

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2017/134316 A1

(43) Fecha de publicación internacional
10 de agosto de 2017 (10.08.2017) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01B 31/04 (2006.01) **B02C 17/20** (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) **C04B 35/626** (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2016/070058

(22) Fecha de presentación internacional:
1 de febrero de 2016 (01.02.2016)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(71) Solicitante: **EFICIENCIA ENERGÉTICA APLICADA, S.L.** [ES/ES]; María de Luna, 11, CEEI Aragón, Nave 1, 50018 Zaragoza (ES).

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventores: **QUISPE APACLLA, César Jesús**; María de Luna, 11, CEEI Aragón, Nave 1, 50018 Zaragoza (ES). **GONZÁLEZ BERMÚDEZ, Lucía**; María de Luna, 11, CEEI Aragón, Nave 1, 50018 Zaragoza (ES). **MARTÍN VELASCO, Pedro Julián**; María de Luna, 11, CEEI Aragón, Nave 1, 50018 Zaragoza (ES).

Publicada:

(74) Mandatario: **UNGRÍA LÓPEZ, Javier**; Avda. Ramón y Cajal, 78, 28043 Madrid (ES).

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING A GRAPHENE PRODUCT, GRAPHENE PRODUCT AND USE THEREOF

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN PRODUCTO GRAFÉNICO, PRODUCTO GRAFÉNICO Y SU USO

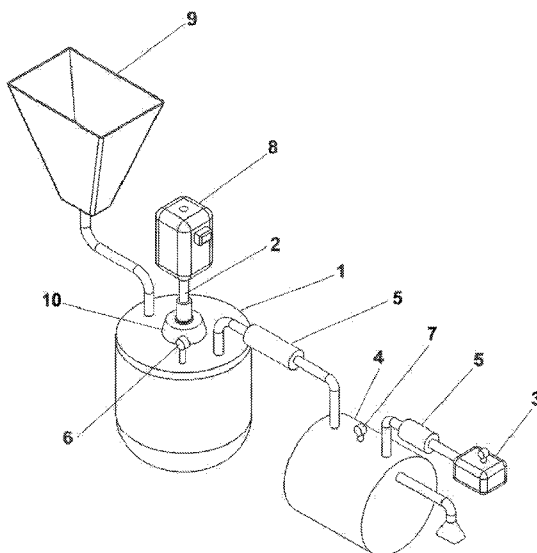


Fig.1

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining a graphene product and to the use thereof, the method being based on thermal mechanical exfoliation of graphite by means of a specifically designed self-rotating screw (2) and balls of material with defined dimensions, the screw being inserted into a leaktight chamber (1) having a controlled environment. The graphite and balls are rotated dry, the balls acquiring high centrifugal force on the internal walls of the leaktight chamber and reaching ideal internal temperatures, so that graphite exfoliation takes place in this zone at nanometric level. The graphene material obtained is extracted and filtered by means of a continuous vacuum system. This method allows the production of a pure homogeneous graphene material and, in turn, selection by sizes, to obtain a material with optimal properties for each type of use.

(57) Resumen: Procedimiento de obtención de un producto grafénico y uso, cuyo proceso se basa en una exfoliación mecánica térmica de grafito por medio de una hélice autorrotante (2) diseñada en forma específica y unas bolas de material y dimensiones definidas, introducida

[Continúa en la página siguiente]



WO 2017/134316 A1

en una cámara estanca (1) de ambiente controlado, la rotación del grafito y bolas se lleva a cabo por vía seca, las bolas adquieren elevadas fuerzas centrífugas en las paredes interna de la cámara estanca y alcanzando temperaturas internas ideales, para que en esta zona se produce la exfoliación del grafito a nivel nanométrico, este material grafénico obtenido, es extraído y filtrado por un medio de un sistema de vacío continuo, este procedimiento permite la obtención de un material grafénico puro y homogéneo, y a su vez la selección por tamaños con el fin de obtener un material con propiedades óptimas para cada tipo de aplicación.

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN PRODUCTO GRAFÉNICO, PRODUCTO
GRAFÉNICO Y SU USO

DESCRIPCIÓN.

5 OBJETO DE LA INVENCION.

La presente invención, según se expresa en la presente memoria descriptiva, se refiere a un procedimiento de obtención de un producto grafénico y uso, cuyo proceso se basa en una exfoliación mecánica térmica de grafito por medio de una hélice auto-rotante diseñada
10 en forma específica y unas bolas de material y dimensiones definidas, introducida en una cámara de ambiente controlado y estanca, la rotación del grafito y bolas se lleva a cabo por vía seca, las bolas adquieren elevadas fuerzas centrífugas en las paredes interna de la cámara estanca y alcanzando temperaturas internas ideales, para que en esta zona se produce la exfoliación del grafito a nivel nanométrico, seguidamente es extraído, purificado
15 y seleccionado por tamaños, por medio de un sistema de vacío.

Así, es objeto esencial la obtención de un producto grafénico de buena calidad; puro y homogéneo, y de separación por tamaños con el fin de obtener un producto con propiedades óptimas para cada tipo de aplicación, mediante un procedimiento escalable y
20 no contaminante, respetuosa con el medio ambiente.

CAMPO DE APLICACIÓN.

En la presente memoria se describe un producto grafénico, para su aplicación en
25 polímeros, resinas, siliconas, pinturas, tintas, textiles, parafinas o con cualquier tipo de material (incluyendo el biológico), con el fin de obtener una mejora de sus propiedades (por ejemplo: antifricción, antioxidante, antiestático, estabilizadores ultravioleta, conductividad eléctrica, resistencia mecánica, menor peso, propiedades retardante de llama, resistencia química,...) respecto a las propiedades iniciales de estos materiales, así mismo, puede ser
30 usado como sustitutivo de aditivos al ser menos contaminante, y en el reciclado de polímeros termoplásticos donde el material grafénico mantiene las propiedades de la matriz e incluso reforzándolas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION.

En la actualidad la nanotecnología está dando avances científicos muy importantes gracias al avance tecnológico, en cuanto instrumentación, equipos y laboratorios.

Los materiales nanoestructurados presentan tamaños de partículas u otros elementos dimensionales tales como capas en el rango de nanómetros, determinan las propiedades del material, las dimensiones de estos elementos nanoestructurados, siendo el grafeno un material nanoestructurado usado ampliamente, de forma que el grafeno es una estructura bidimensional, constituida por átomos de carbono fuertemente cohesionados en una superficie de un átomo de espesor.

10

Dentro del campo de la nanotecnología, el grafeno, recibe gran interés mundial gracias a sus excepcionales propiedades electrónicas, mecánicas y químicas que lo hace un material único, calificándolo ya en diversos campos de aplicación como el material del futuro. Las más destacadas de estas propiedades son las siguientes: a) alta conductividad térmica; b) alta conductividad eléctrica, los electrones presentes en el grafeno tienen una alta movilidad, se desplazan casi a la velocidad de la luz sin apenas resistencia; c) alta elasticidad y dureza, es el material más resistente conocido; d) alta relación de aspecto, las láminas de grafeno tienen el grosor de un átomo (0,2 nm) mientras que las dimensiones en el plano pueden ser más de 1000 veces mayores, esto hace que sea muy ligero, como la fibra de carbono, pero más flexible; e) puede ser transparente, una capa de grafeno transmite la luz en un 98%; f) reactividad química, puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.

