión acuosa de la etapa C a un tamiz circulante para formar una banda de fibras,

E: deshidratación de la banda de fibras en el tamiz circulante,

F: secado de la banda de fibras en un primer dispositivo de secado,

G: secado de la banda de fibras en un segundo dispositivo de secado,

H: enrollado de la banda de fibras que forma el separador,

en donde las fibras de celulosa regenerada se fibrilan en la etapa C de manera que, de las fibras que tienen una longitud de al menos 1 mm, al menos el 10 % de las fibras, basado en el número, tienen una estructura ramificada, y

5 en donde se añade pulpa de celulosa con contenido de finos alto en al menos una de las siguientes etapas:

(a) en la etapa A, añadiéndola a la suspensión acuosa,

(b) en la etapa C, añadiéndola a la caja de entrada,

(c) en la etapa D, mediante aplicación desde otra caja de entrada sobre la banda de fibras formada en el tamiz circulante,

10 (d) entre las etapas E y F mediante aplicación a la banda de fibras en un aplicador, o bien

(e) entre las etapas G y H, mediante aplicación a la banda de fibras en un aplicador, y

en donde, en la pulpa de celulosa con contenido de finos alto, al menos el 70 % de las fibras, basado en la longitud acumulada de las fibras, tienen una longitud inferior a 0,2 mm, y

15 en donde al menos el 70 % y como máximo el 95 % de la masa del separador después del secado en la etapa G está formada por fibras fibriladas de celulosa regenerada y al menos el 3 % y como máximo el 30 % de la masa del separador está formada por pulpa de celulosa con contenido de finos alto, y en donde la etapa B se realiza en un molino coloidal.

20 13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la fibrilación en la etapa B se lleva a cabo de manera que las fibras de celulosa regenerada están más fibriladas y menos cortadas, y/o en donde la etapa B se realiza de tal manera que el grado de molienda según Schopper Riegler (°SR), medido de acuerdo con la norma ISO 5267-1:1999, sea como mínimo de 70 °SR y como máximo de 100 °SR, preferentemente como mínimo de 80 °SR y como máximo de 95 °SR, y/o en donde la etapa B se realiza de tal manera que en las fibras fibriladas de celulosa regenerada después de la etapa B al menos el 30 % y como máximo el 70 %, preferentemente al menos el 40 % y como máximo el 65 %
25 de la longitud acumulada de las fibras están formadas por fibras con una longitud inferior a 0,2 mm, y/o en donde al menos las etapas C a G se realizan en una máquina de papel.

30 14. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, en donde la banda de fibras se calandra entre las etapas G y H, en donde la banda de fibras se hace pasar a través de al menos uno, preferentemente al menos 2 y como máximo 14, y más preferentemente al menos 5 y como máximo 14, espacios entre rodillos, en donde se aplica una presión mecánica a la banda de fibras, y en donde una carga lineal ejercida sobre la banda de fibras en al menos una parte de los espacios entre rodillos es preferentemente de al menos 20 kN/m y como máximo 600 kN/m, preferentemente de al menos 60 kN/m y como máximo 400 kN/m, en donde el calandrado se realiza preferentemente entre las etapas (e) y H.

35 15. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde la aplicación de al menos una parte de la pulpa de celulosa con contenido de finos alto en la etapa (d) se lleva a cabo mediante una prensa de película o una unidad de recubrimiento, y/o en donde la aplicación de al menos una parte de la pulpa de celulosa con contenido de finos alto en la etapa (e) se lleva a cabo mediante impresión o pulverización, en donde la aplicación de la pulpa de
40 celulosa con contenido de finos alto se lleva a cabo preferentemente por ambos lados.

