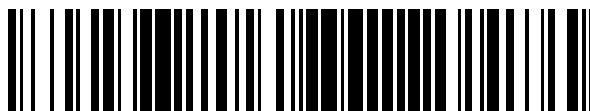


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 997**

51 Int. Cl.:

C01B 32/15 (2007.01)

C01B 32/194 (2007.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2014** **E 14382026 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018** **EP 2899159**

54 Título: **Procedimiento de obtención de dispersiones estables de agregados de nanofilamentos
grafénicos en agua y producto así obtenido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
05.07.2018

73 Titular/es:

GRUPO ANTOLIN-INGENIERIA, S.A. (100.0%)
Ctra. Madrid-Irún, Km. 244.8
09007 Burgos, ES

72 Inventor/es:

MERINO SÁNCHEZ, CÉSAR;
MERINO AMAYUELAS, M^a PILAR y
BLANCO DE LA TORRE, SANTIAGO

74 Agente/Representante:

CAPITAN GARCÍA, Nuria

ES 2 674 997 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

Procedimiento de obtención de dispersiones estables de agregados de nanofilamentos grafénicos en agua y producto así obtenido

5

Campo técnico de la Invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dispersiones estables de agregados de nanofilamentos grafénicos en agua mediante la utilización únicamente de medios físicos, y al producto obtenido a partir de dicho procedimiento destinado a ser utilizado en posteriores aplicaciones en procesos industriales y productos, para transmitir las propiedades de los nanomateriales grafénicos a los mismos.

10

Así, la invención se refiere a un procedimiento que evita el uso de compuestos añadidos del tipo de dispersantes o surfactantes, así como reactivos añadidos que modifiquen la estructura química de los nanomateriales grafénicos.

15

Caracteriza la invención la utilización de una mezcla de agua y agregados de nanofilamentos grafénicos donde la estructura de los nanofilamentos grafénicos tiene una especial configuración en forma de cinta continua, de cinco o menos capas grafénicas, enrollada en espiral en torno y a lo largo de su eje principal.

20

Caracteriza la invención la exposición de la mezcla de agregados de nanofilamentos grafénicos y agua a un procedimiento dividido en dos etapas principales, una etapa consistente en una agitación de la mezcla, con el objeto de mojar los agregados de nanofilamentos grafénicos y una etapa consistente en un desagregado parcial y estirado de los agregados de nanofilamentos grafénicos de la mezcla de la etapa anterior con el objeto de aumentar su superficie exterior total de contacto con el agua y facilitar el acceso del agua a los mismos y su interacción para evitar su reagregado.

25

Caracteriza la invención unas dispersiones estables de agregados de nanofilamentos grafénicos en agua, donde la estructura de los nanofilamentos grafénicos tiene una especial configuración en forma de cinta continua, de cinco o menos capas grafénicas, enrollada en espiral en torno y a lo largo de su eje principal.

30

Los nanomateriales grafénicos están formados por estructuras que comprenden capas grafénicas configuradas según diferentes geometrías, disposiciones y número.

35

Dichas capas grafénicas por una parte comprenden carbonos grafénicos, es decir, carbonos que forman enlaces carbono-carbono mediante hibridación sp^2 , y por otra parte comprenden los denominados carbonos activos, es decir carbonos que no llegan a formar enlaces carbono-carbono mediante hibridación sp^2 sino que reaccionan con otras sustancias que están presentes durante el proceso de obtención de los nanomateriales grafénicos.

40

Los carbonos grafénicos dan lugar a la estructura de las capas grafénicas mientras que los carbonos activos aparecen como imperfecciones de las capas grafénicas y se concentran principalmente en los bordes que forman dichas capas grafénicas, los denominados bordes de plano.

45

A la proporción de carbonos grafénicos con respecto al total de carbonos de un nanomaterial grafénico se denomina índice de grafitización y por regla general cuanto mayor sea este, mayor será el predominio de las propiedades excepcionales de los nanomateriales grafénicos.

50

Por un lado, los carbonos grafénicos son los responsables de que los nanomateriales grafénicos tengan unas propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas excepcionales propias de este tipo de materiales que hacen que resulten especialmente interesantes en la industria.

Por otro lado, los carbonos activos presentes en los nanomateriales grafénicos pueden ser de distintos tipos. En función de los tipos de carbonos activos y en la proporción en la que estén presentes en los nanomateriales grafénicos, estos modifican en mayor o menor medida sus propiedades y su comportamiento frente a otras sustancias.

55

Así, solo algunos de ellos son susceptibles de modificar su afinidad con las sustancias que se encuentren en su entorno en función de la proporción de carbonos activos que presenten, determinando así la afinidad entre los nanomateriales grafénicos y dichas sustancias, donde dichas sustancias pueden ser el medio que rodea a los nanomateriales grafénicos, las aplicaciones finales o los propios nanomateriales grafénicos.

60

Respecto a la utilización de los nanomateriales grafénicos, las dispersiones de nanomateriales grafénicos en agua constituyen la forma más adecuada para trasladar las propiedades excepcionales de dichos nanomateriales grafénicos a las posteriores aplicaciones en procesos y productos que sean compatibles con el agua.

5

La capacidad de transmitir dichas propiedades a las posteriores aplicaciones en procesos industriales y productos dependerá por un lado de la uniformidad de dichas dispersiones en el momento de ser utilizadas, y por otro lado dependerá de la estabilidad de las mismas, al menos hasta el momento de obtención de dichas aplicaciones finales.

10

Para conseguir el efecto buscado, con el fin de lograr la uniformidad que permita un reparto suficiente de los nanomateriales grafénicos en las posteriores aplicaciones en procesos y productos en el momento de su utilización, es necesario garantizar que el tamaño de las partículas a dispersar no supere un valor determinado y además que dicho valor máximo se mantenga a lo largo del tiempo.

15

Para trasladar sus propiedades a las aplicaciones finales son suficientes cantidades muy pequeñas de material, debido a lo cual la dificultad de obtener dicha uniformidad en el caso de los nanomateriales grafénicos es aún mayor.

20

Los nanomateriales grafénicos, debido a fuerzas de atracción del tipo Van der Waals, tienden de forma natural a unirse formando agregados de gran tamaño que dificultan su reparto a la hora de conseguir una distribución lo suficientemente uniforme como para permitir su manipulación y su utilización en las posteriores aplicaciones en procesos y productos.

25

Estas fuerzas se producen por la atracción entre capas grafénicas próximas que forman la estructura de las nanopartículas grafénicas, siendo su efecto muy significativo cuando estas están muy próximas entre sí pero disminuyendo drásticamente en cuanto la distancia de separación entre ellas aumenta, hasta un punto a partir del cual su efecto es despreciable.

30

Estas fuerzas son las que por ejemplo hacen que las capas grafénicas formen apilamientos o que los nanomateriales grafénicos tiendan a formar agregados por la afinidad existente entre las capas grafénicas que forman los nanomateriales grafénicos.

35

Por tanto, la fuerza de atracción entre dichas capas grafénicas depende de la distancia entre las mismas, y por tanto de la forma y la posición relativa entre ellas.

40

Así, las fuerzas de atracción entre dos nanopartículas próximas dependerá de la posición relativa de sus respectivas capas grafénicas, siendo la disposición más favorable aquella en la que estas se encuentran paralelas entre sí, en cuyo caso el efecto de las fuerzas de atracción y en consecuencia la tendencia a formar agregados es mayor, haciendo más difícil separar dichas nanopartículas grafénicas entre sí.

45

Como ejemplo de nanomateriales con una fuerte tendencia a agregarse están los nanotubos de carbono, cuya estructura comprende una configuración tubular donde las capas grafénicas se encuentran enrolladas paralelas en torno a un eje longitudinal, de manera que a medida que dos nanotubos de carbono próximos entre sí se aproximan, tienden a alinearse y a minimizar la distancia de separación entre sus capas grafénicas externas, haciendo así que la fuerza de atracción entre dichos nanotubos de carbono contiguos sea elevada.

