



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 295 053**

(51) Int. Cl.:

C01B 31/04 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

C09C 1/46 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

C04B 35/52 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **00960268 .1**

(86) Fecha de presentación : **22.09.2000**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1240103**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **18.09.2002**

(54) Título: **Procedimiento para la fabricación de polvos de grafito con densidad aparente elevada.**

(30) Prioridad: **26.11.1999 CH 2165/99**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

(73) Titular/es: **TIMCAL AG.**
6743 Bodio, CH

(72) Inventor/es: **Spahr, Michael;**
Cattaneo, Davide y
Streb, Klaus

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 295 053 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 para la fabricación de polvos de grafito con densidad aparente elevada.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de polvos de grafito con una densidad aparente a granel más elevada. En especial, la presente invención se refiere al tratamiento de cualquier material gráfico pulverulento por tratamiento superficial autógeno, en donde su densidad aparente a granel, la densidad de masa apisonada se incrementan claramente, así como otras propiedades importantes del material se modifican de manera ventajosa como consecuencia de la mutua interacción físico-mecánica de las partículas de polvo individuales.

Los materiales gráficos, en especial aquéllos con una fracción de grafito elevada, son en sí conocidos y se utilizan de forma técnica en múltiples campos. Los carbonos gráficos de alta pureza tienen densidades en xileno (también denominadas densidades monocristalinas o reales), dentro del intervalo de 1,80 y 2,27 g cm⁻³, y una estructura cristalina que se puede distinguir por un valor $c/2$ de 0,3354 hasta 0,3360 nm y un valor L_c mayor de 40 nm ($L_c > 40$ nm). Estos materiales se obtienen, enriquecen y purifican a partir de fuentes naturales, o se fabrican sintéticamente en un proceso de temperatura alta a partir de productos de carbono amorfo. En un procedimiento de trituración subsiguiente, se fabrican materiales pulverulentos con tamaños de partícula medios diferentes entre sí. Un tamaño de partícula establecido para un polvo es, por lo general, siempre el valor medio de una distribución determinada de tamaños de partícula. La distribución de tamaños de partícula que se debe utilizar para un objetivo determinado depende, especialmente, de la composición del material gráfico y de las propiedades asociadas a la misma, así como del uso previsto.

Las partículas tienen siempre forma de plaquitas, en donde la anisotropía de la partícula está configurada de manera más intensa cuanto mayores sean la densidad en xileno y los valores de L_c . La densidad Scott (designada también como densidad de carga a granel) de estos materiales, por ejemplo, con tamaños de partícula menores que 100 micrómetros (tamaño de partícula $< 100 \mu\text{m}$, determinado por difracción láser) es, por lo general, menor que 0,25 g cm⁻³, en donde la densidad Scott es tanto menor, cuanto menor es el tamaño de partícula. En general, la trituración de las partículas por molienda conduce a una reducción de la densidad Scott. Por medio de una distribución de tamaños de partícula optimizada resulta posible elevar en cierta medida la densidad Scott. De esta forma, por ejemplo, por medio de una composición optimizada de partes finas y gruesas, se alcanzan para estos materiales con tamaños de partícula menor que 100 micrómetros, densidades Scott de hasta 0,3 g cm⁻³ como máximo.

La densidad de masa apisonada, la compresibilidad, la capacidad de absorción de materiales aglutinantes polímeros y líquidos tales como aceites, de disolventes orgánicos y de sistemas acuosos, constituyen, asimismo, importantes propiedades del polvo gráfico. Estas propiedades están relacionadas con la composición de los polvos de grafito y, en especial, también con la distribución de los tamaños de partícula.

En el documento CA-A-2 246 953) se describe un grafito de forma esférica que se desvía poco de la forma esférica y que exhibe un grado de circularidad ("*degree of circularity*") no menor que 0,86. En la publicación de Wang Hongyu et al., *J. Power Sources*, "*Effect of milling on the electrochemical performance of natural graphite as an anode material for lithium-ion battery*", se recomienda triturar el polvo de grafito por molienda, por ejemplo, mediante "*jet milling*" y "*turbo milling*" (molino de chorro y molino de pulverización turbo, respectivamente).

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que es posible aumentar considerablemente los valores para la densidad Scott de un polvo gráfico de cualquier distribución de tamaños de partícula sometiendo al polvo de grafito a un tratamiento superficial autógeno, en el que las partículas colisionan entre sí a una velocidad adecuada y durante un período de tiempo suficientemente prolongado. Por medio de la colisión mutua y las interacciones físico-mecánicas resultantes, se modifica la estructura de grano o la superficie granulada del grano gráfico de tal forma que se produce un incremento considerable de la densidad Scott. De la misma forma, se modifican de manera considerable las propiedades mencionadas anteriormente.

El grano de grafito, molido en bruto y con forma de plaquitas, muestra al microscopio electrónico una forma irregular y tiene cantos vivos. Mediante el tratamiento según la invención se produce una abrasión de los contornos de las partículas y se redondean los cantos. A través de un aporte óptimo de energía es posible reducir considerablemente o minimizar el efecto de molienda que aparece con otros tratamientos mecánicos, que conduce a una marcada reducción de la densidad aparente a granel. De hecho, por la abrasión de las partículas se genera polvo que, junto con un efecto de molienda mínimo, da lugar a una ligera reducción del tamaño de partícula y de la densidad Scott (densidad aparente a granel). Sin embargo, predomina el incremento sorprendentemente fuerte, inducido por el tratamiento según la invención, de la densidad Scott, así como la modificación de las restantes propiedades, por encima del citado efecto del tamaño de partícula. Las modificaciones observadas del contorno de las partículas permiten explicar, al menos de forma parcial, la presente invención. No obstante, la invención no se encuentra asociada a esta explicación.

