

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 109**

51 Int. Cl.:

C09C 1/50 (2006.01)

C01B 32/05 (2007.01)

C01B 32/152 (2007.01)

C01B 32/158 (2007.01)

C01B 32/182 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.06.2017 PCT/EP2017/065994**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018 WO18002137**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2017 E 17734057 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2022 EP 3475367**

54 Título: **Producción de redes de estructuras de carbono cristalino**

30 Prioridad:

28.06.2016 EP 16176599

06.01.2017 EP 17150513

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

31.05.2022

73 Titular/es:

CARBONX IP 3 B.V. (100.0%)
Rembrandt Tower, 35th Floor, Amstelplein 1
1096 HA Amsterdam, NL

72 Inventor/es:

VAN RAALTEN, RUTGER ALEXANDER DAVID y
SORDI, DANIELA

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 913 109 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

Producción de redes de estructuras de carbono cristalino

5

CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La invención se encuentra en el campo de la fabricación de redes de estructuras de carbono cristalino con propiedades mejoradas y está dirigida a nuevos métodos para fabricar dichas redes de estructuras. La invención se encuentra particularmente en el campo de la fabricación de negro de carbón.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] La industria del negro de carbón se centra en proporcionar un alótropo de carbono, que se diferencia principalmente del grafito y del carbono amorfo por su disposición física, para su uso en la fabricación de artículos de caucho, como neumáticos, etc., en poligrafía, electrónica y revestimientos de cable, en la producción de barnices y pinturas, incluidas las aplicaciones de uso en las que se requieren propiedades de refuerzo y/o pigmentarias del negro de carbón.

15

[0003] En la técnica se conocen varios procesos o técnicas diferentes para producir negro de carbón. El negro de carbón se produce principalmente mediante procesos de combustión parcial, a partir de un gas que contiene carbono, como el metano o el acetileno. Este proceso a veces se denomina proceso de producción de negro de carbón en horno, y emplea un horno que tiene un quemador o una cámara de combustión seguido de un reactor. El proceso del horno se caracteriza típicamente por bajos niveles de oxígeno, bajas densidades, cortos tiempos de permanencia y altas temperaturas. Como primer paso del proceso de producción de negro de carbón en el horno, los hidrocarburos se atomizan a temperaturas típicas de 1200 a 1900 °C, como se describe en "Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie", volumen 14, página 637-640 (1977). Para ese fin, una zona que tiene una alta densidad energética se produce quemando un gas combustible o un combustible líquido con oxígeno o aire, y en ella se inyecta la materia prima de negro de carbón. La materia prima de negro de carbón se atomiza en estas condiciones de combustión caliente; los niveles de oxígeno se suministran en promedio en una proporción de dos volúmenes de materia prima de negro de carbón a aproximadamente un volumen de oxígeno para lograr que el oxígeno se consuma completamente en el proceso de combustión. La estructura y/o la porosidad del producto final de negro de carbón puede verse influenciada por la presencia de iones de metales alcalinos o alcalinotérreos durante la formación del negro de carbón, por lo que dichos aditivos se añaden frecuentemente en forma de soluciones acuosas, que se pulverizan sobre los aglomerados de materia prima de negro de carbón. La reacción se termina solo mediante la inyección de agua (enfriamiento rápido) y el negro de carbón se recoge a una temperatura de aproximadamente 200 – 250 °C y se separa del gas residual por medio de separadores o filtros convencionales. Debido a su baja densidad aparente, el negro de carbón resultante se granula, por ejemplo, se lleva a cabo en una máquina de granulación con la adición de agua a la que se puede añadir pequeñas cantidades de un auxiliar de granulación. En orden cronológico, y ahora limitando la técnica de la tecnología de negro de carbón en hornos, la US2672402, la US4292291, la US4636375, la WO2000/032701 y la US 2004/0248731 proporcionan una descripción de la producción de negro de carbón tradicional o convencional. Cabe destacar que también existen procesos alternativos, como el proceso de negro de lámpara, negro térmico, negro de acetileno y el proceso de negro de canal, que son variaciones del proceso anteriormente descrito, que al final producen un tipo de negro de carbón. El más innovador es el proceso de carbono negro de plasma, que evita de manera ventajosa las emisiones directas de dióxido de carbono y reduce el consumo de combustibles fósiles. En esencia, estos métodos de fabricación de negro de carbón pobre en oxígeno son muy similares, excepto por encontrar diferentes formas de producir condiciones de temperatura de pirólisis. Sin embargo, hasta ahora, la industria sigue luchando para producir negro de carbón mediante procesos de reducción pobres en oxígeno con parámetros comparables a los del negro de carbón producido mediante la combustión parcial tradicional.

20

25

30

35

40

45

50

[0004] La GB1514130 (en 1976) también divulga un método de producción de negro de carbón a partir de hidrocarburos líquidos, mediante combustión parcial y craqueo de los hidrocarburos en una planta de horno. Se introduce una emulsión de agua y un hidrocarburo líquido en la zona de combustión de un horno, con el fin de aprovechar el agua para optimizar la atomización del hidrocarburo. El proceso de la atomización "térmica" de los hidrocarburos líquidos, que ellos mismos solo pueden evaporarse parcialmente, se debe a la evaporación del agua a modo de explosión en el momento en que la emulsión pasa a la zona de combustión caliente. El proceso da como resultado mayores fluencias y tiempos de reacción más cortos del negro de carbón. No se describe el tipo de emulsión que podría utilizarse. No se proporcionan estructuras diferentes.

55

60

[0005] La US3494740 (fechado en 1970) también analiza la producción de negro de carbón mediante la introducción en la zona de reacción de un horno de negro de carbón de un aditivo que comprende un metal seleccionado del grupo que consta de níquel, vanadio, hierro, cobalto y mezclas de los mismos, en una cantidad en el rango de 1 a 80 partes en peso por millón de partes en peso de la materia prima de hidrocarburo a dicho horno. El metal puede proporcionarse en agua, aceite o emulsión, para lograr una dispersión uniforme en la

65

alimentación de hidrocarburos. Las propiedades del negro de carbón se mencionan en la tabla 1. No se describe el tipo de emulsión que podría usarse. No se proporcionan estructuras diferentes.

5 [0006] La US2015/064099 se refiere a métodos para la producción de negro de carbón usando materia prima precalentada con control del ensuciamiento. El agua se usa para el enfriamiento rápido.

[0007] La US2005/249657 describe un método de fabricación de un producto de negro de carbón.

10 [0008] La US2013/244023 se refiere a un método para fabricar nanoestructuras de carbono cristalino y/o una red de nanoestructuras de carbono cristalino mediante deposición de vapor químico.

[0009] Luna *et al. Langmuir* "Synthesis of length-controlled aerosol carbon nanotubes and their dispersion stability in aqueous solution" vol. 25(3) 2009, páginas 1739-1743 estudian un método de un solo paso que combina la pirólisis por pulverización y la deposición química de vapor para hacer crecer nanotubos de carbono híbridos: partículas compuestas bimetálicas.

RESUMEN DE LA INVENCION

20 [0010] Los inventores descubrieron que se pueden utilizar procesos de fabricación de negro de carbón reductores (pirólisis) u oxidantes (combustión) para producir redes de estructuras de carbono cristalino que tienen todo tipo de propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas ventajosamente mejoradas introduciendo el concepto de emulsificación monofásica usando microemulsiones termodinámicamente estables del tipo a/a o bicontinuas, con nanopartículas de catalizador metálico, para la producción de negro de carbón convencional (horno). Por lo tanto, la invención se refiere a un proceso para producir redes de estructuras de carbono cristalino en un reactor de negro de carbón en horno proporcionando una emulsión monofásica termodinámicamente estable que comprende un aceite de materia prima de negro de carbón, agua y al menos un tensioactivo, y también nanopartículas de catalizador metálico, y sometiendo la emulsión, preferiblemente la materia prima de negro de carbón emulsionada, a un proceso de fabricación de negro de carbón, carbonizando dicha materia prima de negro de carbón a temperaturas elevadas superiores a 600 °C, preferiblemente superiores a 700 °C, más preferiblemente superiores a 900 °C, incluso más preferiblemente superiores a 1000 °C, de la manera más preferible superiores a 1100 °C, preferiblemente hasta 3000 °C, más preferiblemente hasta 2500 °C, particularmente hasta 2000 °C.