20

La influencia de los parámetros de fabricación en la estructura es muy importante, y, así, las dimensiones laterales del material grafénico influyen en las propiedades mecánicas; la forma de las partículas determina las propiedades de la mezcla; el espesor y el número de las capas determina el coste de fabricación, las propiedades eléctricas y mecánicas y las posibilidades de manipulación y posterior procesamiento del material obtenido, etc.

25

El término grafeno se refiere a una monocapa con estructura de red hexagonal formada por átomos de carbono y que tiene dos dimensiones. En la presente invención el término producto grafénico ó material grafénico se utiliza para indicar que el material al que hace referencia puede contener más de una capa, de hecho puede ser bicapa o tener hasta 30 capas. Y puede tener además de composición de carbono alguna otra modificación superficial, como puede ser grupos oxígeno (el material puede tener hasta una proporción

35

de 7% O, 3% N, 90% C).

Actualmente, existe una divergencia de criterios al utilizar el término grafeno para designar a todo tipo de materiales relacionados con el grafeno desde monocapa a multicapa y con
5 diferentes grados de oxidación y/o funcionalización. Para evitar confusiones a la hora de hacer referencia a este material se está tratando de desarrollar diferentes métodos de medida, que permita caracterizar exactamente de qué se está hablando, aunque esto está todavía en proceso entre la comunidad científica. Los proyectos europeos del Flagship del Grafeno tienen este campo como uno de sus ítems.

10

Por el momento, una de las formas de caracterizarlo es utilizando su área superficial, y
asumiendo que la monocapa tiene $2600 \text{ m}^2/\text{gr}$. las áreas superficiales permiten dar una
idea del grado de exfoliación de nuestro material. Ayudándonos además de espectroscopia
Raman para referenciar el número de capas promedio que posee nuestro grafeno, entre
15 otras técnicas.

Las extraordinarias propiedades que pueden obtenerse al incorporar el grafeno y/o
producto grafénico en materiales compuestos, y su potencial en múltiples usos hacen que
se diga de él que dará origen a una nueva revolución industrial.

20

En la actualidad, existen varios métodos productivos de grafeno y/o producto grafénico,
cada una dará lugar a un material con propiedades únicas. Con estas técnicas difícilmente
se puede producir el material grafénico a escala industrial con alto rendimiento y bajo
coste, lo que supone un obstáculo para su aplicación a nivel industrial. Nuestro método es
25 ventajoso en términos de simplicidad, y de alto volumen de producción, para la producción
del material grafénico.

Los métodos como intercalación de pequeñas moléculas o polímeros seguidos de la
aplicación de ultrasonidos, requieren tiempos largos de procesado, estos métodos son:

30

1. Métodos químicos. Mediante la expansión de grafeno utilizando altas temperaturas y
permanganato de potasio, un método peligroso que necesita condiciones muy abrasivas,
además de necesitar un método post producción. Mediante la oxidación y posterior
reducción de grafeno, ampliamente utilizado actualmente pero con costes muy elevados.

35

2. Sublimación del carburo de silicio (SiC).

3. Deposición química de vapor (CVD) sobre superficies metálicas.

También se pueden encontrar otras alternativas mucho más recientes y sofisticadas, aunque son técnicas muy experimentales y no permiten, actualmente, obtener grafeno de alta calidad de forma industrializada y de bajo coste, limitación principal para la mayor parte de aplicaciones, tales como:

- Calcinación de sulfuro de aluminio en presencia de monóxido de carbono y argón. La reacción de CO y Al_2S_3 produce óxido de aluminio y grafeno.
- 10 • Utilización del magnesio en hielo seco (CO_2)
- Pirolisis sodio-etanol: el grafeno se obtiene calentando sodio y etanol en una relación molar 1:1. El producto de esta reacción es pirolizado produciendo un material que consta de varias capas de grafeno.

15 En la mayor parte de los métodos patentados para llevar a cabo la síntesis de grafeno, el proceso empieza con la intercalación de las partículas de grafito mediante un agente apropiado seguido de una expansión térmica. De esta forma la evaporación de las partículas intercaladas produce la exfoliación de las láminas del material. En algunos casos, el producto obtenido es sometido a una exfoliación mecánica o ultrasonicación para así conseguir una mayor exfoliación del producto.

Además, en el mercado existen diferentes tipos de sistemas para realizar molienda, los métodos de molienda son bien conocidos desde la antigüedad, pudiendo clasificarse en función del tipo de molienda que se quiera conseguir:

- 25 - Gruesa. Por medio de muelas de disco, muelas de martillo o muelas de cuchilla.
- Media Por medio de cuchilla de micro-martillos, Grindomix, etc.
- Fina. Por medio de molienda de bolas, Jet mill (chorro), ultracentrífuga

Y también se pueden clasificar en función de los tipos de fuerzas que se requieren para reducir tamaño:

- 30 - Presión o roce. Por medio de molinos de batidores, cilindros de acabado y lagares.
- Corte. Por medio de molinos de cilindros dentados o de discos.
- Choque y compresión. Por medio de molinos centrífugos, molinos planetarios y molinos de palas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION.

En la presente memoria se describe un procedimiento de obtención de un producto grafénico y uso, cuyo proceso se basa en una exfoliación mecánica térmica del grafito por medio de una hélice auto-rotante diseñada en forma específica y unas bolas de material y dimensiones definidas, introducida en una cámara de ambiente controlado y estanca, de manera que la rotación del grafito y bolas se lleva a cabo por vía seca, la exfoliación del grafito por las bolas se produce a una temperatura de 450 a 550°C en el interior de la cámara estanca y a 900 a 1.000 rpm de la hélice auto-rotante, obteniendo áreas superficiales desde 300 m²/g a 600 m²/g de material grafénico, cuyo material grafénico es extraído y filtrado por medio de un sistema de vacío en continuo, seleccionando el producto grafénico puro y homogéneo, permitiendo obtener una producción del material grafénico en cantidades, calidades y tiempos, con una producción por proceso inferiores a los 45 minutos, de promedio unos 30 minutos.

15

El proceso de exfoliación se produce por el movimiento rotacional de toda la masa, grafito y bolas, cuyas bolas, de óxido de Zirconio estabilizados con Itrio, presentan unas dimensiones específicas de, aproximadamente, 0,8 mm. de diámetro, que adquieren elevadas fuerzas centrífugas en las paredes interna de la cámara estanca y alcanzando temperaturas internas ideales, para que en esta zona se produzca la exfoliación del grafito, a nivel nanométrico, para obtener estas condiciones es importante la geometría y revoluciones de la hélice auto-rotante, que permiten mover toda la masa, generar las condiciones termodinámicas como temperatura y presión requeridas en la cámara estanca de exfoliación y a la vez que no se rompen las partículas del producto grafénico.

25

Siendo un procedimiento de exfoliación mecánica térmica, a la extracción del producto grafénico puede contener muestras de nanografitos y/o impurezas, para ello se ha diseñado un sistema de extracción y filtrado, seleccionando el producto puro y homogéneo mediante un sistema de extracción por vacío, el cual comprende una bomba de vacío y un depósito de vacío, presentando la cámara estanca un sensor de presión y temperatura y el depósito de vacío presenta un sensor de presión de vacío con las correspondientes válvulas y filtros nanométricos, de forma que dadas las condiciones de estanqueidad y presión en la cámara estanca de exfoliación y el gradiente de presión controlados que se pueda generar con la bomba de vacío, entre la cámara estanca de exfoliación y el depósito

35

de vacío, podemos extraer el material grafénico puro, homogéneo, denominándole producto grafénico.

