

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 878**

51 Int. Cl.:

C01B 32/194 (2007.01)

C01B 32/19 (2007.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C08K 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2014 PCT/EP2014/053966**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014 WO14135455**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2014 E 14709581 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 2964575**

54 Título: **Dispersión en agua concentrada de grafeno y método para la preparación de la misma**

30 Prioridad:

06.03.2013 IT MI20130334

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

26.05.2020

73 Titular/es:

**DIRECTA PLUS S.P.A. (100.0%)
Via Cavour 2, C/o Comonext Science Park
22074 Lommazzo (CO), IT**

72 Inventor/es:

**CESAREO, GIULIO;
PARRINI, MARIA RICCARDO y
RIZZI, LAURA GIORGIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 762 878 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

Dispersión en agua concentrada de grafeno y método para la preparación de la misma

- 5 La presente invención se refiere a una dispersión en agua concentrada de grafeno y a un método para la preparación de la misma.

10 El grafeno es un material formado por una única capa atómica de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Estos se disponen en estructuras de panal hexagonales muy compactas que forman los elementos estructurales fundamentales del grafito, de los nanotubos de carbono y de los fullerenos.

15 El grafeno es un material con propiedades únicas: es un semiconductor de ancho de banda cero con movilidad de los portadores de carga alta (hasta $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), resistencia mecánica muy alta (resistencia a la tracción -40 N/m , Módulo de Young $\sim 1,0 \text{ TPa}$), excepción de conductividad térmica ($\sim 5000 \text{ W/Km}$) y capacidad de carga de corriente eléctrica alta ($\sim 1,2 \text{ mA}/\mu\text{m}$). Estas propiedades permiten que el grafeno se use para aplicaciones en segmentos de mercado que requieren el uso de materiales avanzados. Por tanto, los materiales a base de grafeno se estudian desde un punto de vista científico e industrial para aplicaciones en mercados tales como la electrónica, la fotovoltaica, las baterías, los sensores, la optoelectrónica y los nanocompuestos. La bibliografía científica y de patentes describe diversos métodos para la preparación de grafeno, tales como la deposición química mediante vapor, el crecimiento epitaxial, la exfoliación química y la reducción química del óxido de grafeno (OG) de forma oxidada.

20 El solicitante Directa Plus S.p.A. es titular de la Patente Europea EP 2 038 209 B1, que describe y reivindica, entre otras cosas, un método para producir estructuras que comprenden capas de grafeno, obtenidas mediante intercalación y posterior expansión/exfoliación de grafito.

25 El documento US 2011/0017585 A1 describe la producción de nano plaquetas de grafeno (NPG) por medio de tratamiento por ultrasonidos de grafito prístino disperso en un líquido sin tensioactivos. El líquido utilizado debe tener una tensión superficial baja, para garantizar la humectabilidad alta del grafeno. Mediante el estudio de la tensión superficial de muchos disolventes, se descubrió que el espesor de las nano plaquetas de grafeno obtenidas dependía del ángulo de contacto con el líquido, definido como "disolvente". Todos los disolventes utilizados fueron disolventes orgánicos. Los disolventes utilizados en los ejemplos fueron n-heptano, glicerol y benceno. La descripción indica la posibilidad de obtener dispersiones que tengan una concentración de material de partida (grafito) superior a $0,1 \text{ mg/ml}$, generalmente superior a 1 mg/ml , más frecuentemente superior a 10 mg/ml (1% en peso). Los ejemplos se refieren a dispersiones que tienen concentraciones del $0,5 \%$ en peso.

30 El documento US 2008/0279756 A1 describe un método de producción de grafito exfoliado, grafito flexible y nano plaquetas de grafeno (NPG). El método comprende la dispersión de partículas de grafito o de óxido de grafito en agua seguida de un tratamiento por ultrasonidos a un nivel de energía suficiente para generar plaquetas de dimensión nanométrica. La descripción (párrafo [0042]) se refiere a partículas con tamaños laterales inferiores a 100 nm . El Ejemplo 5 describe el tratamiento por ultrasonidos de una dispersión en agua de NPG al 2% en peso, en presencia de un tensioactivo, pero no indica las dimensiones de las NPG obtenidas. No se describen dispersiones con una concentración de grafeno superior al 2% .