35 [0011] A lo largo del texto y las reivindicaciones, una "emulsión monofásica" es una microemulsión de agua en aceite (a/a) o una microemulsión bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico.

[0012] En un aspecto relacionado, la invención se refiere al uso de dicha materia prima de negro de carbón emulsionado (es decir, una emulsión monofásica que comprende materia prima de negro de carbón) para carbonizar la emulsión en un proceso de fabricación de negro de carbón, preferiblemente un proceso de fabricación de negro de carbón en horno, por lo que se obtienen, de esta manera, estructuras de carbono cristalino. La emulsión se pulveriza y atomiza preferiblemente en el reactor a las temperaturas elevadas anteriores. De nuevo, se ha observado que la emulsión monofásica debería ser una microemulsión de a/a o bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico.

45 [0013] Desde el punto de vista del experto, el uso de agua debería ser al menos minimizarse y preferiblemente prohibirse en el sector de reacción en un proceso tradicional de fabricación de negro de carbón para obtener fluencias apropiadas y estructuras preferidas de negro de carbón esférico, donde el agua solo se utiliza para terminar la reacción del negro de carbón aguas abajo en el reactor. En el mejor de los casos, el agua a veces se usa como vehículo para pulverizar iones de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos sobre el material de negro de carbón, donde, en las fases finales del proceso de aglomeración, la porosidad del producto de negro de carbón podría ajustarse a las necesidades del mercado. Dependiendo de la fuente, la materia prima de negro de carbón puede incluso deshidratarse antes de su introducción en el proceso para aumentar la densidad del combustible y optimizar la atomización. Con esa reluctancia generalizada a usar agua y, mucho menos, durante la fabricación tradicional de negro de carbón, que no sea para propósitos de enfriamiento rápido en las fases finales, la idea de emulsionar la materia prima de negro de carbón antes de la atomización va más allá de la imaginación de los expertos. Sin embargo, los inventores descubrieron que la modificación de la fabricación convencional de negro de carbón mediante la atomización de una emulsión monofásica estable que comprende un aceite de materia prima de negro de carbón en el reactor tiene un impacto drástico en el sentido de que se obtiene un material de carbono cristalino nuevo que consta de una red de estructuras, típicamente nanofibras, en vez del negro de carbón amorfo normalmente obtenido a base de agregados de partículas esféricas. Las estructuras de redes de carbono cristalino son tan diferentes en morfología que constituyen propiedades que son diferentes e incluso superiores a los agregados de negro de carbón, algunos de los cuales se han explotado más adelante.

65 [0014] Sin pretender ceñirse a ninguna teoría, los inventores creen que la orientación y la estructuración de las moléculas del tensioactivo, la fase oleosa y la fase acuosa junto con las nanopartículas de catalizador metálico

dan lugar al proceso de formación de redes que es exclusivo del nuevo material y del proceso. Se ha descubierto que las nanopartículas de catalizador metálico son esenciales. Se cree que las microestructuras y las macroestructuras de las emulsiones (ya sea de agua en aceite o bicontinuas) actúan como un precursor/modelo para la red de estructuras de carbono final, de la cual las fracciones que contienen carbono (fase oleosa y tensoactivo) formarán las fibras y las uniones, mientras que la fracción de agua ayuda a orientar la fase oleosa/tensoactivo y la porosidad de la red. La presencia de un catalizador metálico promueve la carbonización de los componentes de carbono en una estructura de fibra en vez de la orientación esférica normalmente obtenida. Una mezcla de una fase oleosa y acuosa inmiscible no producirá estas estructuras, es decir, sin un catalizador metálico presente en una matriz termodinámicamente estable. Una vez que la emulsión se atomiza a altas temperaturas, el proceso de carbonización instantáneamente "congela" las fracciones de carbono en su estructura de emulsión en presencia de un catalizador metálico, mientras que el agua se evapora, por lo que deja una red de (nano)fibras. En ese proceso, los inventores descubrieron que es clave proporcionar la materia prima de carbono, es decir, el aceite, como la materia prima de negro de carbón, en forma de una emulsión monofásica, como se ha descrito anteriormente, para el proceso de atomización. Los inventores también descubrieron que una mera mezcla de agua y materia prima o, de otro modo, emulsiones termodinámicamente inestables son perjudiciales para el proceso y no producirán las redes de estructuras de carbono cristalino. A continuación, se proporciona más evidencia.

[0015] Los inventores también descubrieron que las emulsiones monofásicas sometidas a atomización y posterior carbonización deberían comprender nanopartículas metálicas que actúen como catalizadores en la formación de estas redes cristalinas. Una concentración creciente de nanopartículas de catalizador metálico mejora aun más las fluencias. Es esencial usar microemulsiones bicontinuas o de agua en aceite (a/a), donde las emulsiones comprenden nanopartículas de catalizador metálico, donde estas emulsiones comprenden una fase oleosa/tensoactivo continua, por lo que ya se forma una estructura de red. Las microemulsiones bicontinuas son las más preferidas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0016]

La figura 1A es un diagrama esquemático de un proceso de producción de negro de carbón en horno continuo conforme a la presente invención, que contiene, a lo largo del eje del reactor **3**, una zona de combustión **3a**, una zona de reacción **3b** y una zona de terminación **3c** produciendo una corriente de gas residual caliente **a1** en la zona de combustión al quemar un combustible **a** en un gas que contiene oxígeno **b** y pasando el gas residual **a1** desde la zona de combustión **3a** hasta la zona de reacción **3b**, pulverizando (atomizando) una emulsión monofásica **c** en la zona de reacción **3b** que contiene el gas residual caliente, carbonizando dicha emulsión a temperatura aumentada y enfriando rápidamente o deteniendo la reacción en la zona de terminación **3c** mediante la pulverización en agua **d**, con el fin de obtener redes de estructuras de carbono cristalino **e** según la invención;

La figura 1B es un diagrama esquemático de un proceso de producción semicontinua de negro de carbón, donde se atomiza una emulsión monofásica **c** a través de una boquilla **4** en la parte superior del reactor **3** hacia la zona de reactor **3b** a temperaturas elevadas carbonizando dicha emulsión a la temperatura elevada en la zona de reactor **3b** y recogiendo las redes de estructuras de carbono cristalino **e** en el fondo del reactor. Además, están presentes dos entradas de gas que entran en el reactor desde la parte superior, para añadir gas inerte **f**, preferiblemente nitrógeno para controlar y/o agotar los niveles de oxígeno, y para introducir un gas que contiene carbono **g** en el reactor, preferiblemente acetileno o etileno.