Gracias a este método de filtración y extracción mediante el método de vacío se obtienen un material grafénico de gran calidad y con capacidad de seleccionarlo por tamaño de partículas, aportando diferentes calidades y diferentes campos de aplicación, como en el caso de su uso en pinturas conductoras donde es determinante el tamaño de partícula y así también la homogeneidad del producto es importante para su aplicación uniforme en diferentes polímeros, mejorando sus propiedades mecánicas, obteniendo polímeros con mejores prestaciones y la posibilidad de su utilidad en diversas aplicaciones. Además es un sistema no contaminante, respetuoso con el medio ambiente "eco friendly" que no necesita el uso de agentes químicos (como surfactantes, intercalantes orgánicos, ácidos o bases) ni tratamientos posteriores.

Cabe destacar siendo un principio mecánico y térmico, y siendo identificado los parámetros determinantes del proceso de exfoliación, podemos decir que este sistema es viablemente escalable y desde todo punto de vista es respetuosa con el medio ambiente.

El material grafénico puede ser inmerso en una matriz, desde un 0,1 a un 25% en peso, pasando a formar un material compuesto con estructura controlada y definida.

El material grafénico puede ser utilizada para pinturas; preparación de materiales compuestos: poliméricos, cerámicos o metálicos; pudiendo ser los compuestos poliméricos orgánicos (biocomposites, celulosa, termoplásticos o termoestables) o inorgánicos (siliconas); en procesos de recubrimiento de metales (estampación, micro-estampación, etc.); en biomedicina; en tratamientos de aguas y suelos contaminados; en material textil; en electrodos; en condensadores; en tintas conductoras; y en baterías o pilas añadiendo porcentajes del 0,5 al 20% en peso en función de la aplicación, mejorando alguna de sus propiedades físicas o químicas. Incluso como sustitutivo de aditivos ampliamente utilizados, con la ventaja de no ser tan contaminante y más sostenible que el negro de carbono.

Además se puede utilizar en el reciclado de polímeros termoplásticos donde el material grafénico mantiene las propiedades de la matriz e incluso reforzándolas.

Para complementar la descripción que seguidamente se va a realizar, y con objeto de

ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña a la presente memoria descriptiva, de un juego de planos, en cuyas figuras de forma ilustrativa y no limitativa, se representan los detalles más característicos de la invención.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DISEÑOS.

Figura 1. Muestra una vista isométrica del proceso de obtención del producto grafénico, pudiendo observar la cámara estanca en la que se ha introducido la hélice auto-rotante asociada por su eje a un motor, así como el depósito de vacío y la bomba de vacío, con los
10 correspondientes sensores y filtros.

Figura 2. Muestra una vista en alzado de la figura anterior pudiendo observar el diseño de la hélice auto-rotante alojada en la cámara estanca y asociada a un motor, así como el resto de elementos.
15

Figura 3. Muestra una imagen del material grafénico después del compactado para su caracterización en espectroscopia RAMAN.

Figura 4. Espectro Raman donde se muestra el promedio de medida del mapeo de la
20 imagen anterior (Fig.3)

Figura 5. Análisis elemental de nuestro material grafénico.

Figura 6. Imagen SEM del nuestro material grafénico.
25

Figura 7 Imagen TEM de nuestro material grafénico

DESCRIPCIÓN DE UNA REALIZACIÓN PREFERENTE.

30 La presente invención proporciona un sencillo procedimiento de exfoliación mecánica térmica para producir grafeno en polvo de diferentes calidades, entendiéndose por calidad el número de capas de la que consta el material, de un espesor inferior a 200 nm.

Cuyo procedimiento se basa en una exfoliación mecánica térmica del grafito por medio de
35 una hélice auto-rotante 2 diseñada en forma específica y unas bolas de material y

dimensiones definidas, introducida en una cámara estanca 1 mediante un sello mecánico 10 y un control de temperatura y presión, mediante sensores térmicos y de presión 6, llevándose a cabo la rotación del grafito y bolas por vía seca.

- 5 El proceso de exfoliación se produce por el movimiento rotacional de toda la masa, grafito y bolas, cuyas bolas, de óxido de Zirconio estabilizados con Itrio, con unas dimensiones de 0,8 mm. de diámetro, adquieren elevadas fuerzas centrífugas en las paredes interna de la cámara estanca 1 y alcanzando temperaturas internas de 450 a 550°C, ideales, para que en esta zona se produzca la exfoliación del grafito, a nivel nanométrico, de forma que para
10 obtener estas condiciones, se ha diseñado la geometría de la hélice 2 que consta de un sistema de dedos distribuidos en forma de cruz en diferentes niveles.

La separación de los niveles, así como la separación entre el diámetro de la hélice y el diámetro de la cámara estanca 1 han sido determinados para cumplir su función, quedando
15 la hélice 2 alojada en el interior de la cámara estanca 1 de forma general cilíndrica y redondeada en la zona base, donde se encuentra el grafito a exfoliar la cual á sido alimentado previamente por la tolva 9.

Además, el eje de la hélice 2, por uno de sus extremos se extiende hacia un motor externo
20 8, pasando a través de la tapa de la cámara estanca 1, donde se dispone de un sello mecánico 10 entre el eje de la hélice 2 y el cuerpo de tapa de la cámara estanca 1 para mantenerla la estanqueidad.

Asimismo, en la tapa de la cámara estanca 1 también se encuentran ubicadas las válvulas
25 de entrada y salida del producto y el eje de la hélice es acoplado al elemento motor 8 mediante un acoplamiento elástico, permitiendo que el motor 8 transmita una rotación de 900 a 1000 rpm, lo cual permiten mover toda la masa, generar las condiciones termodinámicas como temperatura y presión requeridas, para la exfoliación en condiciones del grafito, obteniendo un material grafénico con áreas superficiales que van de 300 m²/g a
30 600 m²/g, este material grafénico es extraído y filtrado por un medio de un sistema de vacío en continuo, seleccionando el producto grafénico puro y homogéneo,

Siendo un procedimiento de exfoliación mecánica térmica, en la extracción del producto grafénico puede contener muestras de nanografitos y/o impurezas, para ello se ha
35 diseñado un sistema de extracción y filtrado, seleccionando el producto puro y homogéneo

mediante un sistema de extracción por vacío, el cual comprende una bomba de vacío 3 y un depósito de vacío 4, disponiendo en el citado depósito de un sensor de presión de vacío 7 y las correspondientes válvulas y filtros 5, de forma que dadas las condiciones de estanqueidad y presión alcanzadas en la cámara estanca 1 de exfoliación y el gradiente de presión controlados que se pueda generar con la bomba de vacío 3, entre la cámara estanca 1 de exfoliación y el depósito de vacío 4, podemos extraer el material grafénico puro, homogéneo, denominándole producto grafénico.