35 El documento US 8.222.190 B2 describe un nano lubricante modificado con grafeno, que comprende nano plaquetas de grafeno (NPG) dispersas en un fluido lubricante a base de aceite de petróleo o aceite sintético a una concentración del $0,001 \%$ al 75% en peso, preferentemente del $0,001 \%$ al 60% en peso. El Ejemplo 1 describe la producción de láminas de grafeno ultradelgadas por medio de tratamiento por ultrasonidos de escamas de grafito dispersas en agua a una concentración del $0,5 \%$ durante 2 horas y posterior secado por pulverización de la dispersión obteniendo NPG secas con un espesor de 1-5 capas de grafeno. El Ejemplo 4 describe la producción de diversas composiciones lubricantes que comprenden NPG dispersas en α -olefina o poliolefina a la concentración del $2,5 \%$ en peso (muestra 1) y el 45% en peso (muestra 5).

40 Guardia L et al; "*High throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants*", CARBON, Elsevier, Oxford, RU, vol. 4, N.º 5, 15 de diciembre de 2010, págs. 1653-1662, desvelan la preparación de dispersiones de grafeno acuosas mediante exfoliación de grafito prístino en presencia de una amplia gama de tensioactivos. La concentración de grafeno en las dispersiones era de hasta 1 mg/ml , es decir, de aproximadamente el $0,1 \%$ en peso, en concreto, las dispersiones estaban bastante diluidas. Por tanto, se conocen dispersiones de grafeno a concentración baja o que comprenden disolventes orgánicos o incluso líquidos formados por oligómeros de α -olefina. De hecho, la naturaleza hidrófoba del grafeno significa que se evita el uso de agua como medio líquido de la dispersión. Esta naturaleza hidrófoba, en cambio, conduce al uso de disolventes orgánicos, que son tanto costosos como problemáticos desde un punto de vista ambiental y de seguridad.

45 Sin embargo, la mayor parte de las aplicaciones industriales de grafeno mencionadas anteriormente dependen de la disponibilidad de grafeno preferentemente en una forma que esté concentrada, fácil de usar, relativamente económica y segura desde el punto de vista sanitario y medioambiental.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una dispersión de grafeno en forma relativamente concentrada, producida con un medio líquido que esté fácilmente disponible, sea económica y muy segura desde una perspectiva sanitaria y medioambiental.

- 5 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso seguro y fiable para preparar una dispersión de grafeno como se ha descrito anteriormente que permita obtener grafeno en una forma muy pura y con una cantidad mínima de producto oxidado.

10 Lo mencionado anteriormente y otros objetos y ventajas de la invención se consiguen con una dispersión de nanopartículas de grafeno en agua en presencia de un tensioactivo, caracterizada por que:

- la concentración de las nanopartículas de grafeno en agua es del 5 % al 50 % en peso;
- la relación C/O en dichas nanopartículas de grafeno es $\geq 100:1$;
- al menos el 90 % de dichas nanopartículas de grafeno tiene un tamaño lateral (x, y) de 10 a 10.000 nm y un espesor (z) de 0,34 a 30 nm, siendo el tamaño lateral siempre superior al espesor (x, y > z);
- el tensioactivo está presente en una cantidad del 1 al 20 % en peso con respecto al peso de dicho grafeno y es un tensioactivo aniónico o un tensioactivo no iónico o una mezcla de estos; en donde:
 - dicho tensioactivo aniónico comprende un grupo polar hidrófilo que es un anión seleccionado de sulfonato y sulfato y carboxilato, y una parte no polar hidrófoba que es una estructura seleccionada de benceno, naftaleno y pireno, o dicho tensioactivo aniónico comprende un anión de ácido cólico seleccionado de colato, desoxicolato y taurodesoxicolato; y
 - dicho tensioactivo no iónico se selecciona entre alquil éteres de polioxietilenglicol, alquil éteres de polioxipropilenglicol y polivinilpirrolidona.