Las figuras 2A y 2B son imágenes SEM de redes de estructuras de negro de carbón y de carbono, respectivamente;

La figura 3 muestra una imagen SEM de redes de estructuras de carbono cristalino obtenidas en una microemulsión bicontinua con catalizador metálico de 100 mM de FeCl₃;

La figura 4 representa el módulo de elasticidad según la norma ISO 527 para redes de carbono (cuadrados) y fibras de vidrio (círculos), que muestra la resistencia mecánica para las redes cristalinas que es comparable a la de las fibras. Se descubrió que el negro de carbón no aportaba ninguna propiedad de refuerzo al compuesto; y

La figura 5 muestra la resistividad volumétrica para diferentes compuestos (poliamida PA6: cuadrados; PET: círculos) preparados con diferentes cargas de redes de estructuras de carbono cristalino preparadas usando la receta según el ejemplo 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0017] La invención se puede describir mejor como un proceso de fabricación de negro de carbón modificado, donde se entiende por "modificado" que se proporciona un aceite de materia prima de negro de carbón (CBFS) a la zona de reacción de un reactor de negro de carbón en horno como parte de una emulsión monofásica, donde es una microemulsión termodinámicamente estable, que comprende nanopartículas de catalizador metálico. La emulsión se proporciona preferiblemente a la zona de reacción mediante pulverización, por lo tanto, atomización de la emulsión en gotitas. Aunque el proceso se puede llevar a cabo de forma continua o semicontinua, el

proceso de fabricación del negro de carbón modificado se lleva a cabo ventajosamente como un proceso continuo. La emulsión monofásica es una microemulsión que comprende nanopartículas de catalizador metálico. La emulsión monofásica comprende aceite de CBFS, y se puede denominar "CBFS emulsionado" en el contexto de la invención.

[0018] En una forma de realización, la invención se refiere a un proceso para la producción de las redes de estructuras de carbono cristalino según la invención en un reactor de negro en horno **3**, que contiene una zona de reacción **3b** y una zona de terminación **3c** inyectando una emulsión monofásica **c**, donde es una microemulsión de agua en aceite o bicontinua que comprende aceite de materia prima de negro de carbón y nanopartículas de catalizador metálico, en la zona de reacción **3b**, que está a una temperatura superior a 600 °C, preferiblemente superior a 700 °C, más preferiblemente superior a 900 °C, incluso más preferiblemente superior a 1000 °C, más preferiblemente superior a 1100 °C, preferiblemente hasta 3000 °C, más preferiblemente hasta 2500 °C, de la manera más preferible hasta 2000 °C, para producir redes de estructuras de carbono cristalino **e**, transfiriendo estas redes **e** a la zona de terminación **3c** y enfriando rápidamente o deteniendo la formación de redes de estructuras de carbono cristalino en la zona de terminación mediante la pulverización en agua **d**. La emulsión monofásica se pulveriza preferiblemente en la zona de reacción. Se hace referencia para la figura 1A.

[0019] En una forma de realización preferida, la invención se refiere al proceso anterior para la producción de las redes de estructuras de carbono cristalino según la invención en un reactor de negro de carbón en horno, donde el reactor **3** contiene, a lo largo del eje del reactor **3**, una zona de combustión **3a**, una zona de reacción **3b** y una zona de terminación **3c** produciendo una corriente de gas residual caliente **a1** en la zona de combustión quemando un combustible **a** en un gas que contiene oxígeno **b** y pasando el gas residual **a1** desde la zona de combustión **3a** hasta la zona de reacción **3b**, pulverizando (atomizando) una emulsión monofásica **c** según la invención, donde la microemulsión comprende materia prima de negro de carbón y nanopartículas de catalizador metálico, en la zona de reacción **3b** que contiene el gas residual caliente, carbonizando dicha emulsión a temperaturas elevadas (a una temperatura superior a 600 °C, preferiblemente superior a 700 °C, más preferiblemente superior a 900 °C, aun más preferiblemente superior a 1000 °C, más preferiblemente superior a 1100 °C, preferiblemente hasta 3000 °C, más preferiblemente hasta 2500 °C, de la manera más preferible hasta 2000 °C), y enfriando rápidamente o deteniendo la reacción (es decir, la formación de redes de estructuras de carbono cristalino **e**) en la zona de terminación **3c** mediante la pulverización en agua **d**. La zona de reacción **3b** comprende al menos una entrada (preferiblemente una boquilla) para introducir la emulsión, preferiblemente mediante atomización. Se hace referencia a la figura 1A.

[0020] Los tiempos de permanencia para la emulsión en la zona de reacción del reactor de negro de carbón en horno pueden ser relativamente cortos, donde preferiblemente oscilan entre 1 y 1000 ms, más preferiblemente entre 10 y 100 ms.

[0021] De acuerdo con los procesos convencionales de fabricación del negro de carbón, la fase oleosa puede ser aromática y/o alifática, que comprende preferiblemente al menos 50 % en peso de C14 o superior, más preferiblemente al menos 70 % en peso de C14 o superior (en base al peso total del aceite). La lista de aceites típicos que pueden ser usados, entre otros, para obtener emulsiones estables son aceites de materia prima de negro de carbón (CBFS), aceite fenólico, aceites de antraceno, ácidos grasos (de cadena corta-media-larga), ésteres de ácidos grasos y parafinas. El aceite es preferiblemente un C14 o superior. En una forma de realización, el aceite tiene preferiblemente una alta aromaticidad. Dentro del campo, la aromaticidad se caracteriza preferiblemente en términos del índice de correlación de la Oficina de Minas (BMCI). El aceite tiene preferiblemente un BMCI > 50. En una forma de realización, el aceite tiene baja aromaticidad, preferiblemente con un BMCI < 15.

[0022] La CBFS es una fuente de aceite económicamente atractiva en el contexto de la invención, y es preferiblemente una mezcla de hidrocarburos pesados que comprende predominantemente C14 a C50, la suma de C14 - C50 asciende preferiblemente a al menos 50 % en peso, más preferiblemente a al menos 70 % en peso de la materia prima. Algunas de las materias primas más importantes usadas para producir negro de carbón incluyen aceite en suspensión clarificado (CSO) obtenido del craqueo catalítico fluidizado de gasóleos, residuos del craqueo de etileno obtenidos del craqueo de vapor de nafta y aceites de alquitrán de hulla. La presencia de parafinas (<C15) reduce sustancialmente su idoneidad y se prefiere una mayor aromaticidad. La concentración de compuestos aromáticos determina la velocidad a la que se forman los núcleos de carbono. La materia prima de negro de carbón tiene preferiblemente un BMCI alto para poder ofrecer una alta fluencia con una entrada de calor mínima, lo que reduce el coste de fabricación. En una forma de realización preferida y, de acuerdo con las especificaciones de CBFS, el aceite, incluidas las mezclas de aceite, tiene un valor BMCI superior a 120. Mientras que la persona experta no tiene dificultades para comprender cuáles son las CBFS adecuadas, simplemente como guía se observa que, desde una perspectiva de fluencia, un valor de BMCI para CBFS es preferiblemente superior a 120, incluso más preferiblemente superior a 132. La cantidad de asfalto en el aceite es preferiblemente inferior al 10 % en peso, preferiblemente inferior al 5,0 % en peso del peso de CBFS. La CBFS tiene preferiblemente un bajo contenido de azufre, ya que el azufre afecta negativamente a la calidad del producto, conduce a una menor fluencia y corroe el equipo.

[0023] Se prefiere que el contenido de azufre del aceite según la norma ASTM D1619 sea inferior al 8,0 % en peso, preferiblemente inferior al 4,0 % en peso, más preferiblemente inferior al 2,0 % en peso.

5 [0024] La emulsión que contiene CBFS es una "emulsión monofásica" que se entiende que significa que la fase oleosa y la fase acuosa aparecen ópticamente como una mezcla miscible que no muestra ninguna separación física de aceite, agua o tensioactivo, a simple vista. La emulsión monofásica según la invención es una microemulsión de agua en aceite o bicontinua. El proceso mediante el cual una emulsión se rompe completamente (coalescencia), es decir, el sistema se separa en fases acuosas y oleosas a granel, generalmente se considera que está controlado por cuatro mecanismos diferentes de pérdida de gotas, es decir, floculación browniana, formación de crema, floculación por sedimentación y desproporción.