La presente invención está definida en las reivindicaciones. De manera particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para incrementar la densidad Scott de polvos de grafito con cualquier distribución de tamaños de partícula, en donde el polvo de grafito representa un carbono gráfico de origen sintético y/o natural cuyas partículas tienen la forma de plaquitas, y que posee una fracción elevada de grafito en grano, caracterizado porque (i) se somete al polvo de grafito a un tratamiento superficial autógeno, en el curso del cual las partículas individuales de polvo chocan entre sí a una velocidad determinada, con lo que se modifica su estructura superficial mediante la abrasión de los contornos irregulares de las partículas y se redondean los cantos, sin que se produzca ningún efecto de molienda

importante y en el cual no se genera formación de agregados de las partículas, y (ii) este tratamiento superficial autógeno se mantiene durante el tiempo suficiente para que la densidad Scott y/o la densidad de masa apisonada del polvo de partida hayan aumentado en al menos 10% hasta aproximadamente 100%.

El procedimiento del tratamiento superficial autógeno significa que se hacen chocar entre sí las partículas individuales de polvo con una velocidad determinada, de manera que, debido a las interacciones físico-mecánicas mutuas de los granos individuales, se modifica la estructura superficial, pero el grano individual conserva esencialmente su integridad, es decir, no aparece un efecto de molienda importante. Esta modificación del contorno de grano, o de la estructura superficial del grano individual, es responsable de la elevación según la invención de la densidad Scott. En este caso, el tratamiento superficial autógeno se hace actuar durante el tiempo necesario, permitiendo simultáneamente la interacción mutua de los granos individuales, hasta alcanzar la densidad Scott deseada. Velocidad dosificada significa que la velocidad o la energía que se aplica a los granos individuales se ajusta de tal forma que los granos en su colisión o choque frontal no se destruyen, y se evita prácticamente, de esta forma, un efecto de molienda. Estos ajustes representan para el experto una cuestión de optimización del procedimiento y no supone ningún problema.

Con el tratamiento superficial autógeno según la invención, la densidad Scott que se puede alcanzar gracias al efecto de molienda optimizado para un polvo de grafito de cualquier distribución de tamaños de partícula se puede incrementar en al menos 10% hasta aproximadamente 100%, preferentemente en aproximadamente 20% hasta 80%. De este modo, es posible alcanzar para materiales de grafito densidades Scott hasta ahora no disponibles de 0,45 g/cm³ y mayores.

Igualmente, la densidad de masa apisonada que se puede conseguir por medio del procedimiento según la invención, a través del efecto de molienda optimizado, para un polvo de grafito de cualquier distribución de tamaños de partícula, aumenta en al menos 10% hasta 100%, preferentemente entre aproximadamente 20% y 80%. Para el polvo de grafito se logran densidades de masa apisonada hasta ahora no alcanzables de al menos 0,90 g/cm³.

El tratamiento superficial autógeno según la invención se lleva a cabo preferentemente, en el caso de tamaños de partícula <100 µm, fluidizando o dispersando las partículas de polvo de grafito, y acelerando las partículas con ayuda del gas portador, tal como se describe más adelante. La intensidad del tratamiento, en este caso, está determinada por el tipo de carbono y la masa de las partículas, su velocidad, así como por la cantidad de material utilizada por tratamiento, es decir, la concentración de partículas fluidizadas dispersas en gas. Cuanto más blando sea el carbono grafitico usado, mayor sea la masa de las partículas, más elevada sea la velocidad, y mayor sea la cantidad utilizada, más intensivo resulta el tratamiento. En el caso de tamaños de partícula <300 µm, la dispersión y aceleración de las partículas se lleva a cabo, preferentemente, mediante herramientas mecánicas rotatorias, por ejemplo, en el presente procedimiento, por medio de una turbina o, directamente, a través de placas de rotación.

Sin embargo, con un aumento de intensidad del tratamiento aumenta simultáneamente el efecto de molienda generado. Para alcanzar la máxima densidad aparente a granel de un material existe, por lo tanto, un nivel máximo de intensidad, que es el resultado de los parámetros optimizados de velocidad de partícula, masa de partícula y cantidad utilizada. No se ha observado formación de aglomerados por la adhesión de partículas de menor tamaño, que conduciría igualmente a una elevación persistente de la densidad Scott. En ninguno de los ensayos llevados a cabo aparecieron partículas tratadas de mayor tamaño que las partículas no tratadas utilizadas. Los ensayos a microscopia de barrido electrónico de los materiales tratados tampoco revelaron una formación de aglomerados de este tipo.

El tratamiento según la invención no sólo incrementa la densidad Scott, sino que también mejora las propiedades de compresibilidad del polvo de grafito, y reduce su capacidad de absorción de materiales aglutinantes polímeros y de líquidos tales como aceites, disolventes orgánicos y sistemas acuosos. La cristalinidad de las partículas de carbono grafitico se mantiene, por el contrario, inalterada por el tratamiento superficial mecánico. Tampoco se modifican los parámetros estructurales ni la densidad en xileno con respecto a las partículas no tratadas.