25 De acuerdo con la invención, un proceso para producir una dispersión de nanopartículas de grafeno en agua comprende la expansión de escamas de grafito intercalado que tienen un tamaño lateral de $\leq 500 \mu\text{m}$ mediante exposición de las mismas a una temperatura de al menos 1300 °C durante un tiempo de menos de 1 segundo, y se caracteriza por que:

- 30 a) el grafito expandido obtenido de este modo se dispersa en agua a una concentración del 5 % al 50 % en peso, en presencia de un tensioactivo en una cantidad del 1 al 20 % en peso con respecto al peso de dicho grafito, siendo dicho tensioactivo un tensioactivo aniónico o un tensioactivo no iónico o una mezcla de estos; en donde:
- dicho tensioactivo aniónico comprende un grupo polar hidrófilo que es un anión seleccionado de sulfonato y sulfato y carboxilato, y una parte no polar hidrófoba que es una estructura seleccionada de benceno, naftaleno y pireno, o dicho tensioactivo aniónico comprende un anión de ácido cólico seleccionado de colato, desoxicolato y taurodesoxicolato; y
 - dicho tensioactivo no iónico se selecciona entre alquil éteres de polioxietilenglicol, alquil éteres de polioxipropilenglicol y polivinilpirrolidona.
- 40 b) la dispersión en agua obtenida de la etapa a) se trata con ultrasonidos a un nivel de energía de 100 a 2000 W durante un período de 1 a 100 horas.

45 El proceso mencionado anteriormente permite obtener una dispersión de nanopartículas de grafeno que tiene las características definidas anteriormente.

50 En la presente descripción, el tamaño de las nanopartículas de grafeno se define con referencia a un sistema de ejes cartesianos x, y, z, entendiéndose que las partículas son plaquetas sustancialmente planas pero también pueden tener una forma irregular. En cualquier caso, el tamaño lateral y el espesor proporcionados con referencia a las direcciones x, y y z deben considerarse los tamaños máximos en cada una de las direcciones mencionadas.

55 Los tamaños laterales (x, y) de las nanopartículas de grafeno se determinan mediante medición directa en el microscopio electrónico de barrido (MEB), después de haber diluido la dispersión en una relación de 1:1000 en agua desionizada y de añadirla gota a gota a un sustrato de óxido de silicio colocado sobre una placa calentada a 100 °C.

60 El espesor (z) de las nanopartículas de grafeno se determina con el microscopio de fuerza atómica (MFA), que es esencialmente un perfilómetro con resolución subnanométrica, ampliamente utilizado para la caracterización (principalmente morfológica) de superficies y de nanomateriales. Este tipo de análisis se usa habitualmente (tanto con fines académicos como en I+D industrial) para evaluar el espesor de las escamas de grafeno, producidas con cualquier método y para detectar el número de capas que forman la escama (capa única = 0,34 nm).

65 Las partículas de la dispersión, depositadas como se describe para el análisis por MEB, se barren directamente con una punta de MFA, donde la medición proporciona una imagen topográfica de las escamas de grafeno y su perfil con respecto al sustrato, permitiendo una medición precisa del espesor.

En la dispersión de acuerdo con la invención, al menos el 90 % de las nanopartículas de grafeno tiene preferentemente un tamaño lateral (x, y) de 50 a 5.000 nm, más preferentemente de 100 a 2.000 nm.

5 En la dispersión de acuerdo con la invención, las nanopartículas de grafeno tienen preferentemente un espesor (z) de 0,34 a 20 nm, más preferentemente de 0,34 a 15 nm.

En cualquier caso, el tamaño lateral siempre es superior al espesor (x, y > z).