10 [0025] Una "emulsión monofásica estable" en el contexto de la invención se entiende que significa que la emulsión no muestra ninguna separación física visible a simple vista, preferiblemente reflejada en términos de que la emulsión no muestra ningún cambio en el pH de más de 1,0 unidad de pH y/o la emulsión no muestra ningún cambio en la viscosidad en más del 20 %, durante un periodo de tiempo que excede el tiempo de producción de la red de estructuras de carbono. El término "estable" significa termodinámicamente estable. En la práctica, la emulsión monofásica se considera estable si no se produce ninguna separación óptica, es decir, se conserva una fase monofásica, durante un periodo de al menos 1 minuto después de la preparación de la emulsión. Por lo tanto, se prefiere que la emulsión mantenga su pH dentro de 1,0 unidad de pH y/o su viscosidad con menos del 20 % de variación durante un periodo de tiempo de al menos 1 minuto, preferiblemente al menos 5 minutos después de la preparación. Si bien para fines de manejo se prefiere una estabilidad extendida, se observa que el proceso de fabricación aun puede beneficiarse del uso de emulsiones estables durante periodos de tiempo relativamente cortos de 1 minuto, preferiblemente 5 minutos: añadiendo energía (mezclar), la estabilidad de la emulsión se puede extender y la estabilidad a corto plazo se puede extender usando mezclas en línea. Mientras que las macroemulsiones no son termodinámicamente estables y siempre volverán a sus fases oleosas y acuosas, inmiscibles y originales, la tasa de descomposición puede ser lo suficientemente lenta como para hacerla cinéticamente estable durante todo el proceso de fabricación.

20 [0026] Siempre que se obtenga una emulsión monofásica estable, las cantidades de agua y aceite no se consideran limitantes, pero se observa que las cantidades reducidas de agua (y cantidades aumentadas de aceite) mejoran las fluencias. El contenido de agua está normalmente entre el 5 y el 50 % en peso de la emulsión, preferiblemente entre el 10-40 % en peso, incluso más preferiblemente hasta el 30 % en peso, más preferiblemente entre el 10-20 % en peso de la emulsión. Si bien se pueden considerar mayores cantidades de agua, será a costa de la fluencia. Sin pretender vincularse a ninguna teoría, los inventores creen que la fase acuosa se atribuye a la forma y morfología de las redes obtenidas de esta manera.

30 [0027] La elección del/de los tensioactivo(s) no se considera un factor limitante, siempre que la combinación del aceite, el agua y el/Los tensioactivo(s) de como resultado una microemulsión estable, como se define aquí anteriormente. Como orientación adicional para el experto en la materia, se observa que el tensioactivo se puede seleccionar en base a la hidrofobicidad o hidrofilia del sistema, es decir, el equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB). El HLB de un tensioactivo es una medida del grado en que es hidrofílico o lipofílico, determinado por los valores de cálculo para las diferentes regiones de la molécula, según el método de Griffin o Davies. El valor de HLB apropiado depende del tipo de aceite y la cantidad de aceite y agua en la emulsión, y puede ser determinado fácilmente por el experto en base a los requisitos de retención de una emulsión monofásica termodinámicamente estable, como se ha definido anteriormente. Se observa que una emulsión que comprende más del 50 % en peso de aceite, que tiene preferiblemente menos del 30 % en peso de fase acuosa, se estabilizaría mejor con un tensioactivo que tiene un valor de HLB superior a 7, preferiblemente superior a 8, más preferiblemente superior a 9, de la manera más preferible superior a 10. Por otro lado, una emulsión con un máximo del 50 % en peso de aceite se estabilizaría mejor con un tensioactivo que tiene un valor de HLB inferior a 12, preferiblemente inferior a 11, más preferiblemente inferior a 10, de la manera más preferible inferior a 9, particularmente inferior a 8. El tensioactivo se selecciona preferiblemente para que sea compatible con la fase oleosa. En el caso de que el aceite sea una emulsión que contiene CBFS con una CBFS, se prefiere un tensioactivo con alta aromaticidad, mientras que un aceite con un BMCI bajo, como el caracterizado por un BMCI < 15, se estabilizaría mejor usando tensioactivos alifáticos. El/Los tensioactivo(s) puede(n) ser catiónico(s), aniónico(s) o no iónico(s), o una mezcla de los mismos. Se prefiere(n) uno o más tensioactivos no iónicos para aumentar las fluencias, ya que no se quedarán iones residuales en el producto final. Para obtener una corriente de gas de cola limpia, la estructura del tensioactivo es preferiblemente baja en azufre y nitrógeno, preferiblemente está libre de azufre y nitrógeno. Los ejemplos no limitativos de tensioactivos no iónicos típicos que se pueden usar para obtener emulsiones estables son las series disponibles comercialmente de tween, span, Hypermer, Pluronic, Emulan, Neodol, Triton X y Tergitol.

50 [0028] En el contexto de la invención, una microemulsión es una dispersión hecha de agua, CBFS y tensioactivo(s) que es/son un único líquido ópticamente isotrópico y termodinámicamente estable con un diámetro de dominio disperso que varía aproximadamente de 1 a 500 nm, preferiblemente de 1 a 100 nm, normalmente de 10 a 50 nm. En una microemulsión, los dominios de la fase dispersa son globulares (es decir, gotas) o están interconectados (para proporcionar una microemulsión bicontinua). En una forma de realización

preferida, las colas de tensioactivo forman una red continua en la fase oleosa de una emulsión de agua en aceite (a/a) o emulsión bicontinua. Los dominios de agua deberían contener un catalizador metálico, preferiblemente con un tamaño de partícula promedio entre 1 nm y 100 nm.

5

[0029] La emulsión monofásica, es decir, una microemulsión de a/a o bicontinua, preferiblemente una microemulsión bicontinua, comprende, además, nanopartículas de catalizador metálico que tienen preferiblemente un tamaño de partícula promedio entre 1 y 100 nm. El experto encontrará una orientación amplia en el campo de los nanotubos de carbono (CNTs) para producir y usar este tipo de nanopartículas. Se ha descubierto que estas nanopartículas metálicas mejoran la formación de redes en términos de tasas, fluencias y reproducibilidad. Los métodos para fabricar nanopartículas metálicas adecuadas se encuentran en Vinciguerra *et al.* "Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes" *Nanotechnology* (2003) 14, 655; Perez-Cabero *et al.* "Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach" *J. Catal.* (2004) 224,197-205; Gavillet *et al.* "Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes" *Carbon.* (2002) 40, 1649-1663 y Amelincx *et al.* "A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes" *Science* (1994) 265, 635-639.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