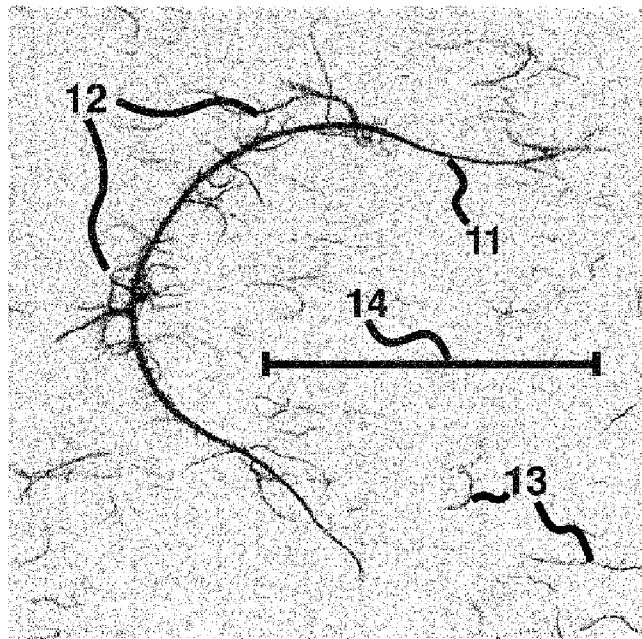


Figura 1a

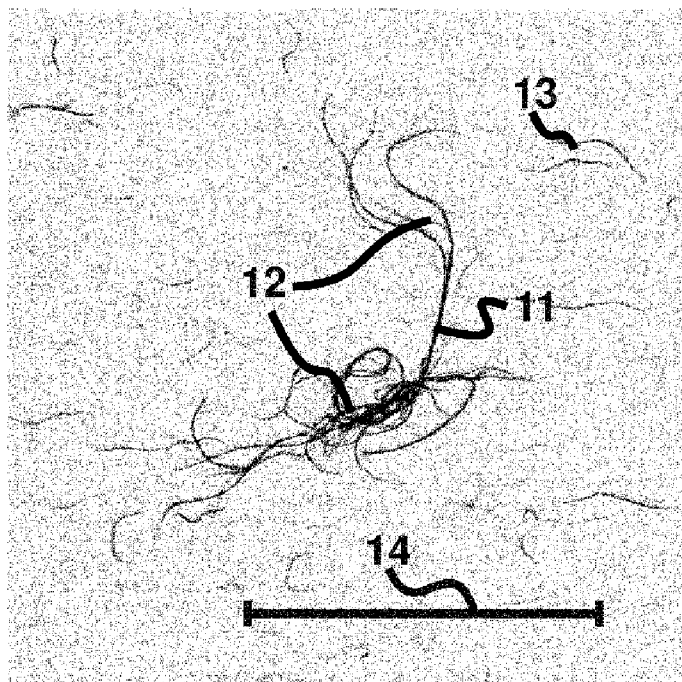


Figura 1b