10 En la dispersión de acuerdo con la invención, la relación C/O en dichas nanopartículas de grafeno es $\geq 100:1$; preferentemente de $\geq 150:1$. Esta relación es importante ya que define la cantidad máxima de oxígeno unido al carbono que forma el grafeno, es decir, de óxido de grafeno. De hecho, se sabe que las mejores propiedades del grafeno se obtienen cuando la cantidad de óxido de grafeno es mínima. Por otro lado, el carácter polar del óxido de grafeno lo hace más hidrófilo y, por tanto, adecuado para la formación de dispersiones de agua. Por tanto, uno de los problemas técnicos resueltos por la invención es el de obtener dispersiones concentradas de grafeno en agua manteniendo al mismo tiempo el contenido de óxido de grafeno muy bajo, como se ha definido anteriormente.

15 La relación C/O en el grafeno de la dispersión de acuerdo con la invención se determina mediante análisis elemental realizado por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (EM-PAI), que proporciona el porcentaje en peso de los diversos elementos. Normalizando los valores obtenidos con respecto al peso atómico de las especies C y O y encontrando su relación, se obtiene la relación C/O.

20 La expresión "dispersión concentrada de grafeno en agua" tiene por objeto ser una dispersión del 5 % al 50 % en peso de nanopartículas de grafeno, preferentemente del 7 % al 50 % en peso, más preferentemente del 7 % al 40 % en peso.

25 Las dispersiones que tienen estas concentraciones de grafeno son ventajosas para el uso de grafeno en numerosas aplicaciones industriales, tales como:

- 30 - uso como aditivo o componente de composiciones elastoméricas para neumáticos, donde es ventajoso alcanzar niveles de grafeno del 10-15 % en peso con el fin de conseguir las propiedades deseadas, tales como: i) un efecto de barrera de gases mejorado, con el consiguiente aumento de la impermeabilidad, provocando que el neumático se desinflen más lentamente; ii) mejora de las propiedades dinámicas mecánicas, en particular la resistencia a la rodadura; iii) aumento de la conductividad térmica, útil para la disipación de calor; iv) aumento de la conductividad eléctrica, útil para la disipación de energía electrostática;
- 35 - uso como aditivo o componente de pinturas y composiciones de silicio, donde es ventajoso alcanzar niveles de grafeno del 20-30 % en peso con el fin de conseguir las propiedades deseadas, tales como: i) aumento de la conductividad térmica para la disipación de calor, ii) aumento de la conductividad eléctrica, para alcanzar compuestos conductores; iii) efecto barrera de gases y líquidos con el consiguiente aumento de la impermeabilidad, para proporcionar propiedades anticorrosivas y antiincrustantes;
- 40 - uso como aditivo o componente en composiciones para el tratamiento de artículos tales como materiales textiles, donde es ventajoso alcanzar niveles de grafeno de hasta el 40 % en peso con el fin de conseguir las propiedades deseadas, tales como: i) buena conductividad eléctrica, para producir materiales textiles "inteligentes"; ii) buena conductividad térmica; iii) efecto de barrera de líquidos; iv) propiedades retardantes de la llama; v) blindaje EM e IR.