[0030] Las nanopartículas de catalizador metálico se usan en una microemulsión que comprende CBFS bicontinua o de a/a. En una forma de realización, la más preferida es una microemulsión bicontinua. Ventajosamente, la uniformidad de las partículas metálicas se controla en dicha microemulsión (bicontinua) mezclando una primera microemulsión (bicontinua) en la que la fase acuosa contiene una sal compleja metálica capaz de ser reducida a las partículas metálicas finales, y una segunda microemulsión (bicontinua) en la que la fase acuosa contiene un reductor capaz de reducir dicha sal de complejo metálico; al mezclar, el complejo metálico se reduce, por lo que se forman partículas metálicas. El entorno de emulsión controlado (bicontinuo) estabiliza las partículas contra la sinterización o la maduración de Ostwald. El tamaño, las concentraciones y la durabilidad de las partículas del catalizador se controlan fácilmente. Se considera experimentación rutinaria ajustar el tamaño medio de las partículas metálicas dentro del rango anterior, por ejemplo, modificando la proporción molar del precursor metálico frente al agente reductor. Un aumento en la cantidad relativa del agente reductor produce partículas más pequeñas. Las partículas metálicas obtenidas de esta manera son monodispersas, las desviaciones del tamaño de partícula promedio están preferiblemente dentro del 10 %, más preferiblemente dentro del 5 %. Además, la presente tecnología no proporciona ninguna restricción sobre el precursor de metal real, siempre que pueda reducirse. Los ejemplos no limitativos de especies de catalizadores eficaces son los metales nobles (Pt, Pd, Au, Ag), elementos de familia del hierro (Fe, Co y Ni), Ru y Cu. Los complejos metálicos adecuados son, pero de forma no limitativa, (i) precursores de platino, tales como H_2PtCl_6 ; $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$; K_2PtCl_4 ; $K_2PtCl_4 \cdot xH_2O$; $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$; $Pt(C_5H_7O_2)_2$, (ii) precursores de rutenio, tales como $Ru(NO)(NO_3)_3$; $Ru(dip)_3Cl_2$ [dip = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina]; $RuCl_3$, o (iii) precursores de paladio, como $Pd(NO_3)_2$, o (iv) precursores de níquel, tales como $NiCl_2$ o $NiCl_2 \cdot xH_2O$; $Ni(NO_3)_2$; $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$; $Ni(CH_3COO)_2$; $Ni(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$; $Ni(AOT)_2$ [AOT = bis(2-etilhexil)sulfosuccinato]. Los agentes reductores adecuados no limitativos son hidrógeno gaseoso, borohidruro de sodio, bisulfato de sodio, hidrazina o hidrato de hidrazina, etilenglicol, metanol y etanol. También son adecuados el ácido cítrico y la dodecilamina. El tipo de precursor metálico no es una parte esencial de la invención. El metal de las partículas de la microemulsión (bicontinua) se selecciona preferiblemente del grupo que consta de Pt, Pd, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru y Cu, y mezclas de los mismos, para controlar la morfología de las redes de estructuras de carbono finalmente formadas. Las nanopartículas metálicas terminan incrustadas dentro de estas estructuras donde las partículas metálicas se unen físicamente a las estructuras. Si bien no existe una concentración mínima de partículas metálicas en las que se forman estas redes, de hecho, las redes se forman usando el proceso de fabricación de negro de carbón modificado según la invención, se descubrió que las fluencias aumentan con las concentraciones de partículas metálicas. En una forma de realización preferida, la concentración de metal activo es de al menos 1 mM, preferiblemente de al menos 5 mM, preferiblemente de al menos 10 mM, más preferiblemente de al menos 15 mM, más preferiblemente de al menos 20 mM, particularmente de al menos 25 mM, de la manera más preferible de hasta 3500 mM, preferiblemente de hasta 3000 mM. En una forma de realización, las nanopartículas metálicas comprenden hasta 250 mM. Estas son las concentraciones del catalizador en relación con la cantidad de la fase acuosa de la microemulsión (bicontinua).

55

60

[0031] La atomización de la emulsión monofásica que comprende CBFS se realiza preferiblemente mediante pulverización, usando un sistema de boquillas **4**, que permite que las gotas de la emulsión entren en contacto con el gas residual **a1** en la zona de reacción **3b**, lo que da como resultado una carbonización tradicional, la formación de redes y una posterior aglomeración para producir redes de estructuras de carbono cristalino **e** según la invención. El paso de inyección implica preferiblemente temperaturas elevadas superiores a 600 °C, preferiblemente entre 700 y 3000 °C, más preferiblemente entre 900 y 2500 °C, más preferiblemente entre 1100 y 2000 °C.

65

[0032] En un aspecto diferente, pero relacionado, de la invención, la invención se refiere a un proceso para la producción semicontinua de las redes de estructuras de carbono cristalino según la invención en un reactor de negro de carbón en horno **3**, donde una emulsión monofásica **c** que comprende aceite de materia prima de negro de carbón y nanopartículas de catalizador metálico según la invención se inyecta desde la parte superior del reactor **3**, preferiblemente mediante pulverización usando una entrada de aerosol **4**, para obtener un aerosol, y

donde dichas redes e se forman a una temperatura de al menos 600 °C, preferiblemente de 700 - 1200 °C y se depositan en el fondo del horno del reactor. La temperatura elevada y las condiciones de reacción pueden lograrse mediante pirólisis (por ejemplo, fuente de calor fuera del reactor, usando N₂, sin oxígeno) o mediante combustión (fuente de calor dentro del reactor, usando aire u oxígeno). En otra forma de realización, el proceso semicontinuo funciona convenientemente con un gas de alimentación de carbono por encima de su temperatura de craqueo, como metano, etano, propano, butano, etileno, acetileno y propileno, monóxido de carbono, hidrocarburos oxigenados, como metanol; hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, benceno y naftaleno y mezclas de los anteriores, por ejemplo, monóxido de carbono y metano. Se hace referencia a la figura 1B. Los tiempos de permanencia típicos se prolongan en comparación con el proceso de negro en horno preferido, con tiempos de permanencia de la emulsión en el reactor típicamente del orden de 1 horas a 7 días, más preferiblemente de 8 horas a 3 días. La emulsión monofásica es como se ha definido anteriormente, es decir, una microemulsión de agua en aceite (a/a) o una microemulsión bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico.

[0033] Relacionado con esto, la invención también se refiere a un proceso para la producción continua de las redes de estructuras de carbono cristalino en un reactor de negro de carbón en horno 3, donde una emulsión monofásica c que comprende aceite de materia prima de negro de carbón y nanopartículas de catalizador metálico según la invención se inyecta desde la parte superior del reactor 3, donde dicho reactor es preferiblemente un reactor negro térmico, preferiblemente mediante pulverización usando una entrada de aerosol 4, para obtener un aerosol, y donde dichas redes e se forman a una temperatura aumentada de al menos 600 °C, preferiblemente de 700 - 1200 °C y se depositan en el fondo del reactor, y donde la temperatura aumentada se obtiene mediante combustión (fuente de calor dentro del reactor, usando aire u oxígeno), pero donde la emulsión se inyecta únicamente en condiciones de pirólisis. En otra forma de realización, el proceso continuo de "pirólisis" que abarca un paso de combustión inicial se opera convenientemente con un gas de alimentación de carbono por encima de su temperatura de craqueo, como metano, etano, propano, butano, etileno, acetileno y propileno, monóxido de carbono, hidrocarburos oxigenados, como metanol; hidrocarburos aromáticos, como tolueno, benceno y naftaleno y mezclas de los anteriores, por ejemplo, monóxido de carbono y metano. Se hace referencia a la figura 1B. El periodo de permanencia para la emulsión en el reactor está preferiblemente en el rango de 1 a 600 segundos, más preferiblemente de 5 a 60 segundos. La emulsión monofásica es como se ha definido anteriormente, es decir, una microemulsión de agua en aceite (a/a) o una microemulsión bicontinua que comprende nanopartículas de catalizador metálico.

[0034] Según los procesos semicontinuos o continuos anteriores de la invención, se pueden producir redes de estructuras de carbono cristalino (es decir, redes de estructuras de carbono cristalino). Se entiende que el término "estructuras de carbono" comprende alótropos de carbono a base de sp² cristalinos, es decir, sustancias en las que un átomo de carbono está unido a tres átomos de carbono vecinos en un patrón hexagonal, incluidos el grafeno, el fullereno, las nanofibras de carbono y los nanotubos de carbono. El método de la invención permite el crecimiento de redes de estructuras de carbono cristalino formadas a partir de estructuras de carbono que están interconectadas químicamente a través de una multitud de uniones, incluidas las uniones Y y H. En el contexto de la invención, se entiende preferiblemente que una "red" comprende al menos 3, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 10, más preferiblemente al menos 100, más preferiblemente al menos 500 nodos químicamente conectados.