50

En general, dos nanopartículas grafénicas próximas cuyas respectivas capas grafénicas sean paralelas a sus correspondientes superficies, podrán a su vez adquirir una disposición en la que dichas capas sean paralelas entre sí, haciendo que las fuerzas de atracción entre dichas nanopartículas sea significativamente mayor frente a la existente entre nanopartículas grafénicas cuya estructura no presente dicho paralelismo.

55

Por lo tanto, para obtener agregados de nanomateriales grafénicos de menor tamaño o incluso nanopartículas grafénicas aisladas, es necesario vencer las fuerzas de Van der Waals que mantienen unidos los nanomateriales grafénicos formando agregados.

60

Así, la cantidad de energía que es necesario aportar para separar los nanomateriales grafénicos que forman los agregados, será proporcional a la fuerza de atracción entre las mismas.

Dicho aporte de energía necesario para desagregar los agregados de nanomateriales grafénicos se puede conseguir a través de tratamientos físicos.

Por otra parte, la cantidad de energía utilizada en los tratamientos utilizados determinará su agresividad, de forma que, tratamientos con un aporte de energía elevado, pueden tener consecuencias no deseables en la estructura de los nanomateriales grafénicos degradándola, y en consecuencia sus propiedades.

5 Esta degradación implica una disminución de la cantidad de carbonos grafénicos de la estructura de los nanomateriales grafénicos, pudiendo incluso llegar a la rotura de las mismas en fragmentos de menor tamaño.

10 La degradación de la estructura de los nanomateriales grafénicos implica una pérdida de sus propias propiedades, y por tanto las de las dispersiones que contienen dichos nanomateriales grafénicos, utilizadas para las aplicaciones posteriores en procesos y productos.

15 Por otra parte, una dispersión de agregados suficientemente pequeños basta para alcanzar un reparto suficientemente uniforme en el momento de su utilización en las aplicaciones posteriores en procesos y productos, y trasladar las propiedades de los nanomateriales grafénicos a las mismas.

20 El hecho de poder obtener dispersiones suficientemente uniformes a partir de agregados de nanomateriales grafénicos en lugar de nanopartículas grafénicas completamente disgregadas, permite evitar el uso de procesos muy energéticos y por tanto minimizar el degradado de los nanomateriales grafénicos a dispersar.

25 Una vez obtenido el desagregado de los nanomateriales grafénicos es necesario mantener este estado de desagregado al menos durante su almacenamiento, transporte, y posterior utilización en las aplicaciones posteriores en procesos y productos, y facilitar así su manipulación.

30 Cuando se encuentran dispersos en un medio líquido, por efecto de la gravedad, los nanomateriales grafénicos tienden a sedimentar y a aproximarse entre sí hasta que el efecto de atracción de las fuerzas de Van der Waals es suficientemente intenso como para que se produzca el reagregado, por lo que habitualmente incluso en los casos en los que se consiguen dispersiones de nanomateriales grafénicos, estas no se mantienen estables en el tiempo.

35 Este efecto de reagregado se ve facilitado por un lado por esta afinidad de los nanomateriales grafénicos entre sí y por otro por su falta de afinidad con el agua, consecuencia de la fortaleza de la estructura de las capas grafénicas.

40 La afinidad de los nanomateriales grafénicos con el agua viene favorecida por la presencia de carbonos activos en su superficie con capacidad de interaccionar con cualquier sustancia circundante, de forma que con relación al agua, su comportamiento es tanto más hidrófobo cuanto menor sea la proporción de carbonos activos en su superficie, y en general cuanto más alto sea el índice de grafitización de los nanomateriales grafénicos.

45 Aumentando la presencia de carbonos activos en la superficie de los nanomateriales grafénicos se puede modificar su comportamiento, mejorando la afinidad con el agua y favoreciendo mecanismos que atenúen el efecto de las fuerzas de Van der Waals que favorecen el reagregado.

50 Así, es necesario actuar también sobre los nanomateriales grafénicos de manera que su afinidad y su capacidad de interaccionar con el agua sea más fuerte que la existente entre las propias partículas de los nanomateriales grafénicos. De esta forma se puede evitar el reagregado de los mismos y así conseguir una dispersión estable de los nanomateriales grafénicos en dicho medio.

55 Por tanto la afinidad entre los nanomateriales grafénicos y el agua puede ser mejorada aumentando la contribución de los carbonos activos existentes en la estructura de los nanomateriales grafénicos capaces de interaccionar con el agua.

60 Para que la contribución de dichos carbonos activos sea efectiva, estos deben de ser accesibles, es decir, tiene que existir la posibilidad de que dichos carbonos activos puedan entrar en contacto e interaccionar con el agua de forma que, cuanto mayor sea el número de carbonos activos accesibles, mayor será dicha contribución.

60 La accesibilidad del agua a los carbonos activos a su vez está condicionada porque los nanomateriales grafénicos se encuentran en forma de agregados.

Mientras que los carbonos activos en la superficie de los agregados de nanomateriales grafénicos tienen un fácil acceso al agua circundante haciendo que su contribución sea importante, el resto de los carbonos activos situados en el interior de los agregados apenas contribuyen.

5 En la medida en la que se consigue modificar la forma de los agregados de modo que se aumente su superficie exterior, se logra aumentar la cantidad de carbonos activos con capacidad de interaccionar con el agua circundante, y por tanto aumentar su efecto en las propiedades finales de la dispersión.

10 Por otro lado, aun estando los carbonos activos en la superficie del agregado, estos pueden estar cubiertos por otras sustancias originadas durante el proceso de obtención de los nanomateriales grafénicos como pueden ser carbono amorfo, compuestos poliaromáticos, etc., que imposibiliten el acceso al agua.

15 Por lo tanto, la afinidad con el agua de los nanofilamentos grafénicos dependerá del número de carbonos activos que presente, así como de la accesibilidad del agua a estos.

A la vista de lo más arriba explicado, el objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de dispersiones estables de nanomateriales grafénicos y agua, sin alterar las propiedades de los nanomateriales grafénicos que se desean trasladar a las aplicaciones posteriores en procesos y productos. Dicho objeto plantea un doble problema a resolver.

20 El primero de ellos consistente en vencer las fuerzas de atracción que mantienen unidos los nanomateriales grafénicos formando agregados, para obtener agregados de nanomateriales grafénicos de menor tamaño por debajo de un valor máximo, que posibiliten una mayor uniformidad de la dispersión en el momento de la utilización de la misma en las aplicaciones posteriores en procesos y productos.

25 El segundo de ellos consistente en impedir que los nanomateriales grafénicos vuelvan a agregarse, manteniendo su tamaño por debajo de un valor máximo, y ello mediante la disminución de su afinidad entre sí y el aumento de la capacidad de interacción de dichos nanomateriales grafénicos frente al agua a través de los carbonos activos, con el fin de garantizar la estabilidad de la dispersión.

30 Además es conveniente resolver este doble problema evitando la degradación de los nanomateriales grafénicos, lo que tiene como consecuencia la penalización de las propiedades excepcionales de los mismos y consecuentemente el de sus posteriores aplicaciones en procesos y productos, evitando el uso de procesos muy energéticos bien sean físicos y/o químicos.

35 Por otro lado, es conveniente resolver el problema relativo al reagregado de los nanomateriales grafénicos y sedimentado de los mismos, evitando el uso de compuestos añadidos como pueden ser dispersantes o surfactantes que puedan limitar y/o perjudicar el uso de las dispersiones obtenidas a partir de estos en posteriores procesos o productos donde vayan a ser utilizados.

Antecedentes de la Invención

45 Son conocidos en el estado de la técnica el problema y la dificultad de conseguir dispersiones estables de nanomateriales grafénicos en agua a través de procedimientos donde se produce el desagregado de los nanomateriales grafénicos, y a través del uso de sustancias que evitan el posterior reagregado de los mismos.

50 En el caso del desagregado de los nanomateriales grafénicos, es conocida la utilización de medios físicos y/o mecánicos con el objeto de destruir las uniones que mantienen a los nanomateriales grafénicos unidos formando agregados.

Algunos ejemplos son las patentes ES2361763, WO2010/106287, US20100234477.