45 En algunas aplicaciones, por ejemplo, en el tratamiento de materiales textiles, es posible el uso directo de suspensiones de grafeno en agua, ya que en cualquier caso se requiere la preparación de una dispersión o suspensión para aplicar al material textil, de acuerdo con diversos procesos técnicos disponibles para los expertos en la materia. En la dispersión de acuerdo con la invención, el tensioactivo está presente en una cantidad del 1 al 20 % en peso con respecto al peso de dicho grafeno, preferentemente del 5 al 15 % en peso. Tiene la función de dispersar el medio y contribuye a la estabilidad de la dispersión en el tiempo. El tensioactivo se selecciona entre tensioactivos aniónicos o tensioactivos no iónicos o mezclas de los mismos. Los tensioactivos aniónicos preferidos son aquellos en los que el anión que forma el grupo polar hidrófilo se selecciona entre sulfonato, sulfato y carboxilato, y la parte no polar hidrófoba se selecciona entre estructuras que comprenden anillos aromáticos tales como benceno, naftaleno, pireno o estructuras alifáticas cíclicas tales como derivados de ácido cólico. Son derivados adecuados de ácido cólico los aniones desoxicolato (DOC) y taurodesoxicolato (TDOC). Un tensioactivo particularmente preferido es bencenosulfonato de sodio. Son tensioactivos no iónicos las moléculas de cadena larga que tienen una cabeza polar pero sin carga. Son tensioactivos no iónicos preferidos los alquil éteres de polioxietilenglicol, alquil éteres de polioxipropilenglicol y polivinilpirrolidona. Un tensioactivo no iónico particularmente preferido es polivinilpirrolidona.

60 La dispersión de grafeno de acuerdo con la invención se prepara con un proceso que implica varias etapas.

La primera etapa del proceso consiste en la preparación de grafito expandido y/o exfoliado a partir de grafito intercalado.

65 El grafito intercalado puede prepararse con métodos conocidos por los expertos en la materia o puede adquirirse en

el mercado. La etapa de expansión del grafito intercalado se realiza exponiendo escamas de grafito intercalado (compuestos de intercalación de grafito, CIG) que tienen un tamaño lateral $\leq 500 \mu\text{m}$ a una temperatura de al menos $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de menos de 1 segundo. Este tratamiento se realiza como se describe en el documento EP 2 038 209 B1, es decir, generando calor dentro de los CIG, preferentemente usando un arco eléctrico, un horno de microondas o de inducción a alta frecuencia o mediante formación de plasma. Este último tratamiento se prefiere particularmente ya que es posible alcanzar la temperatura requerida asociada a una turbulencia alta.

La segunda etapa del proceso comprende la dispersión en agua del grafito expandido obtenido en la primera etapa. La dispersión se obtiene mediante agitación ligera. La dispersión se realiza en presencia de un tensioactivo en una cantidad del 1 al 20 % en peso con respecto al peso del grafito, preferentemente del 5 al 15 % en peso. El tensioactivo es un tensioactivo aniónico o no iónico, preferentemente un tensioactivo aniónico en el que el anión que forma el grupo polar hidrófilo se selecciona entre sulfonato, sulfato, y carboxilato, y la parte no polar hidrófoba se selecciona entre estructuras que comprenden anillos aromáticos tales como benceno, naftaleno, pireno o estructuras alifáticas cíclicas tales como derivados de ácido cólico. Un tensioactivo particularmente preferido es bencenosulfonato de sodio.

El grafito expandido se dispersa en agua a una concentración del 5 % al 50 % en peso, preferentemente del 7 % al 50 % en peso, más preferentemente del 7 % al 40 % en peso.

La tercera etapa del proceso comprende el tratamiento de la dispersión en agua obtenida en la etapa anterior con ultrasonidos a un nivel de energía de 100 a 2000 W durante un período de 1 a 100 horas. Preferentemente, el tratamiento de la dispersión en agua de grafito expandido con ultrasonidos se realiza a un nivel de energía de 200 a 1000 W durante un período de 2 a 80 horas.

El tratamiento con ultrasonidos se realiza usando un aparato tal como aparatos de ultrasonidos comerciales para el tratamiento de líquidos, donde la energía acústica se transmite al sistema mediante cavitación (formación e implosión de burbujas) usando un sonotrodo sumergido en el líquido, con una frecuencia de onda de aproximadamente 24 kHz y con la potencia como se ha definido anteriormente.

La combinación del tratamiento de expansión del grafito intercalado a temperatura alta y del tratamiento por ultrasonidos posterior en un medio acuoso permite realizar tanto una exfoliación del grafito como una reducción del tamaño del mismo, obteniendo nanopartículas de grafeno directamente dispersas en agua, en tiempos relativamente rápidos.