[0035] Las redes tienen al menos preferiblemente una, preferiblemente al menos dos, más preferiblemente al menos tres, de la manera más preferible todas las siguientes propiedades:

- (i) número de adsorción de yodo (IAN) de al menos 250 mg/g, más preferiblemente de al menos 300 mg/g, preferiblemente de 300 - 1000 mg/g, según la norma ASTM D1510;
 - (ii) área superficial de nitrógeno (N₂SA) de al menos 250 m²/g, más preferiblemente de al menos 300 m²/g, preferiblemente de 300 - 1000 m²/g, según la norma ASTM D6556;
 - (iii) área superficial de grosor estadístico (STSA) de al menos 120 m²/g, más preferiblemente de al menos 150 m²/g, preferiblemente de 150 - 1000 m²/g, según la norma ASTM D6556;
 - (iv) número de absorción de aceite (OAN) de al menos 150 cc/100g, preferiblemente de 150 - 500 cc/100 g según la norma ASTM D2414,
- donde:

IAN = número de adsorción de yodo: el número de gramos de yodo adsorbidos por kilogramo de negro de carbón bajo condiciones específicas, tal y como se define en la norma ASTM D1510;

N₂SA = área superficial de nitrógeno: el área superficial total del negro de carbón que se calcula a partir de los datos de adsorción de nitrógeno usando la teoría de BET según la norma ASTM D6556;

STSA = área superficial de grosor estadístico: el área superficial externa del negro de carbón que se calcula a partir de los datos de adsorción de nitrógeno usando la teoría de Boer y un modelo de negro de carbón, según la norma ASTM D6556; y

OAN = número de absorción de aceite: el número de centímetros cúbicos de ftalato de dibutilo (DBP) o aceite de parafina absorbidos por 100 g de negro de carbón bajo condiciones específicas. El valor de

OAN es proporcional al grado de agregación del nivel de estructura del negro de carbón, determinado según la norma ASTM D2414.

5 [0036] Para cada uno de IAN, N2SA (o NSA) STSA y OAN (todos los parámetros típicos para caracterizar los materiales de negro de carbón) las redes muestran propiedades superiores en comparación con el negro de carbón tradicional. Las redes de la invención se caracterizan preferiblemente por al menos uno, preferiblemente al menos dos, más preferiblemente todos de (i), (ii) y (iii), ya que estas son formas típicas de caracterizar las propiedades del área superficial de los materiales. En una forma de realización, las redes muestran al menos una de (i), (ii) y (iii), y además cumplen con (iv).

[0037] Estas estructuras que forman la red pueden describirse como nanofibras, que son sólidas (es decir, no huecas), preferiblemente con un diámetro o grosor promedio de 1 - 400 nm, más preferiblemente entre 5 y 350 nm, más preferiblemente de hasta 100 nm, en una forma de realización de 50 - 100 nm, en comparación con el tamaño medio de partícula de 8 - 500 nm para partículas esféricas de negro de carbón. En una forma de realización, la longitud de fibra promedio (es decir, la distancia media entre dos uniones) está preferiblemente en el rango de 100 - 10.000 nm, más preferiblemente de 200 - 5000 nm, más preferiblemente de 500 - 5000 nm, como, por ejemplo, se puede determinar usando SEM. Alternativamente, las nanofibras o estructuras pueden describirse preferiblemente en términos de una proporción de aspecto promedio de longitud de fibra a grosor de al menos 2, preferiblemente de al menos 3, más preferiblemente de al menos 4, más preferiblemente de al menos 5; en marcado contraste con los agregados amorfos (asociados físicamente) formados a partir de partículas esféricas obtenidas a través de la fabricación convencional de negro de carbón. Los agregados de redes de estructuras de carbono según la invención son típicamente del orden de 0,1 - 100 micras, preferiblemente de 1 - 50 micras, lo que se observa con análisis de difracción láser y dispersión de luz dinámica.

EJEMPLOS

Ejemplo 1A. Preparación de red de estructuras de carbono cristalino.

30 [0038] Se prepararon 100 galones de materia prima compuesta por:

- a) Aceite en suspensión de negro de carbón (aceite CBO o CBFS)
- b) Fase acuosa que contiene 3500 mM de sal precursora de metal (FeCl₃)
- c) Fase acuosa que contiene agente reductor (3650 mM de ácido cítrico)
- d) Tensioactivo (TritonX; HLB 13,4).

[0039] La composición exacta de las microemulsiones (a+b+d) y (a+c+d) se detalla a continuación:

Emulsión	CBO	Agua/FeCl ₃	Agua/CA	TritonX
a+b+d	70 %	10 %	0 %	20 %
a+c+d	70 %	0 %	10 %	20 %

40 [0040] Se añadieron ambas microemulsiones (a+b+d) y (a+c+d) y mediante agitación se obtuvo una microemulsión monofásica, y dicha microemulsión fue estable durante más de una hora, lo cual fue más largo que la duración total del experimento.

[0041] Las redes obtenidas de esta manera tenían las siguientes características:

- IAN = 382,5 mg/g, según la norma ASTM D1510
- N2SA = 350 m²/g (norma ASTM D6556)
- STSA = 160,6 m²/g (norma ASTM D6556)
- OAN = 170 cc/100g (norma ASTM D2414).

Ejemplo 2. Negro de carbón frente a red

55 [0042] Las redes de carbono según el ejemplo 1 se compararon con el negro de carbón convencional (a). El negro de carbón de grado estándar normalmente tiene un área superficial de nitrógeno (NSA o N2SA) que varía hasta 150 m²/g (negro de carbón de caucho de grado N-100).

[0043] La morfología de las redes de carbono se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se descubrió que los componentes básicos de la red de carbono eran (nano)fibras de carbono sólidas unidas químicamente de manera covalente con diámetros de fibra medios inferiores a 100 nm. Por otro lado, los componentes básicos de negro de carbón eran nódulos en los que las capas de grafito se organizan en una forma esférica (8-300 nm de diámetro). Las imágenes SEM de los componentes básicos de las redes de carbono y negro de carbón se muestran en la figura 2A y 2B, respectivamente. Se descubrió que las redes de carbono

estaban organizadas en un tamaño de agregado de 1-100 μm , mientras que los agregados de negros de carbón oscilaban típicamente entre 85 y 500 nm.

5 Ejemplo 3: Efecto de nanopartículas metálicas

10 [0044] La concentración de catalizador metálico influyó en las fluencias finales de las reacciones: Se prepararon tres microemulsiones bicontinuas de 20 g a partir de palmitato de isopropilo (35 % en peso), butanol (11,25 % en peso), Tween 80 (33,75 % en peso), agua (20 % en peso). Mientras que el primer lote se preparó sin nanopartículas metálicas, dos lotes incluían nanopartículas metálicas de FeCl_3 de 50 y 200 mM (basadas en ácido cítrico y FeCl_3 con una proporción de 10:1). Cada una de las emulsiones fue estable durante toda la duración de los experimentos. El experimento sin nanopartículas metálicas se realizó al menos 10 veces.

15 [0045] En cada caso, las emulsiones se introdujeron en el medio de un tubo de cuarzo de un reactor térmico de tubo horizontal. El reactor se calentó hasta 750 °C (3 K/min) bajo 130 sccm de flujo de nitrógeno y se mantuvo durante 90 min a la misma temperatura. En los primeros 60 minutos, el flujo de gas nitrógeno se redujo a 100 sccm y se añadió gas etileno a un flujo de 100 sccm. Durante los últimos 30 minutos a 750 °C, se purgó el etileno del nitrógeno a 130 sccm durante los últimos 30 minutos y luego se enfrió el reactor.

20 [0046] Solo con nanopartículas metálicas se obtuvieron redes de estructuras de carbono. En ninguno de los diez experimentos sin nanopartículas metálicas se encontraron redes. La prueba realizada en presencia de 200 mM de FeCl_3 mostró un aumento en la fluencia de las redes de estructuras de carbono, en comparación con los resultados proporcionados con 50 mM de FeCl_3 .

25 [0047] Una imagen SEM de las redes obtenidas con una microemulsión bicontinua a base de palmitato de isopropilo (35% en peso), butanol (11,25 % en peso), Tween 80 (33,75 % en peso) y agua (20 % en peso), con 100 mM de nanopartículas de Fe se muestran en la figura 3.