55 Sin embargo, una vez que se ha llevado a cabo el desagregado de los nanomateriales grafénicos y con el objeto de que estos no sedimenten y se reagreguen, en todos los casos citados se describe el uso por ejemplo de dispersantes, surfactantes o compuestos químicos adicionales oxidantes que modifican la estructura química de los nanomateriales grafénicos.

60 Particularmente, en el caso de las patentes ES2361763 y WO2010/106287 se utilizan dispersantes para evitar el reagregado de los nanomateriales grafénicos. En concreto, en el caso de la patente ES2361763, se utiliza una arcilla como elemento dispersante, y en el caso de la patente WO2010/106287, se utiliza un polímero aniónico como elemento dispersante.

El uso de dispersantes además de suponer el uso de compuestos añadidos al procedimiento de obtención de la dispersión, pueden limitar y/o perjudicar su utilización en las posteriores aplicaciones en procesos o productos.

5 En el caso de la patente US20100234477, en lugar de utilizar un dispersante para evitar el reagregado de los nanomateriales grafénicos, se lleva a cabo un proceso de oxidación de los nanomateriales grafénicos mediante el uso de ácido nítrico.

10 En dicha patente US20100234477, el uso de un proceso de oxidación favorece la degradación de los nanomateriales grafénicos lo que tiene como consecuencia la penalización de las propiedades excepcionales de los mismos y consecuentemente las de sus posteriores aplicaciones en procesos industriales y productos.

15 Además, se conoce el documento US7300958 para la obtención de una ultradispersión de nanopartículas grafénicas individuales en agua, donde únicamente se utilizan métodos mecánicos y físicos tanto para llevar a cabo el desagregado de los nanomateriales grafénicos, como para evitar el reagregado de los mismos sin que sea necesario el uso de compuestos añadidos.

20 En este caso, los procesos utilizados comprenden unos medios que dan lugar a la obtención de nanopartículas grafénicas individuales, de un tamaño nanométrico. Dichos procesos para la obtención de nanopartículas grafénicas individuales normalmente están asociados a la utilización de procesos muy energéticos.

25 Además para la obtención de nanopartículas grafénicas individuales a partir de agregados, la patente US7300958 describe el uso de un molino de bolas, dónde las bolas comprenden un diámetro inferior o igual a 0,1 mm.

30 En este caso, aunque se puede conseguir una dispersión uniforme y estable debido a la obtención de nanopartículas grafénicas individuales, las propiedades de éstas pueden verse penalizadas puesto que durante la operación de molido para pasar de agregados a nanopartículas grafénicas individuales se puede producir el degradado de los nanomateriales grafénicos, especialmente en el caso de que estos presenten una configuración en forma de nanofilamento dónde la relación de aspecto es elevada.

35 También se conoce EP2489632, perteneciente al mismo solicitante. Éste describe un proceso para la fabricación de nanoplaquetas de óxido de grafeno. El proceso se divide en dos fases diferenciadas, una primera fase en la que se obtiene un material intermedio que se utilizará como material de partida en una segunda fase posterior para la obtención de las nanoplaquetas de óxido de grafeno.

40 El material intermedio obtenido en la primera fase consiste en nanofilamentos grafénicos teniendo una estructura similar a la estructura de los nanofilamentos grafénicos que forman los agregados de la presente invención, es decir, una estructura que comprende una cinta continua de material grafénico apilado en un reducido número de capas grafénicas y enrollada en espiral en torno y a lo largo del eje principal de dicho nanofilamento.

45 **Descripción de la Invención**

A la vista de lo anteriormente enunciado, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dispersiones estables de agregados de nanofilamentos grafénicos en agua, dicho procedimiento comprendiendo las siguientes etapas:

50 a) disposición de agregados de nanofilamentos grafénicos donde la estructura de los nanofilamentos grafénicos comprende una cinta continua, de cinco o menos capas grafénicas, enrollada en espiral en torno y a lo largo del eje principal "s" de cada uno de dichos nanofilamentos grafénicos,

b) adición de los agregados de nanofilamentos grafénicos a una cantidad de agua para la obtención de una primera mezcla de agregados de nanofilamentos grafénicos y agua donde el porcentaje en peso de los agregados de nanofilamentos grafénicos se encuentra en un intervalo comprendido entre 1% y 5% con respecto al del total de dicha primera mezcla,

55 c) agitado de la primera mezcla de agregados de nanofilamentos grafénicos y agua, que comprende una recirculación de agua producida por agitación, para mojar dichos agregados de nanofilamentos grafénicos y obtener una segunda mezcla de agregados de nanofilamentos grafénicos y agua, de forma que el tamaño de los agregados de nanofilamentos grafénicos responde a una distribución cuyo percentil D09 medido según el método de Dispersión de Luz Dinámica se encuentra en un intervalo comprendido entre 20 y 150 μm ,

d) desagregado parcial y estirado de los agregados de nanofilamentos grafénicos de la segunda mezcla de la etapa c) para la obtención de una primera dispersión estable de agregados modificados de nanofilamentos grafénicos y agua, mediante un proceso de recirculación de dicho agua y arrastre de los agregados de nanofilamentos grafénicos de la segunda mezcla, durante el cual se aplican esfuerzos de compresión y cizalla sobre los agregados de nanofilamentos grafénicos, para modificarlos aumentando su superficie exterior de contacto con el agua, mediante su división en agregados de nanofilamentos grafénicos de menor tamaño, y así aumentar el número de agregados de la segunda mezcla, y mediante su estirado aumentando su relación de aspecto, de forma que el tamaño de los agregados modificados de nanofilamentos grafénicos responde a una distribución cuyo percentil D09 medido según el método de Dispersión de Luz Dinámica se encuentra en un intervalo comprendido entre 10 y 110 μm , en donde los agregados modificados de nanofilamentos grafénicos de la primera dispersión estable de agregados modificados de nanofilamentos grafénicos mantienen una distancia de separación entre sí permanente en el tiempo, de forma que el porcentaje en peso de los agregados modificados de nanofilamentos grafénicos es inferior al 10% respecto al del total de la dispersión, y en donde los nanofilamentos grafénicos conservan la estructura de la etapa a), es decir, una estructura formada por una cinta continua, de cinco o menos capas grafénicas, enrollada en espiral en torno y a lo largo del eje principal "s" de cada uno de los nanofilamentos grafénicos.

El proceso de mojado se refiere a aquel por el cual se provoca que el agua acceda a la superficie de los agregados de nanofilamentos grafénicos de la mezcla hasta cubrirlos, con el objeto de que dichos agregados no se acumulen en la superficie del agua y así posibilitar su arrastre en la siguiente etapa del proceso.

El proceso de estirado se refiere a aquel por el cual se produce una deformación de los agregados de nanofilamentos grafénicos, de acuerdo a la cual resulta un aumento en la relación de aspecto del mismo, de manera que aumenta su superficie exterior en contacto con el agua.

Una característica esencial de la invención es la utilización de un material de partida con una especial configuración definida en la etapa a) del procedimiento, en primer lugar porque facilita el desagregado de los agregados de nanofilamentos grafénicos de los que parte el procedimiento de la invención, y en segundo lugar porque favorece la interacción de los agregados de nanofilamentos grafénicos con el agua evitando su reagregado.

Como se ha explicado más arriba los nanomateriales grafénicos se mantienen unidos formando agregados debido a la acción de las fuerzas de Van der Waals. La intensidad de estas fuerzas depende de la disposición relativa entre las capas grafénicas de nanofilamentos grafénicos próximos entre sí.

Los nanofilamentos grafénicos de la invención presentan una estructura en forma de espiral que se extiende a lo largo del eje del nanofilamento grafénico, de forma que sus capas grafénicas se disponen formando un ángulo respecto a dicho eje y en consecuencia con respecto a la superficie exterior del nanofilamento grafénico.

Como resultado, las capas grafénicas de dos nanofilamentos grafénicos próximos nunca podrán ser paralelas entre sí, y por tanto la atracción entre dichos nanofilamentos grafénicos producida por fuerzas de Van der Waals es inferior a la que se produciría en otros tipos de nanomateriales grafénicos, por ejemplo en los nanotubos de carbono en los cuales las capas grafénicas son paralelas a sus respectivos ejes principales, de forma que las capas grafénicas de los mismos pueden disponerse paralelas entre sí, dando lugar a agregados mucho más compactos y fuertes.