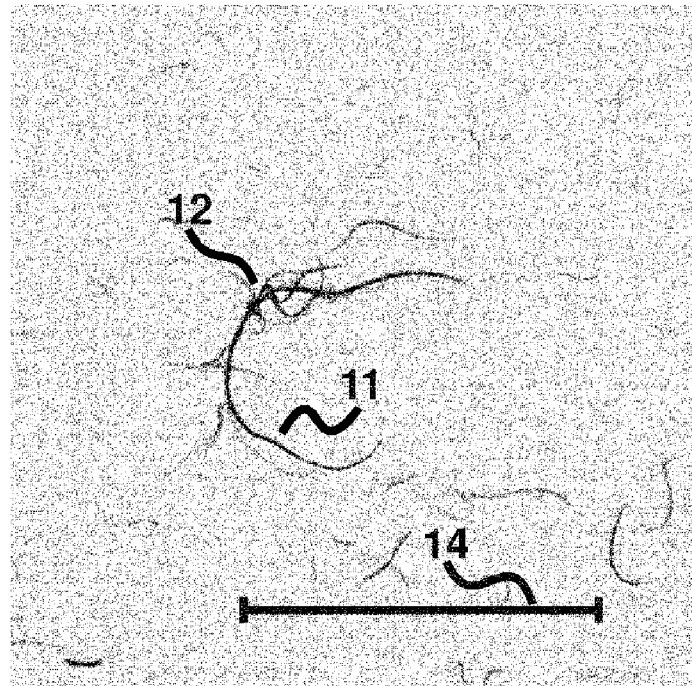


Figura 1c

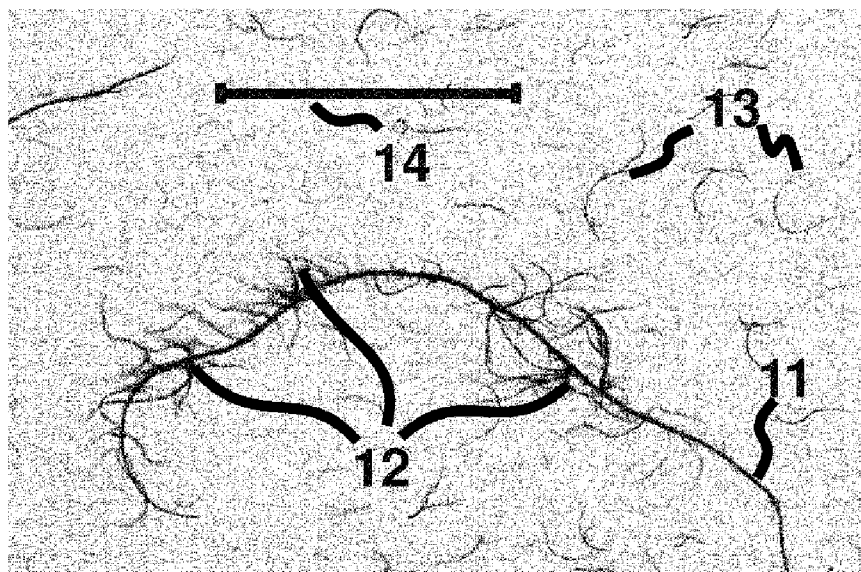


Figura 1d

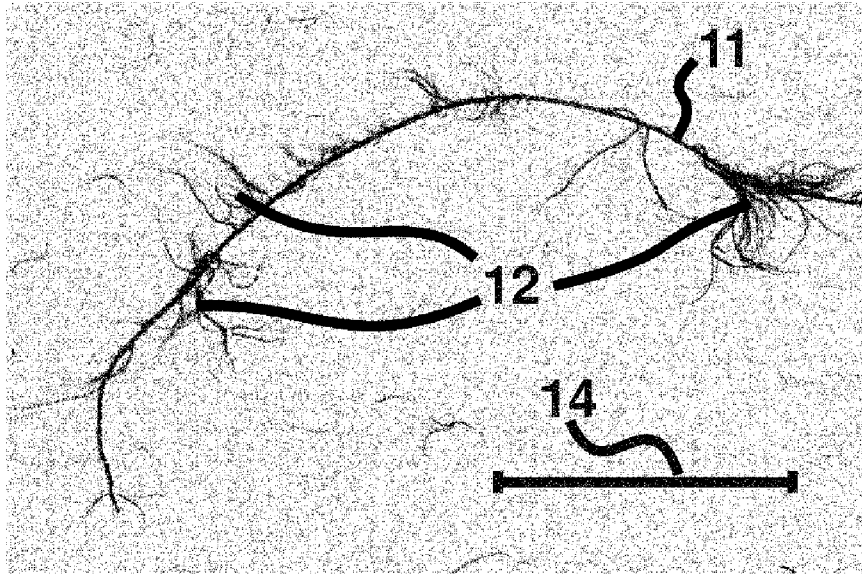