30 Ejemplo 4: Gráfico del módulo E en PA6

35 [0048] El polvo de red de carbono, como se preparó según la receta del ejemplo 1, se combinó en diferentes cargas (10, 20, 30, 40 % en peso) en poliamida 6 (Akulon F223D), por medio de una extrusora de doble tornillo (L/D= 38, D=25 mm) y en comparación con la fibra de vidrio (Chopvantage 3540) compuesta en cargas de 10, 20, 30 % en peso en las mismas condiciones. El módulo E se midió según la norma ISO 527, secado como barras de tracción moldeadas. Los resultados se representan en la figura 4 e indican una fluencia de las redes de carbono, que es comparable a la de las fibras de vidrio. Se descubrió que el negro de carbón no proporciona un refuerzo significativo en el termoplástico, en cualquier concentración.

40 Ejemplo 5: Gráfico de la conductividad eléctrica en PA6 y PET

45 [0049] Se midió la resistividad volumétrica de diferentes compuestos preparados con red de carbono preparada usando la receta según el ejemplo 1, en diferentes cargas en poliamida 6 (Akulon F223D) y PET (Ramapet N1), por medio de una extrusora de doble tornillo (L/D= 38, D=25 mm). Los resultados se representan en la figura 5. Las curvas de percolación muestran un buen control de la dosificación en el rango de disipación estática y que se logran altas fluencias conductivas a altas cargas. Por el contrario, el umbral de filtración del negro de carbón para aplicaciones conductivas se encontró en dosis más bajas, es decir < 20 % en peso, y el control de la dosis en el en el rango de disipación estática fue insatisfactorio. Además, los compuestos de redes de carbono no se desprendieron hasta el 30 % en peso de la carga, mientras que los compuestos de negro de carbón también se desprendieron con un grado de llenado bajo.

50 Ejemplo 6: Resistencia mecánica

55 [0050] Se descubrió que las redes de nanofibras de carbono (IAN bajo, alta cristalinidad) obtenidas a través del proceso de fabricación de negro de carbón modificado según la invención son capaces de aumentar las propiedades mecánicas de las resinas poliméricas termoplásticas (y termoestables). La adición del 10 % en peso de redes de nanofibras de carbono a un copolímero de polipropileno dio como resultado un aumento en la resistencia a la tracción (a la rotura) del 15 % y un aumento del módulo de elasticidad del 16 % en comparación con la referencia de polímero puro. Se utilizó un Brabender®Plasticorder® para mezclar una cantidad suficiente de redes de nanofibras de carbono y polipropileno a 210 oC y 80 rpm. Las muestras se moldearon por compresión y se evaluaron con un probador de tracción Instron 3366 10 kN a 23 oC, 50 % de RH.

<u>10 % de CarbonX/PP</u>	Módulo (Esfuerzo de tracción de Young 0,05 % - 0,25 %)	Esfuerzo de tracción a la fluencia (pendiente cero)	Deformación por tracción a la fluencia (pendiente cero)	Esfuerzo de tracción a la rotura (caída de carga automática)	Deformación por tracción a la rotura (caída de carga automática)
---------------------------	--	---	---	--	--

	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
Promedio	1459,99	20,05	7,68	19,76	9,80
Desv. típ.	149,72	1,13	0,20	1,14	0,91
	10,3 %	5,6 %	2,6 %	5,8 %	9,3 %

Referencia de PP	Módulo (Esfuerzo de tracción de Young 0,05 % - 0,25 %)	Esfuerzo de tracción a la fluencia (pendiente cero)	Deformación por tracción a la fluencia (pendiente cero)	Esfuerzo de tracción a la rotura (caída de carga automática)	Deformación por tracción a la rotura (caída de carga automática)
	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
Promedio	1258,35	18,95	8,76	17,14	13,54
Desv. típ.	141,14	1,17	0,89	1,37	4,30
	11,2 %	6,2 %	10,2 %	8,0 %	31,7 %

Ejemplo 7: Producción mediante reactor de plasma

5 [0051] Las redes de nanofibras de carbono se produjeron mediante el uso de un plasma en vez de la combustión de un gas de carbono. El gas de plasma usado fue nitrógeno (N₂) a 60kW con un caudal de plasma inicial de 12 Nm³/h. El caudal de argón se estableció en 0,6 Nm³/h. El caudal de materia prima (emulsión) se estableció en 10 2,5 kg/h. Se realizaron mediciones de GC para controlar el H₂ y el progreso de la conversión de carbono. La temperatura de inyección se estableció en 1400 oC, el tiempo de permanencia aproximado fue de 4 segundos. El material recogido tiene una densidad de 0,13 g/cc y mostró presencia de redes de nanofibras de carbono observadas mediante SEM y TEM, véanse las figuras. Se determinó que el diámetro medio de la fibra fue de 70 15 nm, mientras que la longitud intermedia fue de 5 a 10 veces el diámetro de la fibra mantenido durante 90 min a la misma temperatura. En los primeros 60 minutos, el flujo de gas nitrógeno se redujo a 100 sccm y se añadió gas de etileno a un flujo de 100 sccm. Durante los últimos 30 minutos a 750 °C se purgó el etileno del nitrógeno a 130 sccm para los últimos 30 minutos y luego se enfrió el reactor.

20 [0052] Solo con nanopartículas metálicas se obtuvieron redes de estructuras de carbono. En ninguno de los diez experimentos sin nanopartículas metálicas se encontraron redes. La prueba hecha en presencia de 200 mM de FeCl₃ mostró un aumento en la fluencia de las redes de estructuras de carbono, en comparación con los resultados proporcionados con 50 mM de FeCl₃.

25 [0053] Una imagen SEM de las redes obtenidas con una microemulsión bicontinua a base de palmitato de isopropilo (35 % en peso), butanol (11,25 % en peso), Tween 80 (33,75 % en peso) y agua (20 % en peso), con nanopartículas de Fe de 100 mM, se muestra en la figura 3.

Ejemplo 4: Gráfico del módulo E en PA6

30 [0054] El polvo de red de carbono, como se preparó según la receta del ejemplo 1, se combinó en diferentes cargas (10, 20, 30, 40 % en peso) en poliamida 6 (Akulon F223D), por medio de una extrusora de doble tornillo (L/D= 38, D=25 mm) y en comparación con la fibra de vidrio (Chopvantage 3540) compuesta en cargas de 10, 20, 30 % en peso en las mismas condiciones. El módulo E se midió según la norma ISO 527, secado como barras de tracción moldeadas. Los resultados se representan en la figura 4 e indican una fluencia de las redes de carbono, que es comparable a la de las fibras de vidrio. Se descubrió que el negro de carbón no proporciona un 35 refuerzo significativo en el termoplástico, en cualquier concentración.

Ejemplo 5: Gráfico de la conductividad eléctrica PA6 y PET

40 [0055] Se midió la resistividad volumétrica de diferentes compuestos preparados con red de carbono preparada usando la receta según el ejemplo 1, en diferentes cargas en poliamida 6 (Akulon F223D) y PET (Ramapet N1), por medio de una extrusora de doble tornillo (L/D= 38, D=25 mm). Los resultados se representan en la figura 5. Las curvas de percolación muestran un buen control de la dosificación en el rango de disipación estática y que se lograron altas fluencias conductivas con cargas altas. Por el contrario, el umbral de percolación del negro de carbón para aplicaciones conductivas se encontró en dosis más bajas, es decir, < 20 % en peso, y el control de 45 la dosis en el rango de disipación estática fue insatisfactorio. Además, los compuestos de redes de carbono se desprendieron hasta el 3 0% en peso de la carga, mientras que los compuestos de negro de carbón también se desprendieron con un grado de llenado bajo.