Por lo tanto, la dificultad para llevar a cabo la separación de dos nanofilamentos grafénicos de la invención es inferior que la dificultad que supone separar por ejemplo dos nanotubos de carbono, lo que tiene como consecuencia que en general la energía que se necesita aportar para llevar a cabo dicha separación, también es significativamente inferior que la necesaria para separar aquellos nanomateriales grafénicos formados por nanofilamentos cuyas capas grafénicas sean paralelas a su superficie.

De esta forma, los tratamientos utilizados para lograr la energía que permite separar los nanofilamentos grafénicos de la invención pueden ser poco agresivos.

La utilización de tratamientos poco agresivos implica que la estructura de los nanofilamentos grafénicos de la invención apenas se altera, lo que tiene como consecuencia el mantenimiento de las propiedades de las dispersiones así obtenidas, siendo una forma adecuada para trasladar dichas propiedades excepcionales a las posteriores aplicaciones en procesos y productos que sean compatibles con el agua.

La facilidad para separar dos nanofilamentos grafénicos también es posible en el caso de otros nanomateriales grafénicos donde las capas grafénicas no son paralelas a la superficie de los nanofilamentos, como es el caso por ejemplo de las estructuras del tipo conos truncados apilados.

5 Sin embargo, la intensidad de las propiedades de este tipo de nanofilamentos grafénicos es muy inferior a la de los nanofilamentos grafénicos de la invención, debido a que están formados por apilamientos de porciones de material grafénico de pequeño tamaño, en lugar de presentar una estructura continua de material grafénico entre los extremos del nanofilamento grafénico.

10 Por otro lado la especial configuración de los nanofilamentos grafénicos de la invención también tiene ventajas directas sobre la afinidad y la capacidad de interacción de los agregados de dichos nanofilamentos grafénicos de la invención con el agua.

15 Como se ha explicado más arriba, los carbonos activos que forman parte de los nanofilamentos grafénicos permiten modificar el comportamiento y/o las propiedades de los mismos. Esto permite que, a pesar de que los nanofilamentos grafénicos no son afines por naturaleza al agua, puedan mostrar cierta capacidad de interacción con el agua en función de la mayor o menor presencia de carbonos activos en su superficie.

20 Como se ha explicado más arriba, normalmente los denominados carbonos activos se concentran en los bordes de plano de las capas grafénicas presentes en el nanomaterial grafénico.

25 En el caso de los nanofilamentos grafénicos de la invención cuya estructura comprende una cinta continua, de cinco o menos capas grafénicas, enrollada en espiral en torno y a lo largo del eje principal "s" de cada uno de los nanofilamentos grafénicos, los bordes de plano recorren y ocupan toda su superficie, de forma que toda esa superficie es susceptible de presentar carbonos activos y es en la misma dónde estos aparecen en mayor proporción.

30 Por lo tanto, la cantidad de bordes de plano total presente en el nanofilamento grafénico de la invención es mucho mayor que la que por ejemplo hay en un nanotubo de carbono de la misma longitud donde los bordes de plano se concentran solamente en los extremos del mismo.

35 Puesto que los carbonos activos se concentran en los bordes de plano, tenemos que los nanofilamentos grafénicos de la invención presentan una mayor concentración de carbonos activos principalmente en su superficie, mientras que en su interior mantienen capas grafénicas de calidad y de gran tamaño, lo que supone que dichos nanofilamentos grafénicos representan un material de partida idóneo, cuya afinidad y capacidad de interacción con el agua es mejor que la que presentan otros nanomateriales grafénicos, por ejemplo los nanotubos de carbono.

40 Por tanto, la utilización de unos nanofilamentos grafénicos con la especial configuración descrita como material de partida para el procedimiento de la invención, facilita la separación de los agregados formados por los mismos y favorece su afinidad y capacidad de interacción con el agua.

45 Esto facilita la realización de un procedimiento poco energético para la obtención de dispersiones estables de agregados de nanofilamentos grafénicos en agua basado en la utilización únicamente de tratamientos físicos poco agresivos, con un bajo aporte de energía, que no degraden los nanofilamentos grafénicos ni sus propiedades, y por tanto tampoco perjudiquen su utilización en las aplicaciones posteriores en procesos y productos.

50 Dichos tratamientos físicos utilizados en el procedimiento de la invención son suficientes para, por un lado producir el desagregado de los agregados de los nanofilamentos grafénicos, y por otro lado para conseguir dispersar de forma uniforme y estable dichos agregados en agua.

55 Además se evita la necesidad de utilizar sustancias adicionales, del tipo de surfactantes, dispersantes, reactivos, etc., para alcanzar este doble objetivo.

60 Dichas sustancias adicionales, además de representar un nuevo elemento a añadir y controlar durante el procedimiento de obtención de las dispersiones estables, puede afectar a las propiedades de los nanofilamentos grafénicos perjudicando la calidad de estos, así como los procesos y productos de las aplicaciones posteriores.

Adicionalmente la invención se refiere a un procedimiento que comprende dos etapas principales, una etapa c) consistente en una agitación de la primera mezcla de agregados de nanofilamentos grafénicos y agua, con el objeto de mojar los agregados de nanofilamentos grafénicos, y una etapa d) consistente en

un desagregado parcial y estirado de los agregados de nanofilamentos grafénicos de la segunda mezcla obtenida como resultado de la etapa c), ambas con el objeto de aumentar su superficie exterior total de contacto con el agua y facilitar el acceso del agua a los mismos y su interacción.

5 La etapa de agitado tiene como consecuencia el arrastre de los agregados de nanofilamentos grafénicos con el objeto de llegar a mojarlos de forma que estos quedan inmersos en el agua, evitando así la acumulación de los mismos en su superficie.

10 Esta etapa del procedimiento permite preparar a los agregados de nanofilamentos grafénicos para la siguiente etapa d) del procedimiento, de manera que ayuda a minimizar el aporte de energía necesario para llevarla a cabo. De esta forma, dicha siguiente etapa d) se lleva a cabo mediante un aporte energético controlado y reducido al estrictamente necesario evitando así la degradación de los nanofilamentos grafénicos y por tanto de sus propiedades.

15 La siguiente etapa d) comprende un desagregado parcial y un estirado de los agregados de los nanofilamentos grafénicos con el objeto de aumentar la superficie total exterior de los agregados y facilitar el acceso del agua a los mismos y su interacción.

20 La combinación de la especial configuración del material de partida con dicha etapa de desagregado parcial y estirado consigue dispersar de forma estable los agregados en agua con un aporte de energía controlado que no degrade los nanofilamentos grafénicos ni sus propiedades.

Breve descripción de las Figuras

25 Se complementa la presente memoria descriptiva, con un juego de figuras, ilustrativas del ejemplo preferente, y nunca limitativas de la invención.

La figura 1 representa de forma esquemática el procedimiento de obtención de la invención.

30 La figura 2 representa un nanofilamento grafénico que forma parte de los agregados de nanofilamentos grafénicos de la invención, donde se muestra tanto su estructura en forma de cinta continua en espiral, como la disposición de los carbonos activos en dicha estructura, particularmente su disposición en los bordes de plano de dicho nanofilamento grafénico.

35 Exposición Detallada de la Invención

El procedimiento de la invención para la obtención de dispersiones (5,50) estables de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2) como se muestra en la figura 1, comienza con la etapa a) de disposición del material de partida.

40 El material utilizado como material de partida de la invención consiste en agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) donde la estructura de dichos nanofilamentos grafénicos (1.1), como se muestra en la figura 2, comprende una cinta continua, de cinco o menos capas grafénicas, enrollada en espiral en torno y a lo largo del eje principal "s" de cada uno de los nanofilamentos grafénicos, según se describe en la patente EP1990449.

45 Como se ha explicado más arriba, la especial configuración de los nanofilamentos grafénicos (1.1) de la invención tiene como consecuencia que las fuerzas de atracción que mantienen unidos los nanofilamentos grafénicos (1.1) formando agregados (1), las fuerzas de Van der Waals, sean más débiles que las que mantienen unidos a otros nanomateriales grafénicos de calidad como por ejemplo los nanotubos de carbono.