Con el procedimiento según la invención se incrementa también, gracias al efecto de molienda optimizado, la densidad después de la compresión que se puede alcanzar para un polvo de grafito con cualquier distribución de tamaños de partícula en al menos aproximadamente 0,5% hasta 10%, preferentemente en aproximadamente 1% hasta 8%. Si a partir del polvo tratado según la invención se fabrican piezas prensadas mediante la compresión del polvo tratado a una presión de 2,5 ton/cm² para formar piezas prensadas, es posible alcanzar densidades después de la compresión claramente mayores que con los materiales no tratados.

Adicionalmente, los polvos tratados según la invención exhiben una capacidad de absorción de aceite y de aglutinantes claramente reducida, que se encuentra en el intervalo de aproximadamente 10% hasta 50% y, en especial, dentro del intervalo medio de aproximadamente 20% hasta 45%, siendo posible alcanzar valores mayores que 50%. Este efecto se logra mediante el tratamiento según la invención, puesto que la porosidad (estructura de poros) de las partículas no resulta afectada por el tratamiento, lo que se puede demostrar por la escasa variación que experimentan las propiedades de adsorción en nitrógeno y las densidades en xileno.

Las citadas propiedades de absorción claramente reducidas dan lugar también a viscosidades manifiestamente menores de las dispersiones de los polvos de grafito tratados según la invención en medios líquidos, de modo que con los polvos de grafito tratados según la invención es posible fabricar dispersiones con un contenido en sólidos

correspondientemente aumentado. El contenido en sólidos de las dispersiones líquidas de carbono se puede aumentar, por el uso de polvos de grafito tratados según la invención, en más de 5% hasta más de 30%.

Para el uso según la invención, los polvos de grafito adecuados son en especial aquéllos con una elevada fracción de grafito en el grano, en particular los llamados grafitos de alta pureza, preferentemente con densidades en xileno dentro del intervalo de 1,80 y 2,27 g cm⁻³, y una estructura cristalina que se distingue por un valor $c/2$ de 0,3354 hasta 0,3360 y un valor L_c mayor que 40 nm ($L_c > 40$ nm). Los polvos pueden haber sido obtenidos de fuentes naturales o estar fabricados sintéticamente a partir de productos de carbono amorfo, y tener cualquier tamaño medio de partícula y cualquier distribución de tamaños de partícula. Se prefieren materiales grafiticos pulverulentos con un tamaño de grano medio de hasta 150 μ m, preferentemente de 1 μ m hasta 50 μ m, en particular grafitos pulverulentos de alta pureza. Estos grafitos son en sí conocidos.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo, preferentemente, de tal forma que las partículas de grafito que se deben tratar se dispersan y fluidizan en un gas. Para este fin se puede utilizar cualquier procedimiento de la técnica de fluidización en sí conocido, en el cual las partículas en estado fluidizado chocan entre sí y, como resultado, modifican los contornos de su superficie y sus estructuras superficiales. Este es el caso, por ejemplo, del lecho fluidizado ("fluidised bed"). Sin embargo, para la realización del procedimiento según la invención, las partículas fluidizadas se dotan, preferentemente, de velocidades mayores, de manera que las partículas fluidizadas de este modo se aceleran con energías mayores. Preferentemente, las partículas fluidizadas en el entorno gaseoso se concentran y diluyen de forma continua. Las colisiones que tienen lugar entre las partículas a las que se imprime rotación, y su fricción mutua, dan lugar a que las partículas sufran abrasiones superficiales. La energía aplicada sobre las partículas se establece de forma que las partículas no experimenten esencialmente ninguna destrucción a causa de las colisiones y la fricción.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo de forma optimizada, por ejemplo, utilizando el dispositivo representado en la Figura 1. Este dispositivo consta en especial de una placa circular con percutores dispuestos radialmente a nivel del borde, y que está revestida desde con un espacio de tratamiento cilíndrico, cerrado de dentro a fuera (turbinas con efecto turbina asociado). Las dimensiones del espacio de tratamiento cilíndrico se establecen de manera que englobe la placa y entre su pared interior y la placa en rotación quede un espacio intermedio. La rotación de la placa se acciona por medio de un motor situado fuera del espacio de tratamiento, con el que la placa está conectada a través de un árbol que atraviesa la pared del espacio de tratamiento. El espacio de tratamiento cilíndrico está equipado con una abertura (perforación) dispuesta radialmente. En la cubierta del cilindro del espacio de tratamiento se dispone una abertura adicional, que es perpendicular a la placa y a su eje. Estas dos aberturas están unidas entre sí por un tubo dispuesto fuera del espacio de tratamiento. De este modo, un tubo dispuesto sobre la pared del espacio de tratamiento, pero fuera del mismo, conecta la periferia del espacio de tratamiento con su centro. El gas (líquido) acelerado de manera centrífuga por la placa en rotación, y que contiene las partículas fluidizadas, circula a través de este tubo de tratamiento exterior saliendo, gracias a la fuerza centrífuga, de la periferia del espacio de tratamiento a través del tubo y retornando, por el otro extremo de dicho tubo, al centro del espacio de tratamiento, en donde recibe una nueva aceleración. Las partículas de material son aceleradas por los percutores de la placa en rotación y la fuerza centrífuga, generada por el rotor de alta velocidad, los impulsa en dirección periférica. Las partículas dispersas y aceleradas de esta forma en el gas circulan en la máquina a lo largo de la cara interna de la cubierta del cilindro. Las partículas que llegan a la entrada del tubo de circulación, entran en el mismo y retornan a la zona central del espacio de tratamiento de la máquina. Esto da lugar a una concentración y dilución continuas de las partículas en su entorno gaseoso. Una parte de las partículas tratadas se alimenta y retira continuamente a través de un tubo aplicado. No obstante, el procedimiento se puede llevar a cabo de forma discontinua.