Gracias al sistema de filtración y extracción mediante el método de vacío se obtienen un material grafénico de gran calidad y con capacidad de seleccionarlo por tamaño de partículas, aportando diferentes calidades y diferentes campos de aplicación, como en el caso de su uso en pinturas conductoras donde es determinante el tamaño de partícula y así también la homogeneidad del producto es importante para su aplicación uniforme en diferentes polímeros, mejorando sus propiedades mecánicas, obteniendo polímeros con mejores prestaciones y la posibilidad de su utilidad en diversas aplicaciones. Además es un sistema no contaminante, respetuosa con el medio ambiente "eco friendly" que no necesita el uso de agentes químicos (como surfactantes, intercalantes orgánicos, ácidos o bases) ni tratamientos posteriores.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento sencillo de exfoliación mecánica térmica y su extracción y filtrado mediante vacío, permite producir grafeno en polvo de distintas calidades. La exfoliación mecánica se realiza por vía seca proporcionando mezcla grafénica de distinta calidad para distintas aplicaciones desde su uso en la preparación de materiales compuestos y de dispersiones aplicables en distintos productos.

Se ha encontrado, que la exfoliación del grafito utilizando un sistema de hélices autorotantes de diseño específico en una cámara estanca y condiciones térmicas controladas es bastante efectiva y un sistema de extracción y filtrado por vacío del producto grafénico, se obtiene un material que presenta un espesor inferior a 200 nm y con un número de capas que varía de 5 a 10. El área superficial del material obtenido puede variar según las condiciones utilizadas desde 300 m²/gr a 600m²/gr.

Cabe mencionar que la agitación mecánica que se lleva a cabo en una cámara estanca, con un rango de revoluciones que abarca desde 500 a 1.000 rpm, que alcanzan elevadas

fuerzas centrifugas y temperaturas superiores a 400°C. dentro del depósito. Preferentemente, el proceso de producción de grafeno se produce entre 900 y 1.000 rpm, y manteniendo la temperatura de trabajo entre 450°C y 550 °C, siendo estas características determinantes del proceso.

5

La combinación de la agitación controlada, como con la variación de las revoluciones y de la temperatura, permite obtener grafeno de muy pocas capas (5-10), en tiempos espectaculares (hasta 30 minutos). Este método es sencillo, respetuoso con el medio ambiente y permite obtener grafeno a bajo coste, en períodos cortos de tiempo y en

10 cantidad suficiente para su aplicación industrial

Pudiendo fácilmente seleccionar con este proceso el área superficial, las dimensiones de las partículas y además obteniendo un producto homogéneo.

15 Con el procedimiento objeto de la presente invención, el material grafénico presenta unas propiedades características, diferentes a las que se puedan obtener con otros procesos, y que además con el proceso en su conjunto se pueden optimizar para conseguir unas mejores prestaciones en el producto final.

20 Es posible obtener un material con una distribución de tamaños muy estrecha. En la presente invención la distribución de tamaños del material se puede estrechar o mantener más amplia según convenga. El proceso de exfoliación mecánica aplicada al material permite obtener un control en la selección de los tamaños de partículas.

25 Por ejemplo, en las aplicaciones biomédicas se suelen utilizar partículas pequeñas de grafeno o de óxido de grafeno con una distribución de tamaños estrecha. Para estrechar la distribución de tamaños en la presente invención, en función del tamaño de partícula necesario para cada aplicación, se contempla la utilización, en el proceso de producción, de métodos de centrifugación, ultrasonidos y sistema de vacío.

30

Después de ser obtenido el producto grafeno se puede caracterizar con una o varias de estas técnicas: difracción de rayos X, RAMAN. Analizador del área superficial (BET), análisis térmicos (TGA, DSC,...) según convenga para asegurarnos que se satisfacen los requerimientos necesarios para cada aplicación.

35

Por ejemplo, se hizo un mapeo Raman de un área de 4x4 micras tomando 16x16 espectros con un tiempo de integración de 5 segundos a una potencia láser de 0,2 mW, con un objetivo 100X. La preparación de la muestra consistió en la compactación de uno pocos miligramos de polvo entre dos cubreobjetos de vidrio hasta conseguir una superficie lisa.

5 Se trató de aumentar la potencia láser para poder reducir el tiempo de integración y así tomar más puntos, pero la muestra se quemaba debido al calor generado por el láser (Fig. 3 y Fig.4).

Asimismo, en dichas figura se puede observar el análisis elemental de las muestras denotando la pureza de nuestro material grafénico y la carencia de imperfecciones (Fig. 5), igualmente, se puede apreciar la calidad de nuestro producto mediante las imágenes del SEM (fig. 6) donde se muestra las medidas de las capas de grafeno que se encuentran entre 4,47 nm y 5,58 nm y visualizar nuestro producto grafénico en las imágenes del TEM (fig. 7).

15

Una vez producido el material nanoestructurado basado en carbono proveniente de molienda por exfoliación mecánica de grafito (que puede ser natural o sintético), éste puede dispersarse en un disolvente para conseguir una dispersión estable o suspensión, o puede mezclarse con un monómero o polímero para formar un material compuesto con propiedades mecánicas mejoradas, o funcionalizarse con materiales biocompatibles para posteriores aplicaciones biomédicas.

20

Por una parte, el material grafénico al mezclarse con una resina plástica y un aditivo puede ser la base para la preparación de tintas conductoras por ejemplo, tipo inkjet.

25

Por otra parte, el material compuesto alcanza las mejores prestaciones cuando dispone de una determinada organización morfológica, un estricto control de la interface y dispersión adecuada, condiciones que se pueden conseguir con el material y el método objeto de la presente invención.

30

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar material nanoestructurado basado en carbono de buena calidad y fácil dispersabilidad para su aplicación en tintas conductoras tipo inkjet, en materiales compuestos, pinturas, biomédicas, baterías, etc.

35 **ENSAYOS Y APLICACIONES DESARROLLADOS.**

Los trabajos descritos a continuación son sólo descriptivos y no deben ser entendidos como limitantes de la presente invención.

5 Producción de grafeno mediante un módulo de producción, cámara estanca, hélices auto-rotantes y sistema de extracción y filtrado por vacío.

Se pesaron 500 gr. de grafito y se introdujeron en un recipiente estanco metálico. A continuación se pesaron 15.000 bolas de óxido de Zirconio estabilizado con Itrio, de un tamaño de 0,8 mm. de diámetro. El sistema de hélices se mantiene durante 30 min. a 1.000 rpm., a temperatura controlada entre 450°C y 550°C. A continuación, la mezcla de bolas/material es separada, y extraído el material mediante un sistema de extracción por vacío, obteniendo un material homogéneo con una distribución estrecha de tamaño de partículas, siendo esta el producto grafénico deseado.

15

El contenido en carbono de las muestras como se obtiene en el proceso de fabricación, puede variar del 85 al 95% de C y el resto es mayoritariamente O, como se puede observar en la figura 5. (Análisis elemental de nuestro material grafénico).

20 Los componentes y elementos utilizados para esta prueba, cámara estanca, hélices auto-rotantes, sistema de extracción por vacío, objeto de la presente invención se ilustran en las figuras 1 y 2.

Pruebas de aplicación del material grafénico obtenido.

25

Masterbatch. Se prepara adicionando 1.980 g de polipropileno (PP) y 20 g de grafeno multicapa, de 500 m²/g de área superficial, (relación matriz/grafeno: 99/1) en una extrusora de doble husillo co-rotante con dos alimentadores para conseguir una mezcla homogénea a una temperatura de 230°C y con una velocidad de extrusión uniforme. El polímero termoplástico se añade en la primera tolva de alimentación, y una vez fundido el plástico, se añade el grafeno multicapa desde la segunda tolva. Así, se consigue la reorientación del nanomaterial en la matriz y la relación matriz/grafeno adecuada para la obtención del material compuesto (masterbatch), que depende de la aplicación final que se quiere conseguir. El material toma la forma de la boquilla conforme sale por ésta, por lo que es primordial que el material salga a velocidad uniforme. Además, el enfriamiento debe ser lo

30

35

más uniforme posible, ya que la homogeneidad del mismo condiciona la microestructura del material.