Por otra parte, el proceso descrito anteriormente permite obtener dispersiones de grafeno en agua que tienen concentraciones más altas que las obtenidas con procesos de la técnica anterior.

La disponibilidad de dispersiones concentradas que tienen hasta un 50 % en peso de nanopartículas de grafeno de tamaño muy pequeño representa una mejora sustancial en comparación con la técnica anterior, tanto desde el punto de vista del rendimiento de la dispersión como de su procesabilidad.

Desde el punto de vista del rendimiento, se descubrió que las partículas finas de grafeno de tamaño muy pequeño interactúan de manera óptima con la matriz hospedadora a la que se aplica la dispersión, sea la que sea. La cantidad relativamente limitada de tensioactivo interfiere de manera insignificante con las propiedades físicas del grafeno.

Desde el punto de vista de la procesabilidad, se descubrió que la concentración alta permite reducir los volúmenes de suspensión tratados con las mismas cantidades de grafeno que han de aplicarse a un sustrato dado, haciendo que el proceso de aplicación del grafeno al sustrato o matriz implicado sea más manejable y menos costoso.

La invención se describirá ahora por medio de algunas realizaciones proporcionadas solamente a modo de ejemplo.

EJEMPLO 1

Se expandieron 75 g de grafito intercalado de grado ES 250 F5 disponible en el mercado (en adelante GI), comercializado por Graphit Kropfmüh1 AG, que tiene un tamaño lateral de aproximadamente $300 \mu\text{m}$, mediante inserción en un plasma de inducción con las siguientes características:

Tipo de gas para alimentación de Plasma/Auxiliar/Portador: Argón
 Velocidad de alimentación (GI): 5 g/min
 Caudal de gas de plasma: 15 l/min
 Caudal de gas auxiliar: 1,5 l/min
 Caudal de gas portador: 1 l/min
 RF: 40 MHz
 Potencia: ~1400 W

La temperatura de expansión fue de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ y el tiempo de tránsito fue de aproximadamente 0,2 segundos. El grafito expandido (GE) resultante tenía una densidad aparente de $-2,5 \text{ g/l}$ y una relación C/O de aproximadamente 150:1.

Después, el grafito expandido se dispersó en 1000 ml de agua desionizada que contenía sulfonato de naftaleno como agente dispersante en una cantidad del 10 % en peso con respecto a la cantidad de grafito expandido, hasta obtener una suspensión. El agente dispersante estaba compuesto por un grupo no polar aromático (naftaleno), que tenía una afinidad alta por el grafito y un grupo polar (sulfonato) que promovía la afinidad por el grafito/agua.

5 Para el tratamiento con ultrasonidos, que produce exfoliación y reducción del tamaño del grafito expandido, se usó un nivel de energía de 400 W (UIP400S, Hielscher) durante 15 horas.

10 La dispersión final tenía una concentración de grafeno del 7,5 % en peso. Esta dispersión se diluyó 1:1000 en agua desionizada y se añadió gota a gota a un sustrato de óxido de silicio colocado sobre una placa calentada a 100 °C. El sustrato se analizó con el microscopio electrónico de barrido (MEB). Se descubrió que las nano plaquetas de grafeno tenían un tamaño lateral en el intervalo de 500-3000 nm y un espesor en el intervalo de 0,34-15 nm.

EJEMPLO 2

15 El procedimiento del ejemplo 1 se repitió con las siguientes variaciones.

Se expandieron 100 g del mismo GI comercial a un nivel de energía de ultrasonidos de 400 W (UIP400S, Hielscher) obteniendo exfoliación y reducción de tamaño durante un período de 30 horas. La dispersión final tenía una concentración de grafeno del 10 % en peso.

20 La dispersión final se diluyó 1:1000 en agua desionizada y se añadió gota a gota a un sustrato de óxido de silicio colocado sobre una placa calentada a 100 °C. El sustrato se analizó con el microscopio electrónico de barrido (MEB). Se descubrió que las nano plaquetas de grafeno tenían un tamaño lateral en el intervalo de 200-2000 nm y un espesor en el intervalo de 0,34-10 nm.