El polvo de grafito tratado según la invención se puede utilizar, convenientemente, como pigmentos en dispersiones acuosas o basadas en disolventes. En este caso, se alcanzan contenidos en sólidos mayores que con el polvo no tratado. A igualdad de contenido en sólidos, la viscosidad de las dispersiones líquidas de materiales tratados según la invención es claramente más baja. De la misma forma, tras la aplicación y el secado de las dispersiones según la invención sobre los sustratos, se obtienen recubrimientos con valores de porosidad claramente menores, dado que el contenido en fase líquida es también manifiestamente más bajo. Del mismo modo, el mayor contenido en sólidos da lugar a que se requiere una relación de aglutinante/carbono más baja para lograr la estabilización de un recubrimiento de carbono seco sobre el sustrato. Las fracciones más bajas de aglutinantes polímeros determinan que estos recubrimientos de carbono tengan conductividades eléctricas y térmicas claramente mayores.

Las dispersiones que contienen mezclas de carbonos grafiticos sintéticos y/o naturales, tratados según la invención, y un aglutinante polímero en un medio acuoso o basado en disolventes, pueden ser aplicadas sobre láminas metálicas y proporcionan, después de secar, recubrimientos estables (con espesores de 10 hasta 5000 μ m), con una mayor relación de grafito/aglutinante y, por consiguiente, con una conductividad eléctrica y térmica también aumentadas. Las porosidades de las películas secas son, por lo general, menores de 50% y, por lo tanto, son considerablemente más bajas que las formadas por grafito convencional. Por consiguiente, estas dispersiones se pueden utilizar de manera ventajosa como recubrimientos estancos a gases y líquidos sobre sustratos metálicos que se pueden utilizar como películas anti-corrosivas y conductoras eléctricas sobre láminas y placas metálicas.

Los recubrimientos secos formados por grafitos tratados según la invención pueden ser prensados mediante una calandria, sin que se produzca la deslaminación de la película de grafito de la lámina metálica. Esta deslaminación de la lámina metálica se observa a menudo con grafitos no tratados. Mediante el calandrado de películas de grafito, fabricadas a partir de polvo de grafito tratado según la invención, es posible lograr recubrimientos con porosidades

menores que 30%, sin que se modifiquen la textura y la estructura de las partículas del polvo de grafito utilizado. Estos recubrimientos de película sobre láminas metálicas, que se distinguen por porosidades menores que 30% y que se estabilizan con relaciones menores de aglutinante/carbono, se pueden utilizar como electrodos negativos, con densidades de carga mayores que 550 Ah/l en baterías de iones de litio. La intensidad de corriente máxima admisible de estos electrodos es claramente superior a la de electrodos fabricados con polvo de grafito convencional. De este modo, los citados electrodos negativos se pueden utilizar de forma muy ventajosa en baterías de iones de litio con una elevada densidad de potencia.

La elevada densidad de relleno de los grafitos sintéticos o naturales tratados según la invención, combinada con la capacidad de absorción de polímeros relativamente baja, resulta ventajosa en la fabricación de materiales compuestos de grafito-polímero que pueden ser comprimidos para formar placas de grafito estancas al gas y con una alta conductividad eléctrica. Estas placas se utilizan ventajosamente como placas bipolares en la tecnología de pilas de combustible con electrolito polímero.

Las mezclas de polímeros con grafitos sintéticos o naturales tratados según la invención, o con carbonos grafiticos, forman compuestos termoplásticos o duroplásticos con un grado de relleno de carbono mayor y una viscosidad de procesamiento menor. Los materiales compuestos termoplásticos de polímero y grafito con grafitos tratados según la invención exhiben valores más altos (y, por lo tanto, mejores) con respecto a sus propiedades isotrópicas, mecánicas, térmicas y eléctricas, y muestran un comportamiento más isotrópico en comparación con los materiales compuestos con carbonos grafiticos no tratados.

Los materiales sintéticos no ferrosos metálicos, fabricados con carbonos grafiticos sintéticos o naturales tratados según la invención, o que contienen dichos carbonos, muestran propiedades isotrópicas, mecánicas y tribológicas mejoradas.

Los siguientes ejemplos describen la invención.

Los Ejemplos 1 a 5 muestran las propiedades de material de diversos grafitos, antes y después del tratamiento superficial autógeno según la invención. Los ensayos se llevaron a cabo en el dispositivo descrito en la sección anterior. La placa rotatoria utilizada tuvo una circunferencia de 0,75 m y una velocidad de rotación de 4800 revoluciones por minuto.