5 **Nanocomposite.** 0,2 g de grafeno multicapa de 500 m²/g de área superficial se mezclan con 19,8 g de resina epoxi (relación matriz/grafeno: 99/1) mediante agitación mecánica durante 1 hora, seguido de 1 hora de sonicación para obtener una buena dispersión. A continuación, se añaden 0,2 g de catalizador (1% del peso de la resina epoxi) y se mezcla homogéneamente mediante agitación mecánica durante 10 minutos. Finalmente, se vierte la mezcla en el molde y se cura a 60°C durante 18 horas.

10

Mezcla con parafinas. Se funden 100 g de cera de parafina base (composición C₂₅H₅₂) con 25 g de grafeno multicapa (relación matriz/grafeno: 75/25), área superficial de 500 m²/g, y se agita mecánicamente hasta que se obtiene una mezcla homogénea. A continuación, se vierte la mezcla en caliente sobre el molde y se deja enfriar.

15

Mezcla con pinturas. Ejemplo de procedimiento para preparar una pintura de poliuretano al 4% de mezcla grafénica con propiedades de dureza mejoradas: 750 mg de grafeno multicapa de 500 m²/g de área superficial se dispersan por agitación mecánica en 5 ml de acetona hasta conseguir una disolución homogénea. A continuación, se añaden 9,36 g de
20 pintura de poliuretano y se agita mecánicamente. Por último, se añaden 4,68 g de catalizador (relación base/catalizador: 2/1), y se vuelve a agitar para conseguir una buena mezcla.

Los resultados de la caracterización de este tipo de materiales compuestos indican que
25 cuando se produce una buena dispersión de la mezcla grafénica en la parafina, la pintura en la matriz polimérica o el polímero el sistema presenta una o más propiedades mejoradas.

Estas propiedades mejoradas pueden estar entre mejora de las propiedades de conductividad térmica, mejora de las conductividad eléctrica, mayor resistencia al rayado,
30 mayor resistencia a la deformación, mayor resistencia química, propiedades hidrófobas, mayor poder lubricante, mejora del poder cubriente, menor peso, etc.

REIVINDICACIONES.

1^a.- **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN PRODUCTO GRAFÉNICO**, cuyo proceso se basa en una exfoliación mecánica de grafito por medio de una hélice auto-rotante
5 diseñada en forma específica y unas bolas de material y dimensiones definidas, introducida en una cámara de ambiente controlado y estanca, la rotación del grafito y bolas se lleva a cabo por vía seca, **caracterizado** por que la exfoliación se produce a una temperatura de 450 a 550°C en el interior de la cámara estanca (1) y a 900 a 1.000 rpm de la hélice auto-rotante (2), obteniendo áreas superficiales desde 300 m²/g a 600 m²/g de material
10 grafénico, cuyo material grafénico es extraído y filtrado por un medio de vacío en continuo, seleccionando el producto grafénico puro y homogéneo, teniendo una producción del material grafénico en cantidades, calidades y tiempos inferiores a 45 minutos por proceso, preferentemente, 30 minutos.

15 **2^a.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN PRODUCTO GRAFÉNICO**, según la 1^a reivindicación, **caracterizado** por que el proceso de exfoliación se produce por el movimiento rotacional de toda la masa, grafito y bolas, cuyas bolas, de óxido de Zirconio estabilizados con ltrio, presentan unas dimensiones específicas de, aproximadamente, 0,8 mm. de diámetro, que adquieren elevadas fuerzas centrífugas en las paredes interna de la
20 cámara estanca (1), zona en la que se produce la exfoliación del grafito, a nivel nanométrico, siendo relevante la geometría y revoluciones de la hélice autorotante (2), que permiten mover toda la masa, generar las condiciones termodinámicas como temperatura y presión requeridas en la cámara estanca (1) de exfoliación, a la vez que no se rompen las partículas del producto grafénico.

25

3^a.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN PRODUCTO GRAFÉNICO, según la 1^a y 2^a reivindicación, **caracterizado** por que el producto grafénico puede contener muestras de nano-grafito y/o impurezas, en su extracción y filtrado de la cámara estanca (1), es
30 seleccionado el producto grafénico puro y homogéneo, por medio de una bomba de vacío (3) y un depósito de vacío (4), presentando la cámara estanca (1) un sensor de presión y temperatura (6) y el depósito de vacío (4) un sensor de presión de vacío (7) con las correspondientes válvulas y filtros nanométricos (5), de forma que dadas las condiciones de estanqueidad y presión en la cámara estanca (1) de exfoliación y el gradiente de presión controlados que se puede generar con la bomba de vacío (3), entre la cámara
35 estanca (1) de exfoliación y el depósito de vacío (4), se extrae el material grafénico

seleccionado.

4^a.- PRODUCTO GRAFÉNICO, de acuerdo al procedimiento de las reivindicaciones 1^a a 3^a, **caracterizado** por que al tratarse de un sistema no contaminante, respetuoso con el medio ambiente (eco friendly), el producto grafénico obtenido de áreas superficiales desde 300 m²/g a 600 m²/g no necesita el uso de agentes químicos, como surfactantes, intercalantes orgánicos, ácidos o bases, ni tratamientos posteriores.

5^a. USO, de acuerdo al procedimiento de las reivindicaciones 1^a a 3^a y al producto de la reivindicación 4^a, en pinturas; preparación de materiales compuestos: poliméricos, cerámicos o metálicos; pudiendo ser los compuestos poliméricos orgánicos (biocomposites, celulosa, termoplásticos o termoestables) o inorgánicos (siliconas); en procesos de recubrimiento de metales (estampación, microestampación, etc.); en biomedicina; en tratamientos de aguas y suelos contaminados; en material textil; en electrodos; en condensadores; en tintas conductoras; y en baterías o pilas añadiendo porcentajes del 0,5 al 20% en peso en función de la aplicación, mejorando alguna de sus propiedades físicas o químicas, y, así mismo, puede ser usado como sustitutivo de aditivos siendo menos contaminante, y en el reciclado de polímeros termoplásticos donde el material grafénico mantiene las propiedades de la matriz e incluso reforzándolas.