EJEMPLO 3

30 El procedimiento del ejemplo 1 se repitió con las siguientes variaciones.

Se expandieron 200 g del mismo GI comercial a un nivel de energía de ultrasonidos de 400 W (UIP400S, Hielscher) obteniendo exfoliación y reducción de tamaño durante un período de 60 horas. La dispersión final tenía una concentración de grafeno del 20 % en peso.

35 La dispersión final se diluyó 1:1000 en agua desionizada y se añadió gota a gota a un sustrato de óxido de silicio colocado sobre una placa calentada a 100 °C. El sustrato se analizó con el microscopio electrónico de barrido (MEB). Se descubrió que las nano plaquetas de grafeno tenían un tamaño lateral en el intervalo de 100-1000 nm y un espesor en el intervalo de 0,34-6 nm.

EJEMPLO 4

45 Se expandieron 200 g de escamas de grafito intercalado (GI) comerciales, adquiridas en GK (grado ES 250 F5), que tenían un tamaño lateral de aproximadamente 300 µm, alimentando el GI a través de un plasma de gas argón (velocidad de alimentación 5 g/min, flujo de Ar: Plasma = 15 l/min, Auxiliar = 1,5 l/min, Portador = 1 l/min, RF = 40 MHz, P ~ 1400 W). El plasma se generó con un EEO-PAI de Agilent (Serie 710), donde se eliminó la etapa del espectrómetro. La temperatura de expansión fue de al menos 1300 °C y el tiempo de tránsito de aproximadamente 0,2 segundos. El grafito expandido (GE) resultante tenía una densidad aparente de ~2,5 g/l y una relación C/O de aproximadamente 20:1. Después, el GE se dispersó en 1.000 ml de agua desionizada, que contenía el 10 % en peso de GE del tensioactivo aniónico colato de sodio, para obtener una suspensión. El tensioactivo no iónico comprende un grupo aromático apolar, con afinidad alta por la red de grafito y un grupo polar que promueve la afinidad por el grafito/agua.

50 Se usó un nivel de energía ultrasónica de 400 W (UIP400S, Hielscher) para la exfoliación y la reducción del tamaño de partícula durante un período de 60 horas.

55 Puesto que había una tendencia a la formación de espuma, se añadió fosfato de tributoxietilo como agente desaireador a la dispersión en la misma cantidad (es decir, el 10 % en peso de GE) que el tensioactivo no iónico. Tanto el colato de sodio como el fosfato de tributoxietilo se obtuvieron en Sigma Aldrich.

60 La dispersión final se diluyó 1:1.000 en agua desionizada y se vertió sobre un sustrato de dióxido de silicio, se colocó encima de una placa caliente a 100 °C. El sustrato se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), que mostró un tamaño lateral de nano láminas de grafeno promedio en el intervalo de 500-10.000 nm y un espesor en el intervalo de 0,5-15 nm.

EJEMPLO 5

65 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 con los siguientes parámetros.