Figura 1e

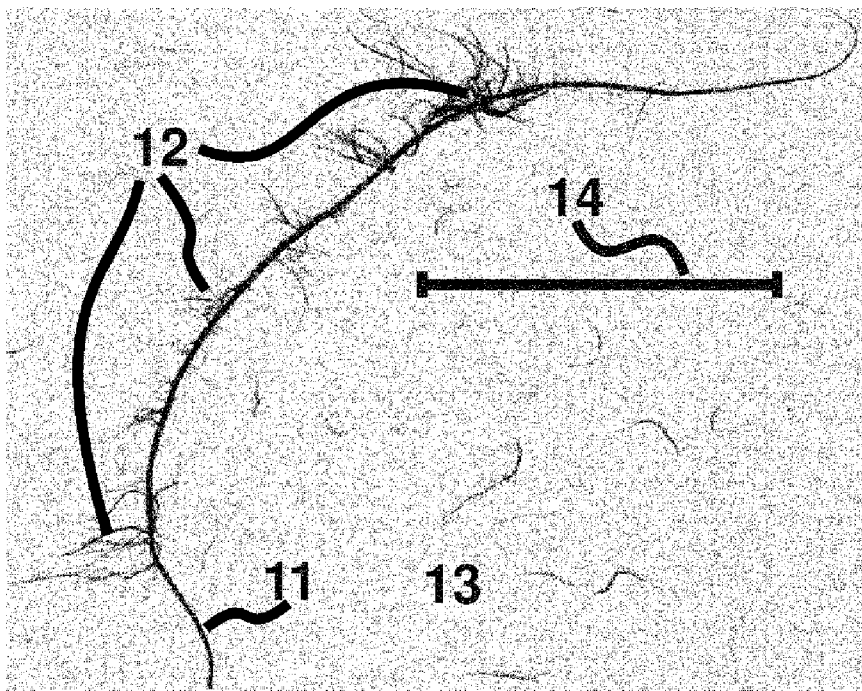


Figura 1f

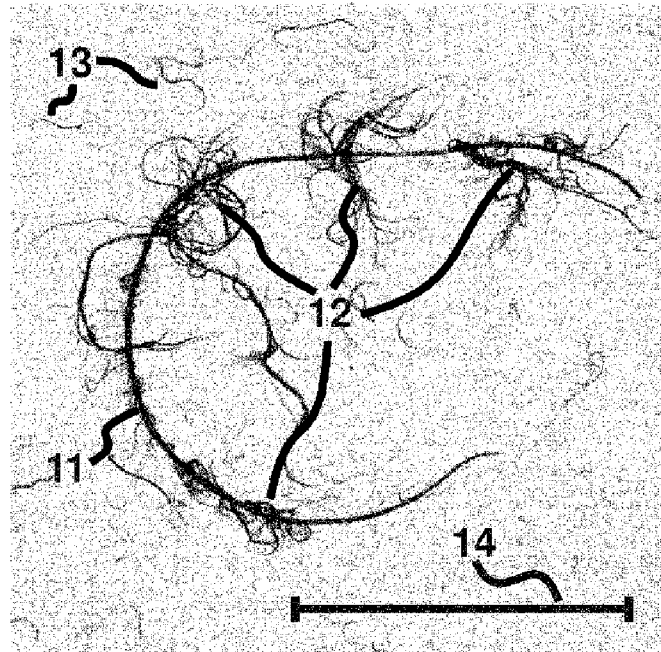


Figura 1g