Los Ejemplos 1 a 5 se llevaron a cabo bajo las condiciones experimentales que se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

| Ejemplo | Tipo de grafito | Cantidad utilizada | tiempo de tratamiento | Velocidad de la placa rotatoria |
|---------|---------------------|--------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 1 | Grafito TIMREX® KS | 150 g | 5 min | 4800 rpm |
| 2 | Grafito TIMREX® SLX | 150 g | 5 min | 4200 rpm |
| 3 | Grafito TIMREX® SLM | 150 g | 5 min | 4800 rpm |
| 4 | Grafito TIMREX® SFG | 200 g | 5 min | 4800 rpm |
| 5 | Grafito TIMREX® NP | 200 g | 7 min | 4800 rpm |
| 6 | TIMREX® KS 5-75 TT | 200 g | 5 min | 4800 rpm |

Grafito TIMREX® KS = TIMREX® KS 5-25 de TIMCAL AG

Grafito TIMREX® SLX = TIMREX® SLX 50 de TIMCAL AG

Grafito TIMREX® SLM = TIMREX® SLM 44 de TIMCAL AG

Grafito TIMREX® SFG = TIMREX® SFG 44 de TIMCAL AG

Grafito TIMREX® NP = TIMREX® NP 44 de TIMCAL AG

Los Ejemplos 1 a 5 muestran para los polvos tratados según la invención una densidad Scott (densidad aparente a granel), así como una densidad de masa apisonada claramente elevadas. Los polvos tratados no mostraron ningún tipo de aglomerados. La modificación resultante de la distribución de tamaños de partícula señala un reducido efecto de molienda. Sin embargo, la ligera reducción de los valores d es atribuible especialmente al polvillo generado por la abrasión de las partículas. La estructura de poros de las partículas tratadas no se modifica con el tratamiento superficial. De estos datos se deduce que la fracción de polvillo producida por el tratamiento y la ligera disminución de la distribución de tamaños de partícula son las causas principales de las leves reducciones de los valores L_c y de las densidades en xileno. La recuperación elástica de los materiales tratados prensados disminuye de forma manifiesta. La densidad después de la compresión de las piezas comprimidas, fabricadas con presiones de 2,5 ton/cm² a partir de los materiales tratados, aumenta de manera evidente. Aun cuando los valores BET están algo elevados, la absorción de aceite y la absorción de aglutinantes de las partículas tratadas según la invención disminuye claramente. La dispersión de las partículas de carbono tratadas en medios líquidos muestran viscosidades claramente menores que

las dispersiones de partículas de carbono no tratadas. El contenido en sólidos de las dispersiones líquidas de carbono aumenta en más de 5% mediante el uso de partículas de carbono según la invención. La resistencia eléctrica de los carbonos tratados de acuerdo con la invención aumenta. La variación de los contornos superficiales de las partículas individuales, como resultado del tratamiento según la invención del polvo, son claramente visibles en las fotografías de microscopia de barrido electrónico.

Sección experimental

La distribución de tamaños de partícula de los materiales se determinó por difracción láser con un dispositivo Mastersizer de MALVERN. Los parámetros estructurales se obtuvieron de ensayos radiográficos, utilizando la línea $\text{CuK}_{\alpha 1}$. La constante celular cristalográfica en dirección c ($c/2$) se determinó a partir de la posición angular del reflejo de difracción (002) o (004). La altura máxima de los dominios monocristalinos en una partícula en la dirección cristalográfica c , L_c , y el número resultante de planos idealmente superpuestos de grafito, se obtuvieron a partir del reflejo de difracción (002) o (004), de acuerdo con el modelo de Scherrer y Jones (P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* 2 (1918), pág. 98; F.W. Jones, *Proc. Roy. Soc. (Londres)* 166 A (1938), pág. 16). La determinación de la densidad en xileno tuvo lugar según la norma DIN 51 901. La determinación de la densidad Scott tuvo como base la norma ASTM B 329. La determinación de la densidad de masa apisonada se llevó a cabo según AKK-19. La determinación de las superficies específicas se efectuó según Brunnauer, Emmett y Teller, con un dispositivo Micromeritics ASAP 2010. Para determinar la recuperación elástica, el material se sometió a una presión de 0,5 ton/cm². La recuperación elástica se determinó por la altura de la pieza prensada con y sin presión, y se expresa en porcentaje. La medición de la resistencia eléctrica tuvo lugar de acuerdo con la norma DIN 51 911. Para la medición, se fabricó una pieza prensada con una presión de 2,5 ton/cm². Asimismo, se proporciona la densidad después de la compresión de esta pieza prensada. La medición de la absorción de aceite se realizó sobre la base de la norma DIN ISO 787. La pesada del material fue de 0,5 g y la de aceite, de 1,5 g. La mezcla se centrifugó en una centrifugadora Sigma 6-10 durante 90 min, con una velocidad de rotación de 1500 rpm.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 295 053 T3

Ejemplo 1

| | | |
|----|--|--|
| 5 | Grafito sintético TIMREX® KS No tratado | Grafito sintético TIMREX® KS Después del tratamiento |
| 10 | Granulometría D ₁₀ = 7,0 micrómetros D ₅₀ = 15,2 micrómetros D ₉₀ = 30,2 micrómetros | Granulometría D ₁₀ = 5,9 micrómetros D ₅₀ = 13,5 micrómetros D ₉₀ = 27,4 micrómetros |
| 15 | Lc (002) / Lc (004) 120 nm / 68 nm | Lc (002) / Lc (004) 101 nm / 64 nm |
| 20 | c/2 (002) / c/2 (004) 0,3355 nm / 0,3355 nm | c/2 (002) / c/2 (004) 0,3355 nm / 0,3355 nm |
| 25 | Densidad en xileno 2,254 g cm ⁻³ | Densidad en xileno 2,248 g cm ⁻³ |
| 30 | Densidad Scott 0,23 g cm ⁻³ | Densidad Scott 0,30 g cm ⁻³ |
| 35 | Densidad de masa apisonada 0,539 g cm ⁻³ | Densidad de masa apisonada 0,674 g cm ⁻³ |
| 40 | Superficie BET 8,6 m ² g ⁻¹ | Superficie BET 9,3 m ² g ⁻¹ |
| 45 | Recuperación elástica 17% | Recuperación elástica 12,3% |
| 50 | Resistencia eléctrica 1,911 mΩ cm | Resistencia eléctrica 2,085 mΩ cm |
| 55 | Absorción de aceite 113,5% ± 1,3% | Absorción de aceite 64,3% ± 0,2% |
| 60 | Densidad después de la compresión (2,5 ton/cm ²) 1,863 g cm ⁻³ | Densidad después de la compresión (2,5 ton/cm ²) 1,957 g cm ⁻³ |
| 65 | | |