50 Por otro lado, esta configuración tiene como consecuencia una presencia de carbonos activos (7) elevada en su superficie frente a la que pueden tener por ejemplo los nanotubos de carbono, lo que tiene como consecuencia un aumento de la afinidad y de la capacidad de interacción de los nanofilamentos grafénicos (1.1) de la invención con el agua (2).

55 Algunos de los carbonos (7) activos que forman parte de los nanofilamentos grafénicos (1.1) pueden encontrarse cubiertos por impurezas lo que dificulta su interacción con el agua (2), por lo tanto y con el objeto de que dichos carbonos activos (7) puedan interaccionar con el agua (2), de forma opcional se puede llevar a cabo un tratamiento de limpieza consistente en someter a los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la etapa a), a una etapa previa f) consistente en la eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y otros compuestos volátiles y semi-volátiles depositados en su

superficie, mediante un tratamiento térmico con agitación mecánica como se describe por ejemplo en la patente EP2107140.

5 Este tratamiento tiene como objetivo la eliminación de sustancias originadas durante el proceso obtención de los nanofilamentos grafénicos (1.1) que cubren los carbonos activos (7), impidiendo que estos puedan interactuar con el agua (2) circundante.

10 Una vez dispuesto el material de partida, los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la invención, se lleva a cabo la etapa b) de adición de dichos agregados (1) a una cantidad de agua (2) para la obtención de una primera mezcla (3) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2).

15 El porcentaje en peso de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la primera mezcla (3) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2) se encuentra en un intervalo comprendido entre 1% y 5% con respecto al del total de dicha primera mezcla (3).

20 En esta etapa, hay una parte de la superficie de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) que no se encuentra en contacto con el agua (2), como se puede ver en la representación esquemática de la etapa b) de la figura 1. Esto implica que la mayoría de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) se acumulen en la superficie del agua (2).

25 Con el objeto de que el agua (2), acceda a la superficie de dichos agregados (1) y así mojarlos para facilitar la siguiente etapa d) del procedimiento de la invención, la primera mezcla (3) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2) se somete a la etapa c) consistente en una operación de agitado.

Esta etapa de agitado comprende una recirculación de agua (2) producida por agitación, que tiene como objeto el mojado de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2).

30 De esta manera, el agua (2) accede a la superficie exterior de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1), y los moja de forma que estos quedan inmersos, evitando así la acumulación de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) en su superficie y facilitando su arrastre por el agua (2).

35 Puesto que el objetivo de esta etapa c) no es llevar a cabo un desagregado de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1), dicho proceso de recirculación no requiere de un aporte de energía elevado, por lo que permite controlar el aporte energético y así evitar una degradación de los nanofilamentos grafénicos (1.1) durante el mismo y por tanto de sus propiedades.

40 Una vez sometida la primera mezcla (3) a dicha operación de agitado, se obtiene una segunda mezcla (4) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2), donde los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) se encuentran inmersos en agua (2).

45 Como consecuencia de las características de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) del material de partida de la etapa a) y del bajo aporte de energía de la etapas b) y c), el tamaño de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1), una vez finalizada la etapa c) responde a una distribución cuyo percentil D09 medido según el método de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) se encuentra en un intervalo comprendido entre 20 y 150 μm .

50 Como consecuencia de las características de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) del material de partida de la etapa a), el PH de la segunda mezcla (4) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2) es superior a 7. Dicho PH básico es consecuencia de la concentración de carbonos activos (7) de los nanofilamentos grafénicos (1.1) situados en la superficie de los agregados (1) y su interacción con el agua (2) circundante.

55 Igualmente, como consecuencia de las características de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) del material de partida de las etapas a), otra característica de la segunda mezcla (4) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2), es la tendencia del PH de la misma a aumentar, es decir haciéndola aún más básica, a medida que se diluye añadiendo más agua (2) a la misma (4), siempre y cuando el porcentaje en peso de agregados de nanofilamentos grafénicos se mantenga por encima del 0,1% con respecto al del total de la segunda mezcla (4).

60 Una vez finalizada esta etapa c), solamente una pequeña parte de los carbonos activos (7) de los nanofilamentos grafénicos (1.1) son accesibles al agua (2). Estos son los que se encuentran en la superficie de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1), mientras que el resto de los carbonos

activos (7) que se encuentran en el interior de los agregados (1), alejados de su superficie exterior, tienen un difícil acceso al agua (2).

5 Por esta razón, al final de esta etapa c), no se produce una interacción significativa de los carbonos activos de los nanofilamentos grafénicos (1.1) de los agregados (1).

10 Como resultado de lo anterior, cuando se deja en reposo la segunda mezcla (4) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2), los agregados (1) tienden a sedimentar por el efecto de la gravedad hasta que se acumulan en la parte inferior de la segunda mezcla (4), entran en contacto y vuelven a agregarse por efecto de las fuerzas de Van der Waals, es decir, la segunda mezcla (4) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2) no es estable.

15 La etapa c) de agitado se puede llevar a cabo por ejemplo mediante la utilización de agitadores del tipo de paleta, de hélice o de turbina, o mediante la utilización de dispersores o mezcladores de diversos tipos.

La siguiente etapa d) se lleva a cabo mediante un proceso de recirculación de agua (2) con arrastre de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la segunda mezcla (4) durante el cual se aplican esfuerzos de compresión y cizalla sobre dichos agregados (1).

20 Puesto que Con la finalización de la etapa c), los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) se encuentran inmersos en el agua (2) y no se acumulan en su superficie, la recirculación de la segunda mezcla (4) provoca el arrastre de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) necesario para llevar a cabo la siguiente etapa d) del procedimiento.

25 Por tanto la etapa c) es especialmente relevante puesto que permite preparar el material para la siguiente etapa d), de manera que además ayuda a minimizar el aporte de energía necesario para llevarlo a cabo. De esta forma, el aporte de energía puede ser controlado y reducido al estrictamente necesario también en dicha etapa d), y permite evitar la degradación de los nanofilamentos grafénicos (1.1) y de sus propiedades.

30 Una vez preparado el material de partida, se lleva a cabo la siguiente etapa d) de desagregado parcial y estirado de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la segunda mezcla (4) de la etapa c), para la obtención de una primera dispersión (5) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2).

35 Como resultado de esta etapa d) se aumenta la superficie exterior total de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) en contacto con el agua (2), con el objeto de facilitar el acceso del agua (2) a una cantidad mayor de carbonos activos (7), y favorecer así la interacción del agua (2) con los mismos.

40 Por tanto, el objetivo principal de esta etapa d), es el de hacer accesibles al agua (2) una mayor cantidad de los carbonos activos (7) que forman parte de los nanofilamentos grafénicos (1.1) que comprenden los agregados (1).

45 Esto permitirá aumentar el efecto de los carbonos activos (7) resultante de dicha interacción con el agua (2), y estabilizar así la dispersión resultante.

50 Como se ha dicho más arriba, esta etapa d) se lleva a cabo mediante un proceso de recirculación de agua (2) con arrastre de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la segunda mezcla (4) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2), durante el cual se aplican sobre dichos agregados (1) esfuerzos de compresión y esfuerzos de cizalla que tienen como efecto su desagregado parcial y estirado.

55 El desagregado parcial de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la segunda mezcla (4) se lleva a cabo para dividir dichos agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) mediante la aplicación de energía mecánica a través de esfuerzos de cizalla, y así aumentar el número de agregados (1) de la segunda mezcla (4) y reducir el tamaño de los mismos con respecto al tamaño de estos en la etapa c), hasta un valor que responde a una distribución cuyo percentil D09 medido según el método de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) se encuentra en un intervalo comprendido entre 10 y 110 μm , y así aumentar su superficie exterior de contacto con el agua (2).

60 El estirado de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la segunda mezcla (4) se lleva a cabo mediante la aplicación de energía mecánica a través de esfuerzos de compresión, para aumentar la

relación de aspecto de dichos agregados (1) con respecto a la relación de aspecto que estos presentaban en la segunda mezcla (4), y así también aumentar su superficie exterior de contacto con el agua (2).