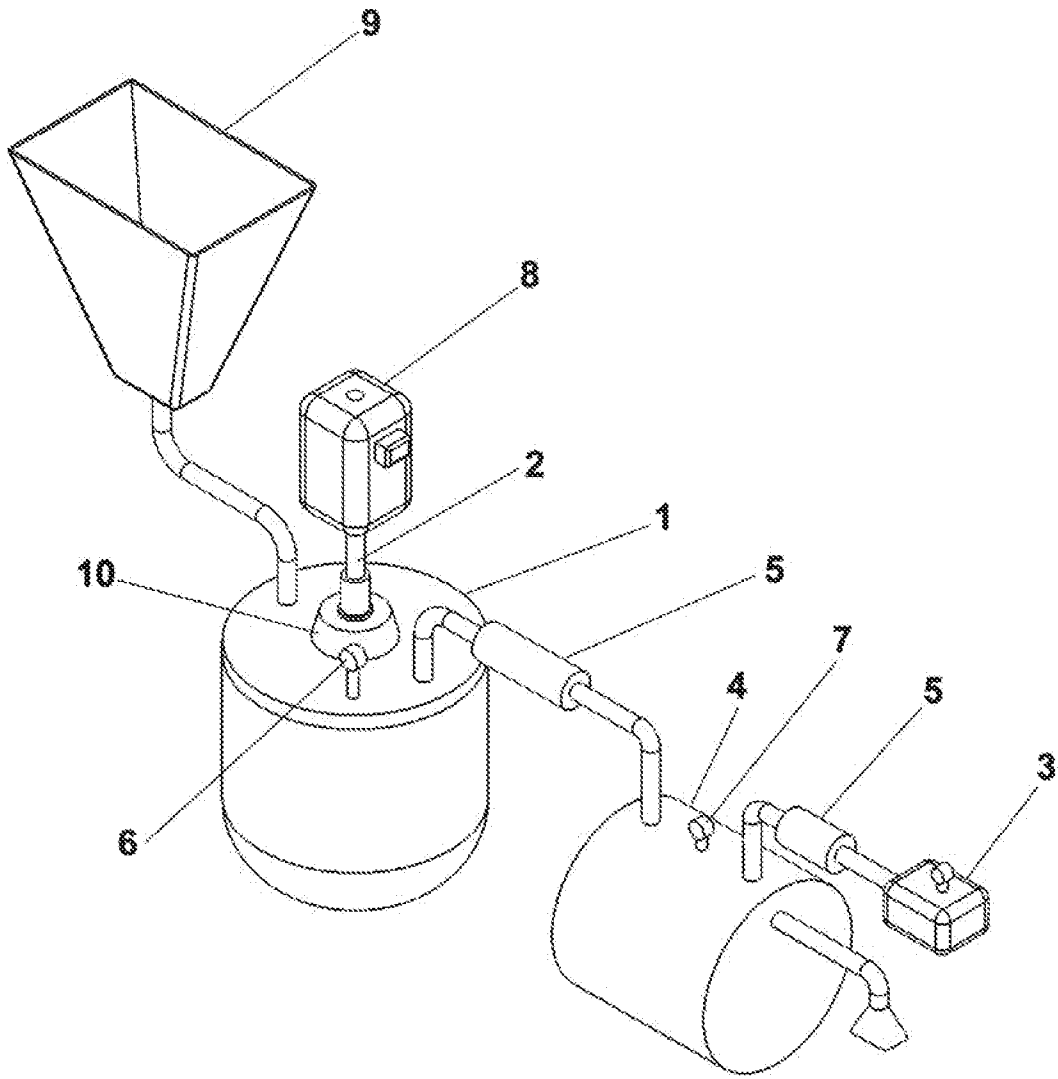


Fig.1

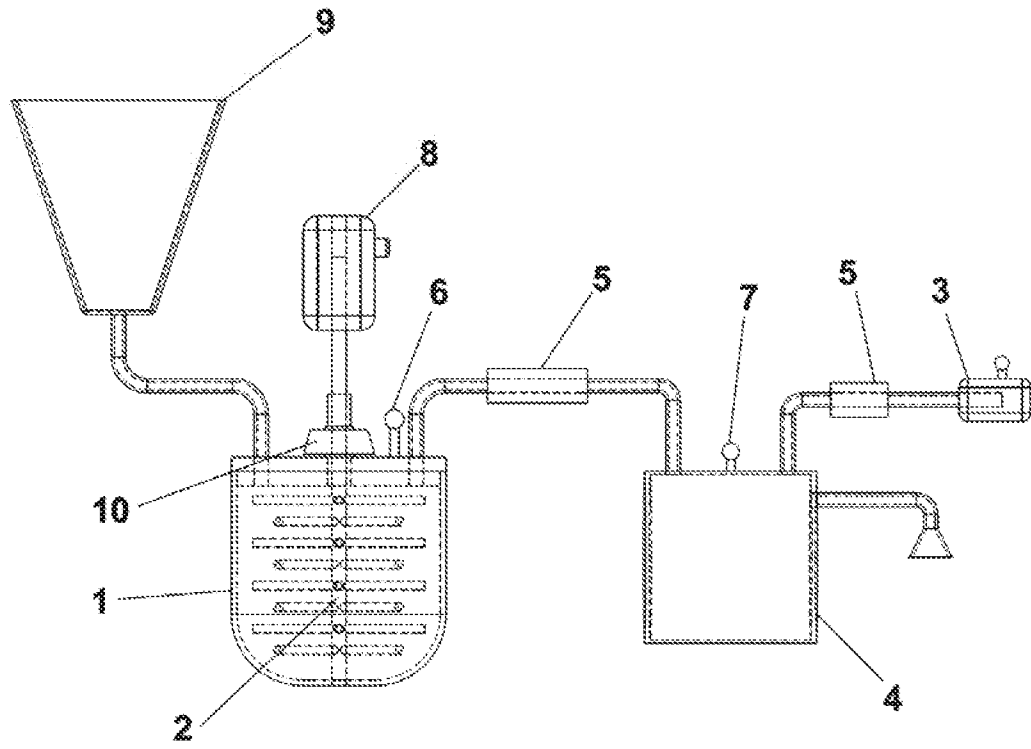
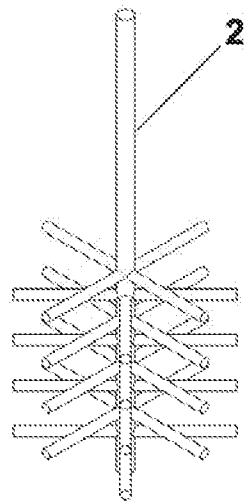