ES 2 295 053 T3

Ejemplo 2

| | | |
|----|---|--|
| 5 | Grafito sintético TIMREX® SLX No tratado | Grafito sintético TIMREX® SLX Después del tratamiento |
| 10 | Granulometría D ₁₀ = 11,6 micrómetros D ₅₀ = 27,3 micrómetros D ₉₀ = 52,5 micrómetros | Granulometría D ₁₀ = 7,4 micrómetros D ₅₀ = 20,4 micrómetros D ₉₀ = 40,8 micrómetros |
| 15 | Lc (002) / Lc (004) >500 nm / 232 nm | Lc (002) / Lc (004) 368 nm / 158 nm |
| 20 | c/2 (002) / c/2 (004) 0,3354 nm / 0,3354 nm | c/2 (002) / c/2 (004) 0,3354 nm / 0,3354 nm |
| 25 | Densidad en xileno 2,261 g cm ⁻³ | Densidad en xileno 2,258 g cm ⁻³ |
| 30 | Densidad Scott 0,30 g cm ⁻³ | Densidad Scott 0,38 g cm ⁻³ |
| 35 | Densidad de masa apisonada 0,641 g cm ⁻³ | Densidad de masa apisonada 0,778 g cm ⁻³ |
| 40 | Superficie BET 4,0 m ² g ⁻¹ | Superficie BET 5,9 m ² g ⁻¹ |
| 45 | Recuperación elástica 7,7% | Recuperación elástica 4,6% |
| 50 | Resistencia eléctrica 0,986 mΩ cm | Resistencia eléctrica 1,166 mΩ cm |
| 55 | Absorción de aceite 94,7% ± 11,9% | Absorción de aceite 73,3% ± 1,9% |
| 60 | Densidad después de la compresión (2,5 ton/cm ²) 2,036 g cm ⁻³ | Densidad después de la compresión (2,5 ton/cm ²) 2,051 g cm ⁻³ |
| 65 | | |

Ejemplo 3

| Grafito sintético TIMREX® SLM No tratado | Grafito sintético TIMREX® SLM Después del tratamiento |
|--|--|
| Granulometría $D_{10} = 7,3$ micrómetros $D_{50} = 23,2$ micrómetros $D_{90} = 49,4$ micrómetros | Granulometría $D_{10} = 4,3$ micrómetros $D_{50} = 13,9$ micrómetros $D_{90} = 35,0$ micrómetros |
| Lc (002) / Lc (004) 241 nm / 139 nm | Lc (002) / Lc (004) 196 nm / 116 nm |
| c/2 (002) / c/2 (004) 0,3354 nm / 0,3354 nm | c/2 (002) / c/2 (004) 0,3354 nm / 0,3354 nm |
| Densidad en xileno $2,254 \text{ g cm}^{-3}$ | Densidad en xileno $2,252 \text{ g cm}^{-3}$ |
| Densidad Scott $0,19 \text{ g cm}^{-3}$ | Densidad Scott $0,34 \text{ g cm}^{-3}$ |
| Densidad de masa apisonada $0,408 \text{ g cm}^{-3}$ | Densidad de masa apisonada $0,738 \text{ g cm}^{-3}$ |
| Superficie BET $4,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ | Superficie BET $7,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ |
| Recuperación elástica 14,0% | Recuperación elástica 8,6% |
| Resistencia eléctrica $1,278 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ | Resistencia eléctrica $1,741 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ |
| Absorción de aceite $109,5\% \pm 2,7\%$ | Absorción de aceite $75,0\% \pm 5,3\%$ |
| Densidad después de la compresión $(2,5 \text{ ton/cm}^2)$ $1,930 \text{ g cm}^{-3}$ | Densidad después de la compresión $(2,5 \text{ ton/cm}^2)$ $2,036 \text{ g cm}^{-3}$ |

Ejemplo 4

| | | |
|----|--|--|
| 5 | Grafito sintético TIMREX® SFG No tratado | Grafito sintético TIMREX® SFG Después del tratamiento |
| 10 | Granulometría D ₁₀ = 7,5 micrómetros D ₅₀ = 24,1 micrómetros D ₉₀ = 49,2 micrómetros | Granulometría D ₁₀ = 4,4 micrómetros D ₅₀ = 15,0 micrómetros D ₉₀ = 35,5 micrómetros |
| 15 | Lc (002) / Lc (004) 320 nm / 138 nm | Lc (002) / Lc (004) 283 nm / 199 nm |
| 20 | c/2 (002) / c/2 (004) 0,3354 nm / 0,3354 nm | c/2 (002) / c/2 (004) 0,3354 nm / 0,3354 nm |
| 25 | Densidad en xileno 2,262 g cm ⁻³ | Densidad en xileno 2,258 g cm ⁻³ |
| 30 | Densidad Scott 0,20 g cm ⁻³ | Densidad Scott 0,36 g cm ⁻³ |
| 35 | Densidad de masa apisonada 0,420 g cm ⁻³ | Densidad de masa apisonada 0,766 g cm ⁻³ |
| 40 | Superficie BET 5,9 m ² g ⁻¹ | Superficie BET 7,4 m ² g ⁻¹ |
| 45 | Recuperación elástica 9,2% | Recuperación elástica 5,6% |
| 50 | Resistencia eléctrica 0,925 mΩ cm | Resistencia eléctrica 0,986 mΩ cm |
| 55 | Absorción de aceite 110,2% ± 6,4% | Absorción de aceite 81,8% ± 6,9% |
| 60 | Densidad después de la compresión (2,5 ton/cm ²) 2,005 g cm ⁻³ | Densidad después de la compresión (2,5 ton/cm ²) 2,036 g cm ⁻³ |
| 65 | | |