5 La aplicación de los esfuerzos de cizalla a la segunda mezcla (4) de agregados (1) de nanofilamentos
 10 gráficas (1.1) y agua (2) con la especial configuración de la invención, donde los agregados (1) de
 nanofilamentos gráficas (1.1) son fácilmente desagregables, unido a que no es necesario el
 desagregado completo de los mismos, permite que la energía aportada sea suficiente como para vencer
 las fuerzas de Van der Waals sin llegar a degradar los nanofilamentos gráficas (1.1) ni sus
 propiedades.

10 La aplicación de los esfuerzos de compresión permite deformar los agregados (1) de los nanofilamentos
 gráficas (1.1) de forma progresiva y por tanto mediante un aporte controlado de energía que tampoco
 produzca degradación de los nanofilamentos gráficas (1.1) en esta etapa d).

15 Como consecuencia del desagregado parcial y el estirado de los agregados (1) de nanofilamentos
 gráficas (1.1), se aumenta la cantidad de carbonos activos (7) accesibles al agua (2), y por tanto su
 interacción con el agua (2) y su efecto sobre la dispersión resultante.

20 La recirculación de agua (2) con arrastre de los agregados (1) de nanofilamentos gráficas (1.1) de la
 segunda mezcla (4), posibilita la aplicación de los esfuerzos de compresión y cizalla sobre los agregados
 (1), y provoca la interacción de los carbonos activos (7) con el agua (2).

25 La interacción entre los agregados (10) modificados de nanofilamentos gráficas (1.1) y el agua (2) lleva
 consigo un intercambio de cargas eléctricas entre el agua (2) y los carbonos activos (7) de los
 nanofilamentos gráficas (1.1) que provoca una acumulación de cargas eléctricas en la superficie de los
 agregados (10) modificados y la aparición de unas fuerzas de repulsión entre los mismos.

30 Por otra parte, cuando una dispersión se encuentra en reposo, el efecto de la gravedad provoca la
 tendencia a sedimentar de los agregados de los nanomateriales gráficas de modo que estos se
 aproximan entre sí, y a reagregarse a medida que dichos agregados se aproximan lo suficiente como para
 que actúen las fuerzas de Van der Waals.

35 Las fuerzas de repulsión originadas entre los agregados (10) modificados de nanofilamentos gráficas
 (1.1) como consecuencia de la etapa d), son suficientes como para mantener una distancia de separación
 mínima entre los agregados (10) modificados de nanofilamentos gráficas (1.1) próximos entre sí, a
 partir del cual no se pueden aproximar más, de forma que el efecto de las fuerzas de Van der Waals sea
 despreciable.

40 Puesto que la separación entre los agregados (10) modificados de nanomateriales gráficas (1.1) de la
 primera dispersión (5) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos gráficas (1.1) obtenida
 como resultado de la etapa d) se mantiene superior a un valor determinado de forma estable en el tiempo,
 de forma que el porcentaje en peso de los agregados (10) de nanofilamentos gráficas (1.1) modificados
 es inferior al 10% con respecto al del total de dicha primera dispersión (5) estable, se resuelve el
 problema de reagregado de los mismos y se obtiene además de esta forma una dispersión estable.

45 Como se muestra en la figura 1 donde se representa la primera dispersión (5) estable obtenida como
 resultado de la etapa d) del procedimiento de la invención, una vez que se deja en reposo dicha primera
 dispersión (5) estable, el efecto de la gravedad provoca la tendencia a sedimentar de los agregados (1)
 modificados de nanofilamentos gráficas (1.1) de modo que estos se aproximan entre sí hasta alcanzar
 una distancia de separación mínima entre los agregados (10) modificados de nanofilamentos gráficas
 (1.1) próximos entre sí, a partir de la cual no se pueden aproximar más, de forma que el efecto de las
 fuerzas de Van der Waals se mantiene lo suficientemente bajo como para evitar el reagregado.

50 Esto tiene como consecuencia la aparición de dos fases diferenciadas, una primera fase (5.1) uniforme y
 estable de la primera dispersión (5) estable donde se concentran los agregados (10) modificados de
 nanofilamentos gráficas (1.1) de forma que no se supera el porcentaje en peso máximo de los
 agregados (10) modificados de nanofilamentos gráficas (1.1) con respecto al del total de dicha primera
 dispersión (5) estable, donde dicho porcentaje en peso máximo es del 10%, y una segunda fase (5.2) de
 la primera dispersión (5) estable situada por encima de la primera fase (5.1), formada por el agua (2)
 sobrante de la primera dispersión (5.1) estable que no ha pasado a formar parte de la primera fase (5.1).

60 Por otro lado y de la misma forma que ocurría en el caso de la segunda mezcla (4) de agregados (10) de
 nanofilamentos gráficas (1.1) y agua (2), el PH de la primera dispersión (5) estable de agregados (10)
 modificados de nanofilamentos gráficas (1.1) en agua (2) es superior a 7. Dicho PH básico es

consecuencia de la concentración de carbonos activos (7) de los nanofilamentos grafénicos (1.1) situados en la superficie de los agregados (10) modificados y su interacción con el agua (2) circundante.

- 5 Igualmente, otra característica de la primera dispersión (5) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) obtenida en la etapa d), es la tendencia del PH de la misma a aumentar, es decir haciéndola aún más básica, a medida que se diluye añadiendo más agua (2) a la misma, siempre y cuando el porcentaje en peso de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) se mantenga por encima del 0,1% con respecto al del total de la primera dispersión (5) estable.
- 10 Este comportamiento de la primera dispersión (5) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1), análogo al de la segunda mezcla (3) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2), es consecuencia de la distribución de carbonos activos (7) propia de la estructura de los nanofilamentos grafénicos (1.1) de la invención, la cual se ha conservado a lo largo de todo el procedimiento de obtención de la dispersión gracias al control del aporte de energía que minimiza la degradación de los nanofilamentos grafénicos (1.1).
- 15

Esta etapa d) de molido se puede llevar a cabo por ejemplo, mediante la utilización de un molino de bolas, un molino de mortero, un molino de discos o un molino de cesta.

- 20 Preferentemente, la etapa d) se lleva a cabo mediante la utilización de un molino de bolas donde se produce la recirculación del agua (2) de la segunda mezcla (3) para producir el arrastre de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la segunda mezcla (4) hacia las bolas que producen los esfuerzos de compresión y cizalla sobre los mismos.
- 25 En este caso, el tamaño de los agregados (10) modificados obtenidos estará condicionado por el diámetro de las bolas empleadas, de forma que diámetros de bolas muy pequeños dan lugar a partículas de tamaño nanométrico que ya no corresponden a agregados si no a fragmentos de nanopartículas, es decir, a nanopartículas que dan lugar a dispersiones con peores propiedades y normalmente inestables.
- 30 Así, de forma preferente, el diámetro de las bolas, será superior a 0,3 mm con el objeto de garantizar la obtención de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) lo suficientemente pequeños para obtener una dispersión uniforme, pero lo suficientemente grandes como para evitar la degradación de los nanofilamentos grafénicos (1.1) y en consecuencia evitar la degradación de sus propiedades.
- 35 Opcionalmente, el procedimiento de la invención puede comprender, con posterioridad a la etapa d), una etapa e) de agitado de la primera dispersión (5) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2) para obtener una segunda dispersión (50) estable de agregados modificados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2), con el objeto de aumentar la interacción entre los carbonos activos (7) de los agregados modificados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y el agua (2),
- 40 aumentar el intercambio de cargas entre dichos carbonos activos (7) y el agua (2), y así conseguir una mayor repulsión y una mayor distancia de separación entre los agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) que faciliten su utilización en las posteriores aplicaciones en procesos y productos.
- 45 En este caso, la distancia de separación entre los agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos de la segunda dispersión (50) estable es superior a la distancia de separación entre agregados de la primera dispersión (5) estable obtenida como resultado de la etapa d), de forma que el porcentaje en peso de los agregados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) modificados es inferior al 6% con respecto al del total de dicha segunda dispersión (50) estable.
- 50 De la misma forma que ocurría con la primera dispersión (5) estable, el efecto de la fuerza de la gravedad tal y como se aprecia en la representación de la segunda dispersión (50) estable obtenida como resultado de la etapa e), tiene como consecuencia la aparición de dos fases diferenciadas, un primera fase (50.1) uniforme y estable de la segunda dispersión (50) estable donde se concentran los agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) de forma que la concentración es menor que la correspondiente a la primera fase (5.1) de la primera dispersión (5) estable, y de manera que no se supera el porcentaje en peso máximo de los agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) con respecto al del total de dicha primera dispersión (50) estable, donde dicho porcentaje en peso máximo es del 6%, y una segunda fase (50.2) de la segunda dispersión (50) estable situada por encima
- 55 de la primera fase (50.1), formada por el agua (2) sobrante de la segunda dispersión (50.1) estable que no ha pasado a formar parte de la primera fase (50.1).
- 60