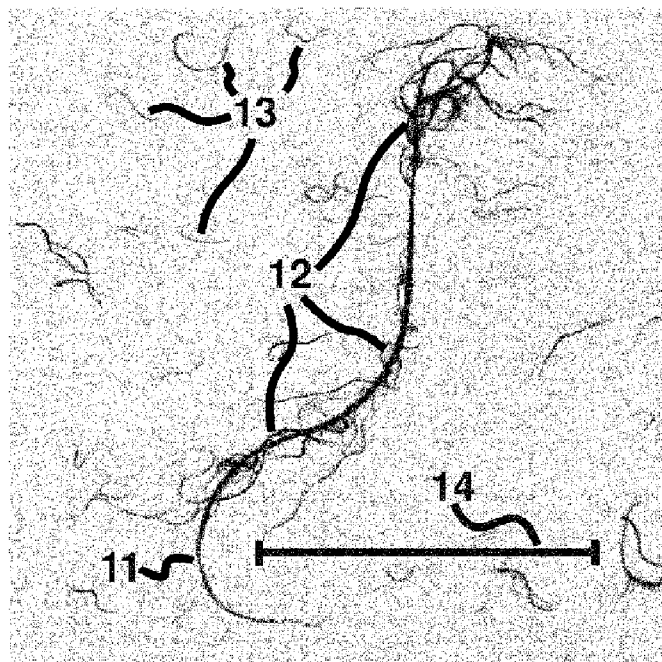


Figura 1h

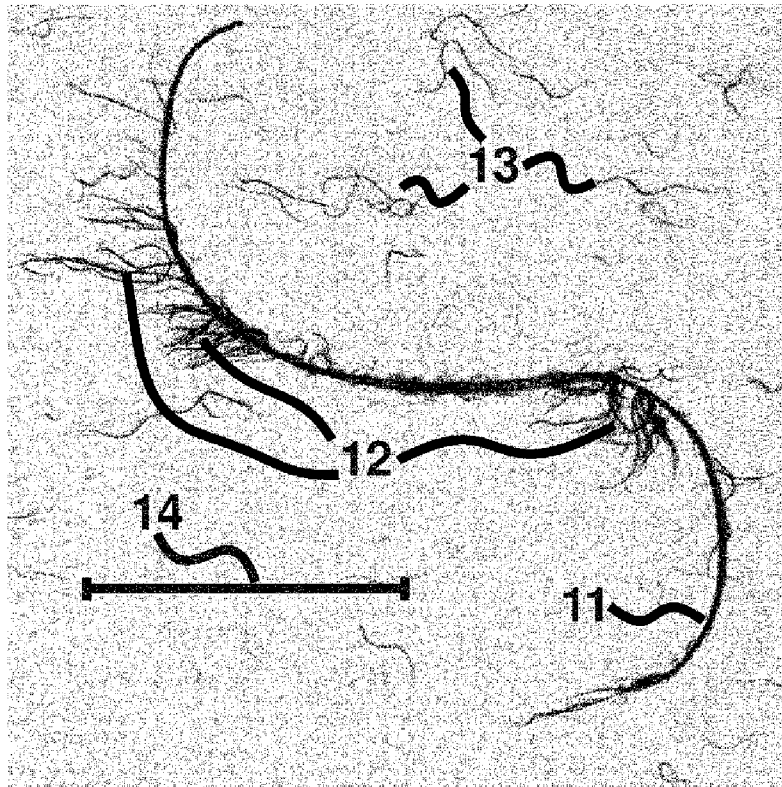


Figura 1i