Ejemplo 5

| Grafito natural purificado TIMREX® NP No tratado | Grafito natural purificado TIMREX® NP Después del tratamiento |
|--|--|
| Granulometría $D_{10} = 6,6$ micrómetros $D_{50} = 23,0$ micrómetros $D_{90} = 49,5$ micrómetros | Granulometría $D_{10} = 3,7$ micrómetros $D_{50} = 13,8$ micrómetros $D_{90} = 36,9$ micrómetros |
| Lc (002) / Lc (004) $364 \text{ nm} / 166 \text{ nm}$ | Lc (002) / Lc (004) $255 \text{ nm} / 103 \text{ nm}$ |
| c/2 (002) / c/2 (004) $0,3354 \text{ nm} / 0,3354 \text{ nm}$ | c/2 (002) / c/2 (004) $0,3354 \text{ nm} / 0,3354 \text{ nm}$ |
| Densidad en xileno $2,263 \text{ g cm}^{-3}$ | Densidad en xileno $2,258 \text{ g cm}^{-3}$ |
| Densidad Scott $0,24 \text{ g cm}^{-3}$ | Densidad Scott $0,42 \text{ g cm}^{-3}$ |
| Densidad de masa apisonada $0,495 \text{ g cm}^{-3}$ | Densidad de masa apisonada $0,862 \text{ g cm}^{-3}$ |
| Superficie BET $5,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ | Superficie BET $7,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ |
| Recuperación elástica $4,9\%$ | Recuperación elástica $3,8\%$ |
| Resistencia eléctrica $0,910 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ | Resistencia eléctrica $1,359 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ |
| Absorción de aceite $107,2\% \pm 3,6\%$ | Absorción de aceite $58,9\% \pm 0,6\%$ |
| Densidad después de la compresión $(2,5 \text{ ton/cm}^2)$ $2,066 \text{ g cm}^{-3}$ | Densidad después de la compresión $(2,5 \text{ ton/cm}^2)$ $2,064 \text{ g cm}^{-3}$ |

Ejemplo 6

| | |
|---|---|
| <p>Grafito natural purificado TIMREX® KS No tratado</p> | <p>Grafito natural purificado TIMREX® KS Después del tratamiento</p> |
| <p>Granulometría D₁₀ = 8,3 micrómetros D₅₀ = 38,4 micrómetros D₉₀ = 68,4 micrómetros</p> | <p>Granulometría D₁₀ = 3,1 micrómetros D₅₀ = 38,4 micrómetros D₉₀ = 68,4 micrómetros</p> |
| <p>Lc (002) / Lc (004) 142 nm / 62 nm</p> | <p>Lc (002) / Lc (004) 105 nm / 52 nm</p> |
| <p>c/2 (002) / c/2 (004) 0,3355 nm / 0,3355 nm</p> | <p>c/2 (002) / c/2 (004) 0,3356 nm / 0,3356 nm</p> |
| <p>Densidad en xileno 2,227 g cm⁻³</p> | <p>Densidad en xileno 2,225 g cm⁻³</p> |
| <p>Densidad Scott 0,44 g cm⁻³</p> | <p>Densidad Scott 0,46 g cm⁻³</p> |
| <p>Densidad de masa apisonada 0,84 g cm⁻³</p> | <p>Densidad de masa apisonada 0,902 g cm⁻³</p> |
| <p>Superficie BET 4,1 m² g⁻¹</p> | <p>Superficie BET 8,0 m² g⁻¹</p> |
| <p>Recuperación elástica 25%</p> | <p>Recuperación elástica 14,68%</p> |
| <p>Resistencia eléctrica 2,109 mΩ cm</p> | <p>Resistencia eléctrica 2,311 mΩ cm</p> |
| <p>Absorción de aceite 97,2% ± 1,6%</p> | <p>Absorción de aceite 54,7% ± 0,8%</p> |
| <p>Densidad después de la compresión (2,5 ton/cm²) 1,912 g cm⁻³</p> | <p>Densidad después de la compresión (2,5 ton/cm²) 1,972 g cm⁻³</p> |