Fig.2

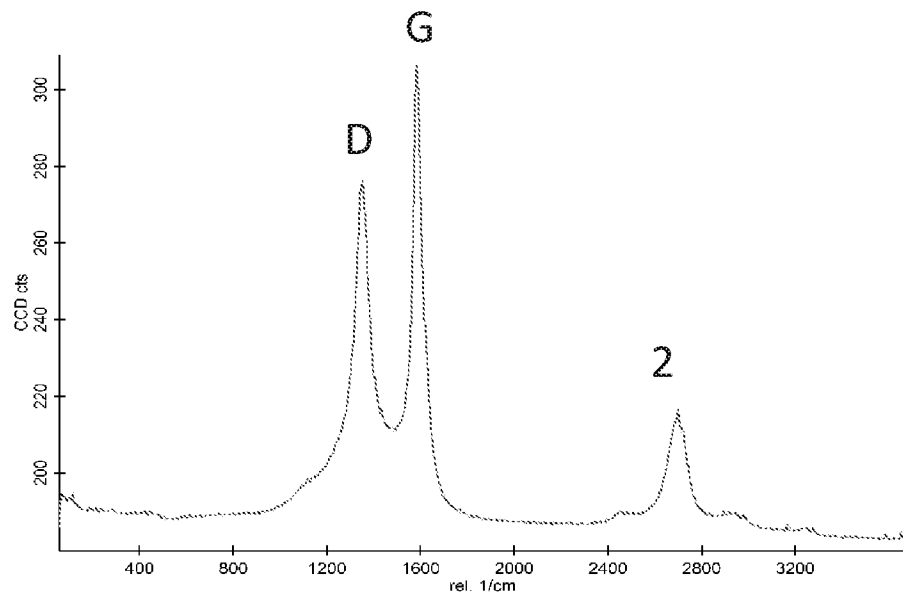


3/5



Imagen óptica del polvo compactado

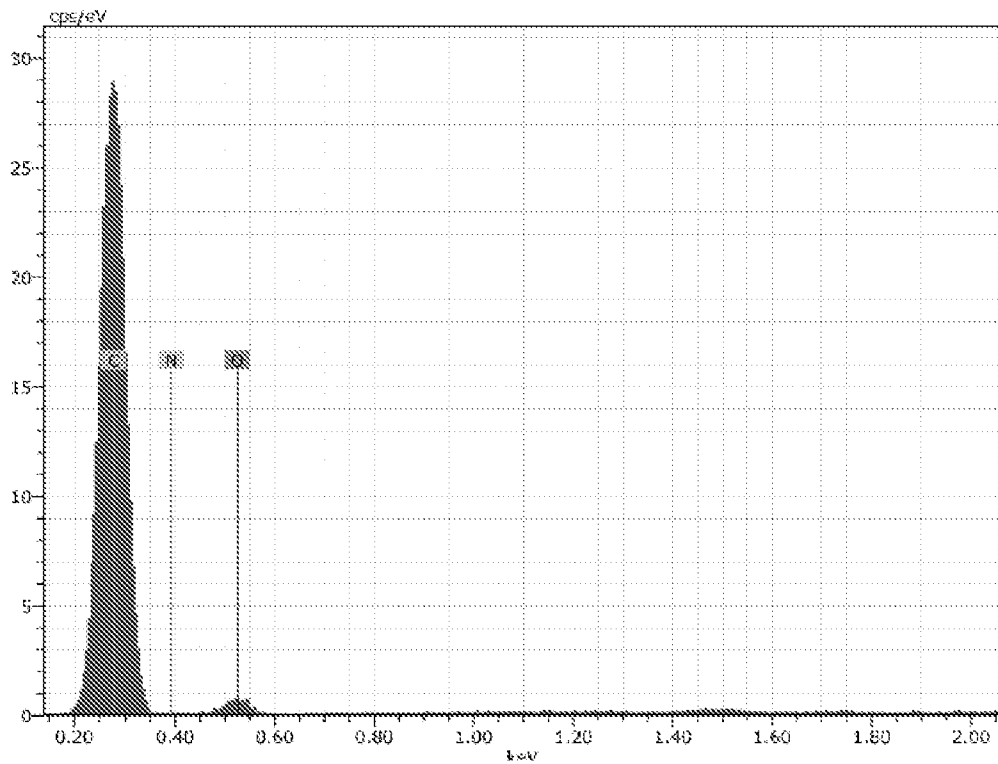
Fig.3



Espectro promedio de todo el mapeo

Fig.4

4/5



| Element | Series | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error [wt.%] |
|----------|----------|---------------|----------------|----------------|--------------|
| Carbon | K-series | 86.80 | 86.80 | 89.37 | 10.2 |
| Nitrogen | K-series | 3.87 | 3.87 | 3.41 | 1.5 |
| Oxygen | K-series | 9.33 | 9.33 | 7.21 | 2.0 |
| Total: | | 100.00 | 100.00 | 100.00 | |