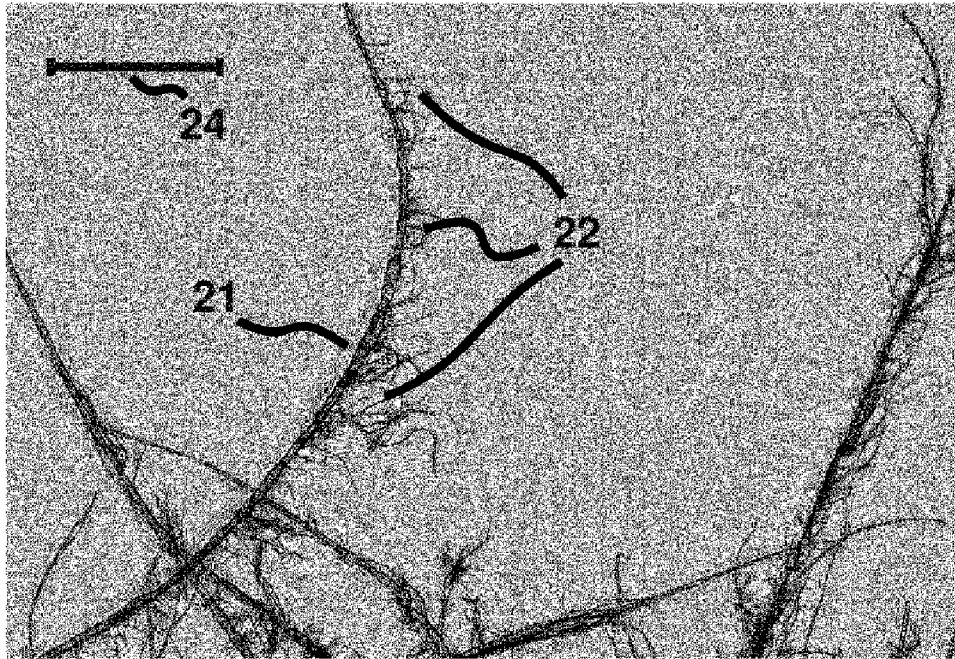


Figura 2a

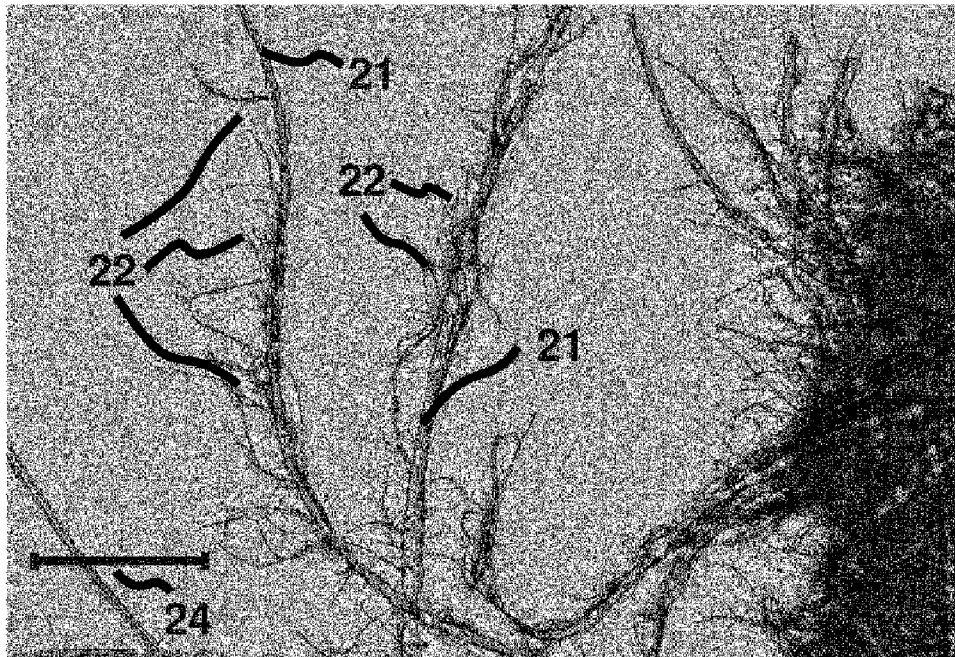


Figura 2b

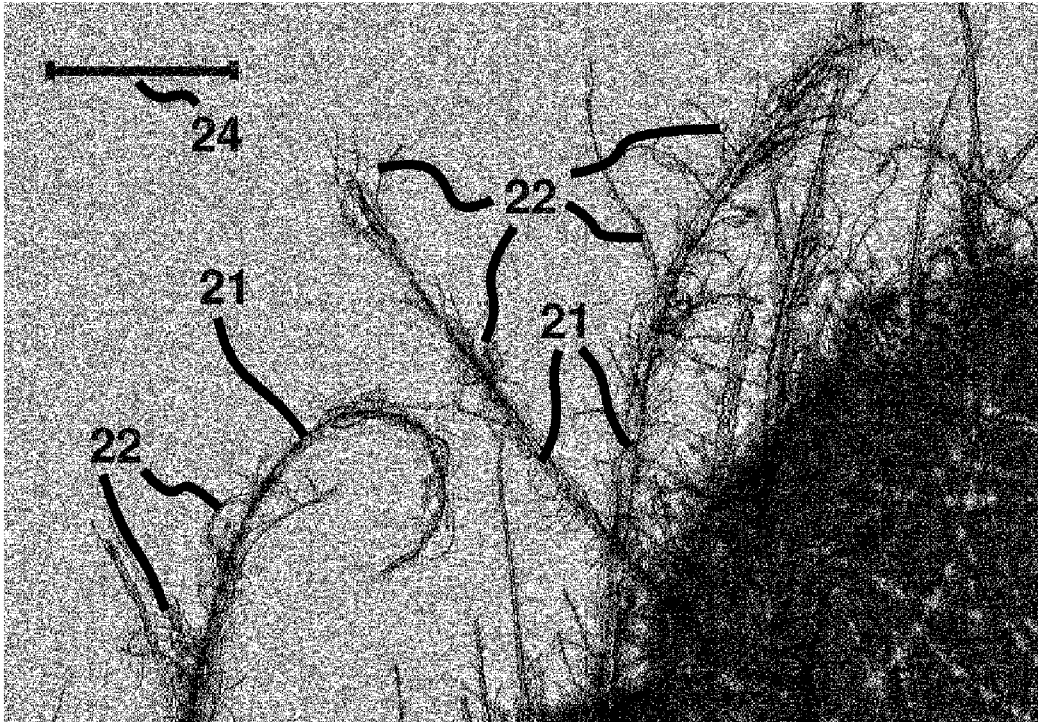