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para aumentar la densidad Scott de polvos de grafito con cualquier distribución de tamaños de partícula, en el que el polvo de grafito representa un carbono grafitico sintético y/o natural con partículas en forma de plaquitas, que exhibe una fracción elevada de grano, **caracterizado** porque (i) el polvo de grafito se somete a un tratamiento superficial autógeno, en el cual se hacen colisionar entre sí las partículas de polvo individuales con una velocidad determinada, de modo que se modifica su estructura superficial con la abrasión de los contornos irregulares de las partículas y se redondean los cantos, sin que aparezca esencialmente un efecto de molienda ni se produzca formación alguna de aglomerados de las partículas, y (ii) este tratamiento superficial autógeno se mantiene durante el tiempo suficiente hasta que la densidad Scott y/o la densidad de masa apisonada del polvo de partida haya aumentado en al menos 10% hasta aproximadamente 100%.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el polvo de grafito representa grafito altamente purificado.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el polvo de grafito exhibe una densidad en xileno dentro del intervalo de 1,80 a 2,27 g cm⁻¹ y una estructura cristalina que se **caracteriza** por un valor c/2 de 0,3354 hasta 0,3360 nm y un valor L_c mayor que 40 nm (L_c>40 nm).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el polvo de grafito tiene un tamaño de grano de hasta 150 µm, preferentemente de 1 µm hasta 50 µm.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el tratamiento superficial autógeno se lleva a cabo durante el tiempo suficiente para que la densidad Scott y/o la densidad de masa apisonada del polvo de partida haya aumentado en al menos 20% hasta 80%.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el tratamiento superficial autógeno se lleva a cabo fluidizando o dispersando partículas de polvo de grafito con tamaños de partícula de <100 µm en un gas portador inerte, con ayuda de un gas portador.
7. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el tratamiento superficial autógeno se lleva a cabo dispersando partículas de polvo de grafito con tamaños de partícula de <300 µm por medio de una herramienta mecánica rotatoria, preferentemente mediante una turbina.
8. Procedimiento para fabricar dispersiones en medios líquidos con un contenido en sólidos aumentado, **caracterizado** porque se somete un polvo de grafito con cualquier distribución de tamaños de partícula, en donde el polvo de grafito representa un carbono grafitico sintético y/o natural con partículas en forma de plaquitas, y que exhibe una elevada fracción de grafito en grano, a un tratamiento superficial autógeno según una de las reivindicaciones 1 a 7 y, a continuación, el polvo obtenido se utiliza para fabricar dispersiones en medios líquidos con un contenido en sólidos aumentado.
9. Procedimiento para fabricar dispersiones acuosas o basadas en disolventes, **caracterizado** porque se somete un polvo de grafito con cualquier distribución de tamaños de partícula, en donde el polvo de grafito representa un carbono grafitico sintético y/o natural con partículas en forma de plaquitas, y que exhibe una elevada fracción de grafito en grano, a un tratamiento superficial autógeno según una de las reivindicaciones 1 a 7 y, a continuación, el polvo obtenido se utiliza como pigmento en dispersiones acuosas o basadas en disolventes.
10. Procedimiento para la aplicación sobre láminas y placas metálicas, o para fabricar recubrimientos con una relación de grafito/aglutinante aumentada y mayor conductividad eléctrica y térmica, en particular para la fabricación de recubrimientos estancos a gases y líquidos sobre sustratos metálicos, **caracterizado** porque se somete un polvo de grafito con cualquier distribución de tamaños de partícula, en donde el polvo de grafito representa un carbono grafitico sintético y/o natural con partículas en forma de plaquitas, y que exhibe una elevada fracción de grafito en grano, a un tratamiento superficial autógeno según una de las reivindicaciones 1 a 7 y, a continuación, el polvo obtenido se mezcla con un aglutinante polímero en un medio acuoso o basado en disolventes y, se utiliza, entonces, para aplicarlo sobre láminas o placas metálicas, o para fabricar recubrimientos con una relación de grafito/aglutinante aumentada y mayor conductividad eléctrica y térmica, en particular para fabricar recubrimientos estancos a gases y líquidos sobre sustratos metálicos.
11. Procedimiento para fabricar electrodos negativos en baterías de iones de litio, **caracterizado** porque los sustratos metálicos recubiertos según la reivindicación 10 se utilizan como electrodos negativos en baterías de iones de litio.
12. Procedimiento para fabricar materiales sintéticos metálicos no ferrosos, **caracterizado** porque se somete un polvo de grafito con cualquier distribución de tamaños de partícula, en donde el polvo de grafito representa un carbono grafitico sintético y/o natural con partículas en forma de plaquitas, y que exhibe una elevada fracción de grafito en grano, a un tratamiento superficial autógeno según una de las reivindicaciones 1 a 7 y, a continuación, el polvo obtenido se utiliza para fabricar materiales sintéticos metálicos y no ferrosos.

ES 2 295 053 T3

13. Procedimiento para fabricar materiales compuestos de grafito-polímero termoplásticos o duroplásticos que, eventualmente, pueden ser comprimidos adicionalmente para formar placas de grafito con alta conductividad eléctrica, estancas a gases, preferentemente para ser usados como placas bipolares en la tecnología de pilas de combustible con electrolito polímero, **caracterizado** porque se somete un polvo de grafito con cualquier distribución de tamaños de partícula, en donde el polvo de grafito representa un carbono grafitico sintético y/o natural con partículas en forma de plaquitas, y que exhibe una elevada fracción de grafito en grano, a un tratamiento superficial autógeno según una de las reivindicaciones 1 a 7 y, a continuación, el polvo obtenido se utiliza para fabricar materiales compuestos de grafito-polímero termoplásticos o duroplásticos que, eventualmente, pueden ser comprimidos adicionalmente para formar placas de grafito con alta conductividad eléctrica, estancas a gases, preferentemente para ser usadas como placas bipolares en la tecnología de pilas de combustible con electrolito polímero.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