Como resultado de esta etapa e), la segunda dispersión (50) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) obtenida comprende agregados (10) modificados cuyo tamaño responde

a una distribución cuyo percentil D09 medido según el método de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) se encuentra en un intervalo comprendido entre 10 y 110 μm y nanofilamentos grafénicos (1.1) cuya estructura está formada por una cinta continua, de cinco o menos capas grafénicas, enrollada en espiral en torno y a lo largo del eje principal "s" de cada uno de los nanofilamentos grafénicos (1.1).

5

Esta etapa e) de agitado se puede llevar a cabo por ejemplo mediante la utilización de dispersores del tipo de disco dentado o dispersores del tipo de rotor-estator.

10

La etapa e), al igual que las etapas anteriores, se lleva a cabo controlando el aporte de energía durante la misma, con el objeto de que las propiedades de los nanofilamentos grafénicos (1.1) se mantengan intactas y puedan ser trasladadas así a las aplicaciones posteriores en procesos y productos.

15

La presente invención también se refiere al producto obtenido a partir del procedimiento de la invención más arriba descrito, es decir a dispersiones (5, 50) estables de agregados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2).

20

Por tanto, la invención se refiere a una dispersión (5) estable de agregados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2) en la que el porcentaje en peso de los agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) es inferior al 10% con respecto al del total de la dispersión (5) estable.

25

Preferentemente la invención se refiere a una dispersión (50) de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2) en la que el porcentaje en peso de los agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) es inferior al 6% con respecto al del total de la dispersión (50).

30

Además, dicha dispersión (5, 50) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2) comprende agregados (10) modificados cuyo tamaño responde a una distribución cuyo percentil D09 medido según el método de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) se encuentra en un intervalo comprendido entre 10 y 110 μm y nanofilamentos grafénicos (1.1) cuya estructura está formada por una cinta continua, de cinco o menos capas grafénicas, enrollada en espiral en torno y a lo largo del eje principal "s" de cada uno de los nanofilamentos grafénicos (1.1).

35

Por otro lado, el PH de la dispersión (5, 50) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos (1.1) y agua (2) es superior a 7.

40

Otra característica de dicha dispersión (5, 50) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2) es la tendencia del PH de la misma a aumentar, es decir haciéndola aún más básica, a medida que se diluye añadiendo más agua (2) a la misma (5, 50), siempre y cuando el porcentaje en peso de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) se mantenga por encima del 0,1% con respecto al del total de la dispersión (5, 50) estable.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de dispersiones estables de agregados de nanofilamentos grafénicos en agua, dicho procedimiento comprendiendo las siguientes etapas:

a) disposición de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) donde la estructura de los nanofilamentos grafénicos comprende una cinta continua, de cinco o menos capas grafénicas, enrollada en espiral en torno y a lo largo del eje principal s de cada uno de dichos nanofilamentos grafénicos (1.1),

b) adición de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) a una cantidad de agua (2) para la obtención de una primera mezcla (3) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2) donde el porcentaje en peso de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) se encuentra en un intervalo comprendido entre 1% y 5% con respecto al del total de dicha primera mezcla (3),

c) agitado de la primera mezcla (3) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2), que comprende una recirculación de agua (2) producida por agitación, para mojar dichos agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y obtener una segunda mezcla (4) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2), de forma que el tamaño de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) responde a una distribución cuyo percentil D09 medido según el método de Dispersión de Luz Dinámica se encuentra en un intervalo comprendido entre 20 y 150 μm ,

d) desagregado parcial y estirado de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la segunda mezcla (4) de la etapa c) para la obtención de una primera dispersión (5) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2), mediante un proceso de recirculación de dicho agua (2) y arrastre de los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la segunda mezcla (4), durante el cual se aplican esfuerzos de compresión y cizalla sobre los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1), para modificarlos aumentando su superficie exterior de contacto con el agua (2), mediante su división en agregados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de menor tamaño, y así aumentar el número de agregados de la segunda mezcla, y mediante su estirado aumentando su relación de aspecto, de forma que el tamaño de los agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) responde a una distribución cuyo percentil D09 medido según el método de Dispersión de Luz Dinámica se encuentra en un intervalo comprendido entre 10 y 110 μm ,

en donde los agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la primera dispersión (5) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) mantienen una distancia de separación entre sí permanente en el tiempo, de forma que el porcentaje en peso de los agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) es inferior al 10% con respecto al del total de la primera dispersión (5) estable,

y en donde los nanofilamentos grafénicos (1.1) conservan la estructura de la etapa a), es decir, una estructura formada por una cinta continua, de cinco o menos capas grafénicas, enrollada en espiral en torno y a lo largo del eje principal s de cada uno de los nanofilamentos grafénicos (1.1).

2. Procedimiento para la obtención de dispersiones estables de agregados de nanofilamentos grafénicos en agua según la reivindicación 1 en donde los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) de la etapa a) se someten a una etapa previa f) consistente en la eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y otros compuestos volátiles y semi-volátiles depositados en su superficie mediante un tratamiento térmico con agitación mecánica.

3. Procedimiento para la obtención de dispersiones estables de agregados de nanofilamentos grafénicos en agua según la reivindicación 1 que además comprende una etapa e) posterior a la etapa d), que comprende una agitación de la primera dispersión (5) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2), para la obtención de una segunda dispersión (50) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2) en donde el porcentaje en peso de los agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) es inferior al 6% con respecto al del total de la segunda dispersión (50) estable,

donde el tamaño de dichos agregados (10) modificados responde a una distribución cuyo percentil D09 medido según el método de Dispersión de Luz Dinámica, se encuentra en un intervalo comprendido entre 10 y 110 μm ,

y en donde los nanofilamentos grafénicos (1.1) conservan la estructura de la etapa a), es decir, una estructura formada por una cinta continua, de cinco o menos capas grafénicas, enrollada en espiral en torno y a lo largo del eje principal s de cada uno de los nanofilamentos grafénicos (1.1).

4. Procedimiento para la obtención de dispersiones estables de agregados de nanofilamentos grafénicos en agua según la reivindicación 1 en donde la etapa d) se lleva a cabo mediante la utilización de un molino de bolas, donde las bolas producen los esfuerzos de compresión y cizalla sobre los agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1).

5. Procedimiento para la obtención de dispersiones estables de agregados de nanofilamentos grafénicos en agua según la reivindicación 1 en donde tanto el PH de la segunda mezcla (4) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2) como el PH de la primera dispersión (5) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2) es superior a 7.

6. Procedimiento para la obtención de dispersiones estables de agregados de nanofilamentos grafénicos en agua según la reivindicación 5 en donde la tendencia del PH bien de la segunda mezcla (4) de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos (1.1) y agua (2) o bien la primera dispersión (5) estable de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2), es la de aumentar a medida que se diluye añadiendo más agua (2) a la misma (4, 5), siempre y cuando el porcentaje en peso de agregados (1) de nanofilamentos grafénicos en el caso de la segunda mezcla (4), o de agregados (10) modificados de nanofilamentos grafénicos (1.1) en caso de la primera dispersión (5) estable, se mantenga por encima del 0,1% con respecto al del total de la segunda mezcla (4) o de la primera dispersión (5) estable respectivamente.