Figura 2c

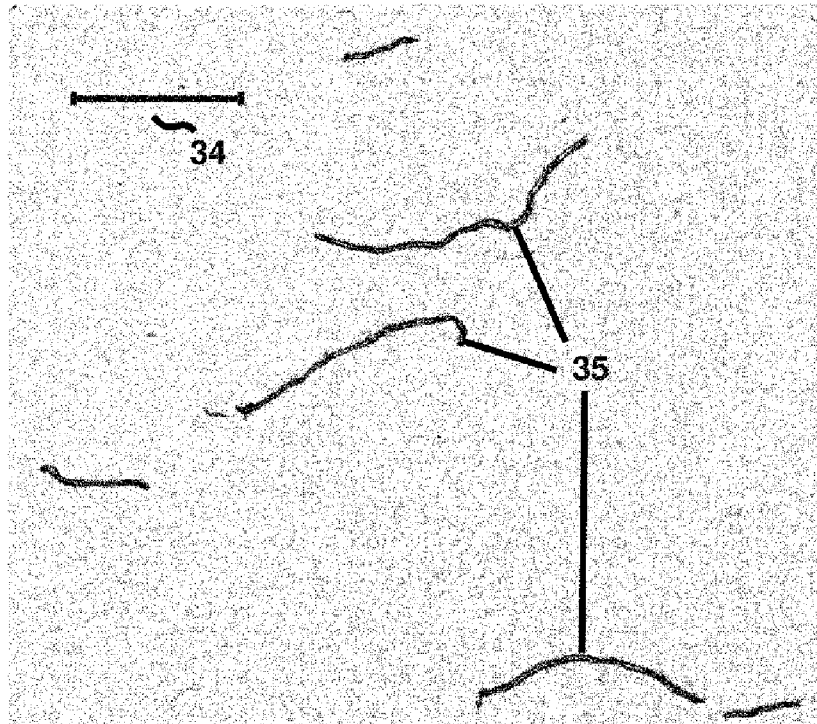


Figura 3a

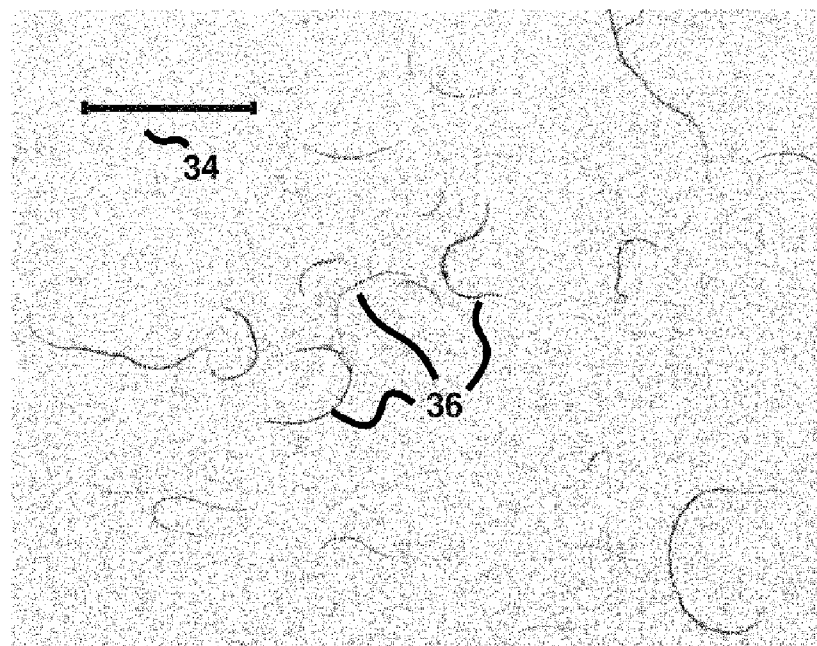


Figura 3b