ES 2 762 878 T3

5 Se expandieron 200 g del mismo GI comercial. Después, el GE se dispersó en 1.000 ml de agua desionizada, que contenía el 10 % en peso de GE del agente tensioactivo no iónico polivinilpirrolidona como agente dispersante, para obtener una suspensión. Se usó un nivel de energía ultrasónica de 400 W (UIP400S, Hielscher) para la exfoliación y la reducción del tamaño de partícula durante un período de 60 horas. La dispersión final se diluyó 1:1000 en agua desionizada y se vertió sobre un sustrato de dióxido de silicio, se colocó encima de una placa caliente a 100 °C. El sustrato se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), mostrando un tamaño lateral de nano láminas de grafeno promedio en el intervalo de 500-5.000 nm y un espesor en el intervalo de 0,5-10 nm.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión de nanopartículas de grafeno en agua en presencia de un tensioactivo, caracterizada por que:
 - 5 - la concentración de dichas nanopartículas de grafeno en agua es del 5 % al 50 % en peso;
 - la relación C/O en dichas nanopartículas de grafeno es $\geq 100:1$;
 - al menos el 90 % de dichas nanopartículas de grafeno tiene un tamaño lateral (x, y) de 10 a 10.000 nm y un espesor (z) de 0,34 a 30 nm, siendo el tamaño lateral siempre superior al espesor (x, y > z);
 - 10 - dicho tensioactivo está presente en una cantidad del 1 al 20 % en peso con respecto al peso de dicho grafeno y es un tensioactivo aniónico o un tensioactivo no iónico o una mezcla de estos; en donde:
 - dicho tensioactivo aniónico comprende un grupo polar hidrófilo que es un anión seleccionado de sulfonato y sulfato y carboxilato, y una parte no polar hidrófoba que es una estructura seleccionada de benceno, naftaleno y pireno, o dicho tensioactivo aniónico comprende un anión de ácido cólico seleccionado de colato, desoxicolato y taurodesoxicolato; y
 - 15 - dicho tensioactivo no iónico se selecciona entre alquil éteres de polioxietilenglicol, alquil éteres de polioxipropilenglicol y polivinilpirrolidona.
- 20 2. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la concentración de dichas nanopartículas de grafeno es del 7 % al 50 % en peso, más preferentemente del 7 % al 40 % en peso.
3. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que dichas nanopartículas de grafeno tienen un tamaño lateral (x, y) de 50 a 5.000 nm, preferentemente de 100 a 2000 nm.
- 25 4. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que dichas nanopartículas de grafeno tienen un espesor (z) de 0,34 a 20 nm, preferentemente de 0,34 a 15 nm.
5. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que dicha relación C/O en dichas nanopartículas de grafeno es $\geq 150:1$.
- 30 6. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que dicho tensioactivo está presente en una cantidad del 5 al 15 % en peso con respecto al peso de dicho grafeno.
7. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que dicho tensioactivo es un tensioactivo aniónico.
- 35 8. Proceso para producir una dispersión de nanopartículas de grafeno en agua, que comprende la expansión de escamas de grafito intercalado que tienen un tamaño lateral de $\leq 500 \mu\text{m}$ mediante exposición a una temperatura de al menos 1300 °C durante un tiempo de menos de 1 segundo, caracterizado por que:
 - 40 a) el grafito expandido obtenido de este modo se dispersa en agua a una concentración del 5 % al 50 % en peso, en presencia de un tensioactivo en una cantidad del 1 al 20 % en peso con respecto al peso de dicho grafito, siendo dicho tensioactivo un tensioactivo aniónico o un tensioactivo no iónico o una mezcla de estos, en donde:
 - 45 - dicho tensioactivo aniónico comprende un grupo polar hidrófilo que es un anión seleccionado de sulfonato y sulfato y carboxilato, y una parte no polar hidrófoba que es una estructura seleccionada de benceno, naftaleno y pireno, o dicho tensioactivo aniónico comprende un anión de ácido cólico seleccionado de colato, desoxicolato y taurodesoxicolato; y
 - dicho tensioactivo no iónico se selecciona entre alquil éteres de polioxietilenglicol, alquil éteres de polioxipropilenglicol y polivinilpirrolidona.
 - 50 b) la dispersión en agua obtenida de la etapa a) se trata con ultrasonidos a un nivel de energía de 100 a 2000 W durante un período de 1 a 100 horas.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que dicho tratamiento con ultrasonidos de dicha etapa b) se realiza a un nivel de energía de 200 a 1000 W durante un período de 2 a 80 horas.
- 55 10. Uso de la dispersión de nanopartículas de grafeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7 para el tratamiento de artículos de fabricación.
- 60 11. Uso de la dispersión de nanopartículas de grafeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7 como aditivo o componente de composiciones elastoméricas o de pinturas o de artículos textiles.