7. Dispersión estable de agregados de nanofilamentos grafénicos en un agua caracterizada porque, comprende una dispersión (5, 50) estable de agregados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2) en la que el porcentaje en peso de los agregados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) es inferior al 10% con respecto al del total de la dispersión (5, 50) estable, en donde dicha dispersión (5) estable de agregados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2) comprende agregados (10) cuyo tamaño responde a una distribución cuyo percentil D09 medido según el método de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) se encuentra en un intervalo comprendido entre 10 y 110 μm , y en donde dichos nanofilamentos grafénicos (1.1) tienen una estructura formada por una cinta continua, de cinco o menos capas grafénicas, enrollada en espiral en torno y a lo largo del eje principal "s" de cada uno de los nanofilamentos grafénicos (1.1)

8. Dispersión estable de agregados de nanofilamentos grafénicos en un agua según la reivindicación 7 en donde el porcentaje en peso de los agregados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) es inferior al 6% con respecto al del total de la dispersión (5, 50) estable.

9. Dispersión estable de agregados de nanofilamentos grafénicos en un agua según la reivindicación 7 en donde el PH de la dispersión (5, 50) estable de agregados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2) es superior a 7.

10. Dispersión estable de agregados de nanofilamentos grafénicos en un agua según la reivindicación 9 en donde la tendencia del PH de la dispersión (5, 50) estable de agregados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) en agua (2) es la de aumentar a medida que se diluye añadiendo más agua (2) a la misma (5, 50), siempre y cuando el porcentaje en peso de agregados (10) de nanofilamentos grafénicos (1.1) se mantenga por encima del 0,1% con respecto al del total de la dispersión (5, 50) estable.

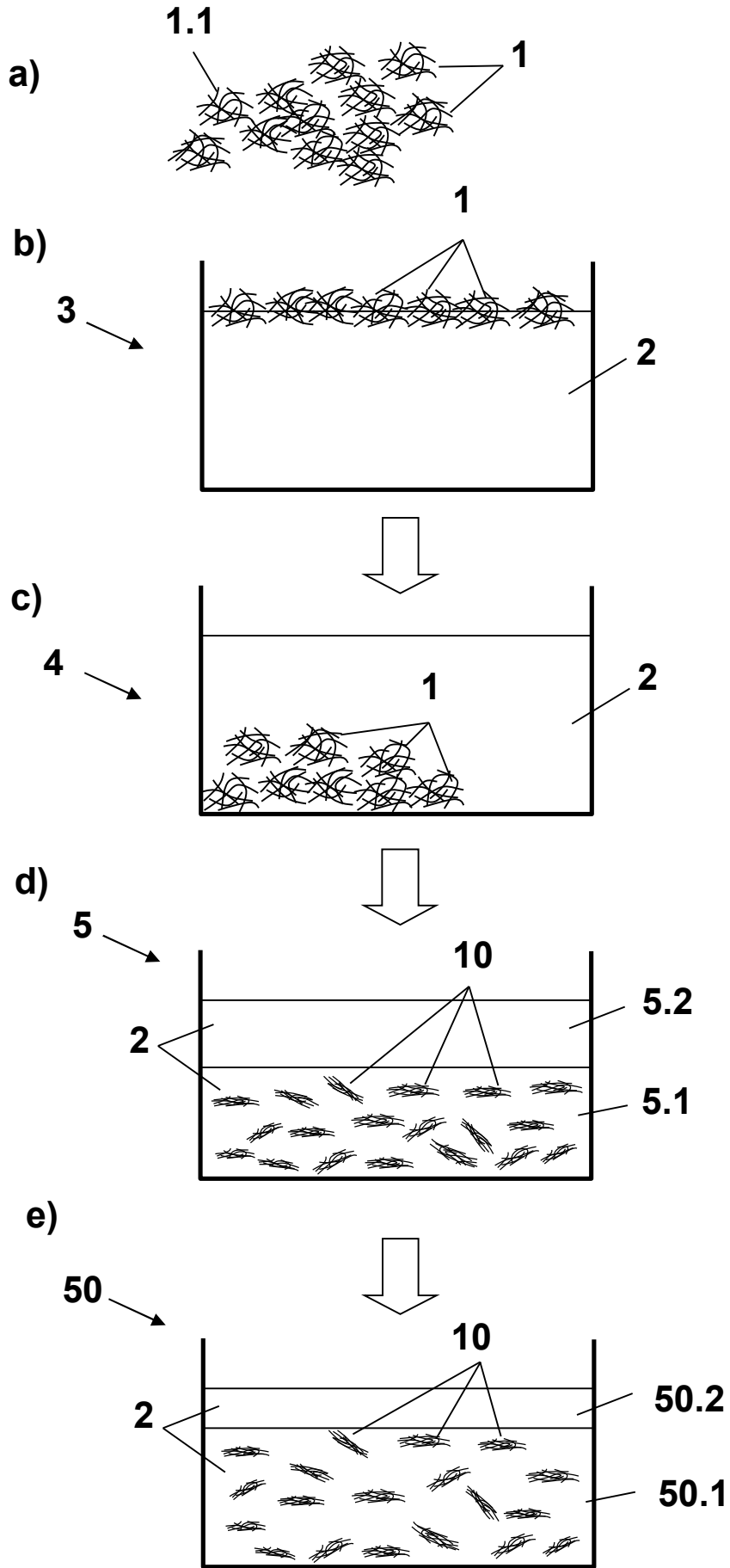


FIG. 1

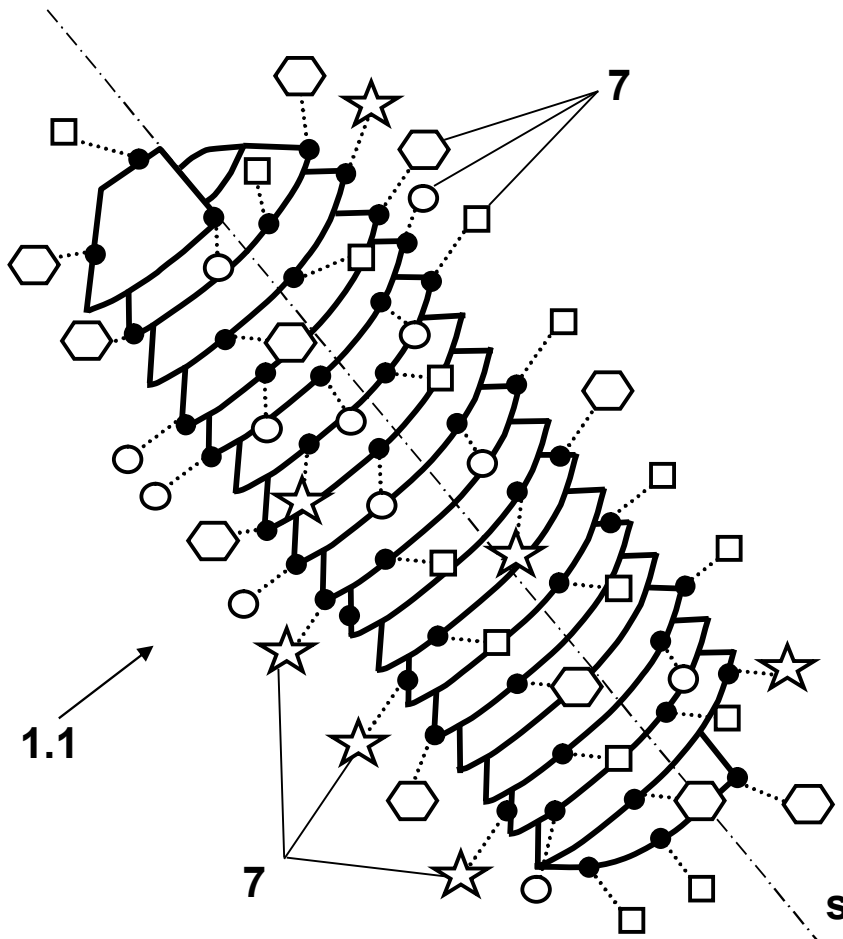


FIG. 2