Fig.5

5/5

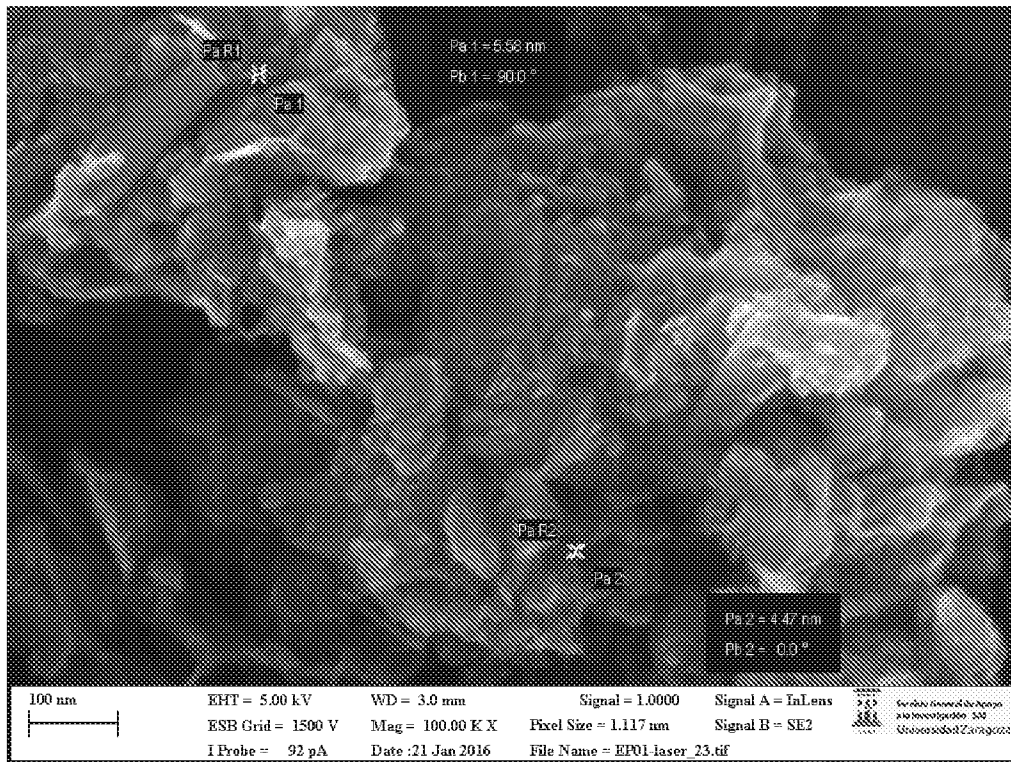


Fig.6

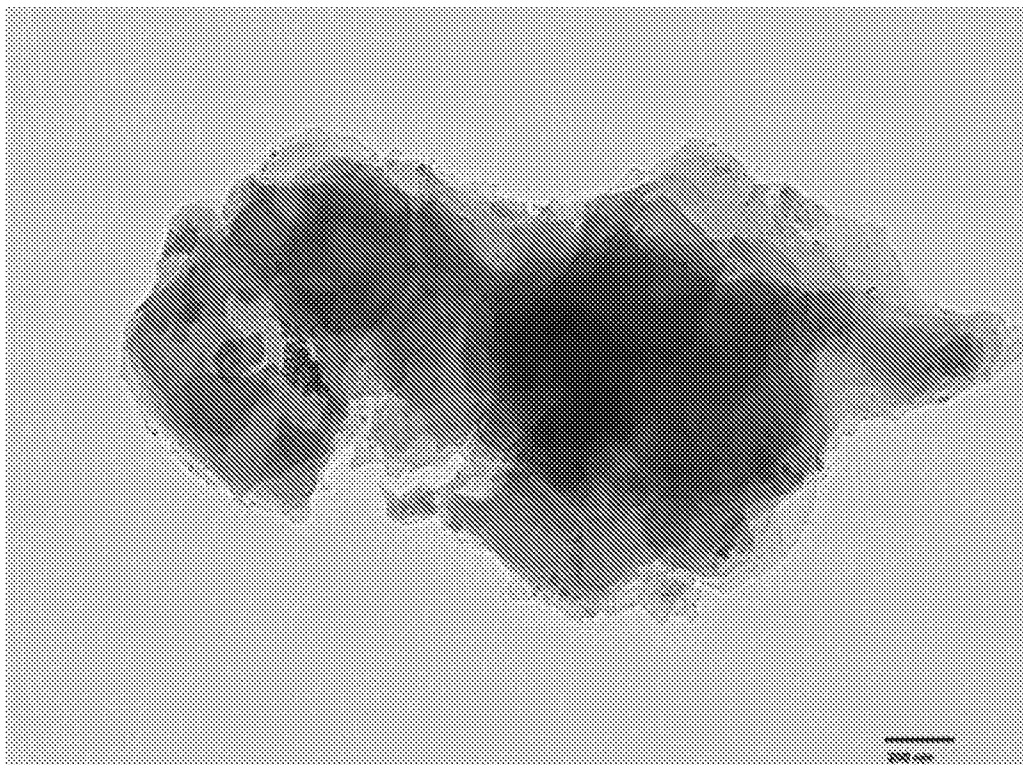


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2016/070058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B, B82Y, B02C, C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, INSPEC, NPL, XPESP, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | ES 2529189 A1 (EFICIENCIA ENERGETICA APLIC S L) 17/02/2015, pág.5, line 43 a pág.6, line 4; pág.7 lines 18-25; págs.8-9; example 1. | 4,5 |
| A | EP 2687485 A1 (UNIV SUNGKYUNKWAN RES & BUS ET AL.) 22/01/2014, abstract; fig.1. | 1-5 |
| A | WO 2013173053 A1 (DO INHWAN ET AL.) 21/11/2013, example 1. | 1-5 |
| A | WO 2013148384 A2 (MURRAY SCOTT L ET AL.) 03/10/2013, pages 16 - 17. | 1-5 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. | |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means. | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "&" document member of the same patent family |

Date of the actual completion of the international search
05/10/2016

Date of mailing of the international search report
(06/10/2016)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. García Poza

Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070058

Information on patent family members

| Patent document cited in the search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| ES2529189 A1 | 17.02.2015 | NONE | |
| ----- | | | |
| EP2687485 A1 | 22.01.2014 | JP2014519461 A | 14.08.2014 |
| | | JP5723058B B2 | 27.05.2015 |
| | | CN103562130 A | 05.02.2014 |
| | | KR20130102957 A | 23.09.2013 |
| | | KR101347630B B1 | 10.01.2014 |
| | | KR20130102956 A | 23.09.2013 |
| | | KR101393424B B1 | 12.05.2014 |
| | | WO2013133467 A1 | 12.09.2013 |
| | | US2013237404 A1 | 12.09.2013 |
| ----- | | | |
| WO2013148384 A2 | 03.10.2013 | CN105797819 A | 27.07.2016 |
| | | US2016201784 A1 | 14.07.2016 |
| | | US2016199845 A1 | 14.07.2016 |
| | | US2016167055 A1 | 16.06.2016 |
| | | US2016152478 A1 | 02.06.2016 |
| | | US2016151786 A1 | 02.06.2016 |
| | | US2016138678 A1 | 19.05.2016 |
| | | US2016069444 A1 | 10.03.2016 |
| | | US2016051989 A1 | 25.02.2016 |
| | | JP2015514572 A | 21.05.2015 |
| | | KR20150002625 A | 07.01.2015 |
| | | CN104334279 A | 04.02.2015 |
| | | TW201350268 A | 16.12.2013 |
| | | EP2830773 A2 | 04.02.2015 |
| | | EP2830773 A4 | 09.03.2016 |
| | | US2013260152 A1 | 03.10.2013 |
| | | US9206051 B2 | 08.12.2015 |
| ----- | | | |
| WO2013173053 A1 | 21.11.2013 | US2016256873 A1 | 08.09.2016 |
| | | JP2015526264 A | 10.09.2015 |
| | | CN104582855 A | 29.04.2015 |
| | | KR20150035536 A | 06.04.2015 |
| | | US2014255785 A1 | 11.09.2014 |
| | | TW201402458 A | 16.01.2014 |
| | | EP2849887 A1 | 25.03.2015 |
| | | EP2849887 A4 | 06.01.2016 |
| | | US2013309495 A1 | 21.11.2013 |
| ----- | | | |

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/04 (2006.01)

B82Y40/00 (2011.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B02C17/20 (2006.01)

C04B35/626 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070058

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B82Y, B02C, C04B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, INSPEC, NPL, XPESP, CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes | Relevante para las reivindicaciones nº |
|------------|--|--|
| X | ES 2529189 A1 (EFICIENCIA ENERGETICA APLIC S L) 17/02/2015, pág.5, línea 43 a pág.6, línea 4; pág.7 líneas 18-25; págs.8-9; ejemplo 1. | 4,5 |
| A | EP 2687485 A1 (UNIV SUNGKYUNKWAN RES & BUS ET AL.) 22/01/2014, resumen; fig.1. | 1-5 |
| A | WO 2013173053 A1 (DO INHWAN ET AL.) 21/11/2013, ejemplo 1. | 1-5 |
| A | WO 2013148384 A2 (MURRAY SCOTT L ET AL.) 03/10/2013, páginas 16 - 17. | 1-5 |

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

| | |
|--|--|
| * Categorías especiales de documentos citados: | "T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención. |
| "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante. | "X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado. |
| "E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior. | "Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia. |
| "L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada). | "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes. |
| "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio. | |
| "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada. | |

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
05/10/2016

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
06 de octubre de 2016 (06/10/2016)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. García Poza
Nº de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2016/070058

| Documento de patente citado en el informe de búsqueda | Fecha de Publicación | Miembro(s) de la familia de patentes | Fecha de Publicación |
|--|-------------------------|--|---|
| ES2529189 A1 | 17.02.2015 | NINGUNO | |
| ----- EP2687485 A1 | ----- 22.01.2014 | ----- JP2014519461 A JP5723058B B2 CN103562130 A KR20130102957 A KR101347630B B1 KR20130102956 A KR101393424B B1 WO2013133467 A1 US2013237404 A1 | ----- 14.08.2014 27.05.2015 05.02.2014 23.09.2013 10.01.2014 23.09.2013 12.05.2014 12.09.2013 12.09.2013 |
| ----- WO2013148384 A2 | ----- 03.10.2013 | ----- CN105797819 A US2016201784 A1 US2016199845 A1 US2016167055 A1 US2016152478 A1 US2016151786 A1 US2016138678 A1 US2016069444 A1 US2016051989 A1 JP2015514572 A KR20150002625 A CN104334279 A TW201350268 A EP2830773 A2 EP2830773 A4 US2013260152 A1 US9206051 B2 | ----- 27.07.2016 14.07.2016 14.07.2016 16.06.2016 02.06.2016 02.06.2016 19.05.2016 10.03.2016 25.02.2016 21.05.2015 07.01.2015 04.02.2015 16.12.2013 04.02.2015 09.03.2016 03.10.2013 08.12.2015 |
| ----- WO2013173053 A1 | ----- 21.11.2013 | ----- US2016256873 A1 JP2015526264 A CN104582855 A KR20150035536 A US2014255785 A1 TW201402458 A EP2849887 A1 EP2849887 A4 US2013309495 A1 | ----- 08.09.2016 10.09.2015 29.04.2015 06.04.2015 11.09.2014 16.01.2014 25.03.2015 06.01.2016 21.11.2013 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C01B31/04 (2006.01)

B82Y40/00 (2011.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B02C17/20 (2006.01)

C04B35/626 (2006.01)