Ejemplo 6: Resistencia mecánica

[0056] Se descubrió que las redes de nanofibras de carbono (IAN bajo, alta cristalinidad) obtenidas a través del proceso de fabricación de negro de carbón modificado según la invención son capaces de aumentar las propiedades mecánicas de las resinas poliméricas termoplásticas (y termoestables). La adición de un 10 % en peso de redes de nanofibras de carbono a un copolímero de polipropileno dio como resultado un aumento en la resistencia a la tracción (a la rotura) del 15 % y un aumento del módulo de elasticidad del 16 % en comparación con la referencia de polímero puro. Se utilizó un Brabender®Plasticorder® para mezclar una cantidad suficiente de redes de nanofibras de carbono y polipropileno a 210 oC y 80 rpm. Las muestras se moldearon mediante compresión y se evaluaron con un probador de tracción Instron 3366 de 10 kN a 23 oC, 50 % de HR.

10 % de CarbonX/PP	Módulo (Esfuerzo de tracción de Young 0,05 % - 0,25 %)	Esfuerzo de tracción a la fluencia (pendiente cero)	Deformación por tracción a la fluencia (pendiente cero)	Esfuerzo de tracción a la rotura (caída de carga automática)	Deformación por tracción a la rotura (caída de carga automática)
	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
Promedio	1459,99	20,05	7,68	19,76	9,80
Desv. típ.	149,72	1,13	0,20	1,14	0,91
	10,3 %	5,6 %	2,6 %	5,8 %	9,3 %

Referencia de PP	Módulo (Esfuerzo de tracción de Young 0,05 % - 0,25 %)	Esfuerzo de tracción a la fluencia (pendiente cero)	Deformación por tracción a la fluencia (pendiente cero)	Esfuerzo de tracción a la rotura (caída de carga automática)	Deformación por tracción a la rotura (caída de carga automática)
	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
Promedio	1258,35	18,95	8,76	17,14	13,54
Desv. típ.	141,14	1,17	0,89	1,37	4,30
	11,2 %	6,2 %	10,2 %	8,0 %	31,7 %

Ejemplo 7: Producción mediante reactor de plasma

[0057] Las redes de nanofibras de carbono se produjeron mediante el uso de un plasma en vez de la combustión de un gas de carbono. El gas de plasma usado fue nitrógeno (N2) a 60kW con un caudal de plasma inicial de 12 Nm3/h. El caudal de argón se estableció en 0,6 Nm3/h. El caudal de materia prima (emulsión) se estableció en 2,5 kg/h. Se realizaron mediciones de GC para controlar el H2 y el progreso de la conversión de carbono. La temperatura de inyección se estableció en 1400 oC, el tiempo de permanencia aproximado fue de 4 segundos. El material recogido tiene una densidad de 0,13 g/cc y mostró presencia de redes de nanofibras de carbono observadas mediante SEM y TEM, véanse las figuras. Se determinó que el diámetro medio de la fibra era de 70 nm, mientras que la longitud intermedia era de 5 a 10 veces el diámetro de la fibra.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la producción de redes de estructuras de carbono cristalino en un reactor de negro de carbón en
 10 horno **(3)**, que contiene una zona de reacción **(3b)** y una zona de terminación **(3c)**, inyectando una
 microemulsión de agua en aceite o bicontinua **(c)** que comprende aceite de materia prima de negro de carbón y
 nanopartículas de catalizador metálico, en la zona de reacción **(3b)** que está a una temperatura superior a
 600 °C, preferiblemente superior a 700 °C, más preferiblemente superior a 900 °C, incluso más preferiblemente
 20 superior a 1000 °C, más preferiblemente superior a 1100 °C, preferiblemente hasta 3000 °C, más
 preferiblemente hasta 2500 °C, de la manera más preferible hasta 2000 °C, para producir redes de estructuras
 de carbono cristalino **(e)**, transfiriendo estas redes **(e)** a la zona de terminación **(3c)** y enfriando rápidamente o
 deteniendo la formación de redes de estructuras de carbono cristalino en la zona de terminación mediante
 pulverización en agua **(d)**.
- 15 2. Proceso según la reivindicación 1, donde el reactor **(3)** contiene, a lo largo del eje del reactor **(3)**, una zona de
 combustión **(3a)**, una zona de reacción **(3b)** y una zona de terminación **(3c)** produciendo una corriente de gas
 residual caliente **(a1)** en la zona de combustión al quemar un combustible **(a)** en un gas que contiene oxígeno **(b)**
 y pasando el gas residual **(a1)** desde la zona de combustión **(3a)** hasta la zona de reacción **(3b)**, pulverizando
 20 una microemulsión de agua en aceite o bicontinua **c** que comprende aceite de materia prima de negro de carbón
 y nanopartículas de catalizador metálico, en la zona de reacción **(3b)** que contiene el gas residual caliente,
 carbonizando dicha emulsión a una temperatura superior a 600 °C, preferiblemente superior a 700 °C, más
 preferiblemente superior a 900 °C, incluso más preferiblemente superior a 1000 °C, más preferiblemente superior
 a 1100 °C, preferiblemente hasta 3000 °C, más preferiblemente hasta 2500 °C, de la manera más preferible
 hasta 2000 °C, y enfriando rápidamente o deteniendo la reacción en la zona de terminación **(3c)** mediante
 25 pulverización en agua **(d)**, para producir redes de estructuras de carbono cristalino **(e)**.
3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la fase oleosa en la emulsión es
 aromática y/o alifática, que comprende preferiblemente al menos 50 % en peso de C14 o superior, en base al
 peso total de la fase oleosa.
- 30 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha emulsión comprende al menos 1
 mM de nanopartículas de catalizador metálico, preferiblemente con un tamaño de partícula promedio entre 1 y
 100 nm.
- 35 5. Uso de una materia prima de negro de carbón emulsionado en un proceso de fabricación de negro de carbón,
 preferiblemente un proceso de fabricación de negro de carbón en horno, para producir redes de estructuras de
 carbono cristalino, donde dicha materia prima de negro de carbón emulsionado se proporciona en la forma de
 una microemulsión de agua en aceite o bicontinua **(c)**, que comprende nanopartículas de catalizador metálico.
- 40 6. Proceso para la producción semicontinua de las redes de estructuras de carbono cristalino en un reactor de
 negro de carbón en horno **(3)**, donde una microemulsión de agua en aceite o bicontinua **(c)**, que comprende
 aceite de materia prima de negro de carbón y nanopartículas de catalizador metálico, se inyecta desde la parte
 superior del reactor **(3)**, preferiblemente mediante pulverización usando una entrada de aerosol **(4)** para obtener
 un aerosol, y donde dichas redes **(e)** se forman a una temperatura elevada de al menos 600 °C, preferiblemente
 45 de 700 - 1200 °C y se depositan en el fondo del reactor, y donde la temperatura elevada se obtiene usando una
 pirólisis (por ejemplo, fuente de calor fuera del reactor, usando N₂, sin oxígeno) o mediante combustión (fuente
 de calor dentro del reactor, usando aire u oxígeno).
- 50 7. Proceso para la producción continua de las redes de estructuras de carbono cristalino en un reactor de negro
 de carbón en horno **(3)**, donde una microemulsión de agua en aceite o bicontinua **(c)**, que comprende aceite de
 materia prima de negro de carbón y nanopartículas de catalizador metálico, se inyecta desde la parte superior del
 reactor **(3)**, preferiblemente mediante pulverización usando una entrada de aerosol **(4)**, para obtener un aerosol,
 y donde dichas redes **(e)** se forman a una temperatura elevada de al menos 600 °C, preferiblemente de 700 -
 1200 °C y se deposita en el fondo del reactor, y donde la temperatura elevada se obtiene usando la combustión
 55 (fuente de calor dentro del reactor, usando aire u oxígeno), pero donde la emulsión se inyecta únicamente en
 condiciones de pirólisis.

Fig. 1A

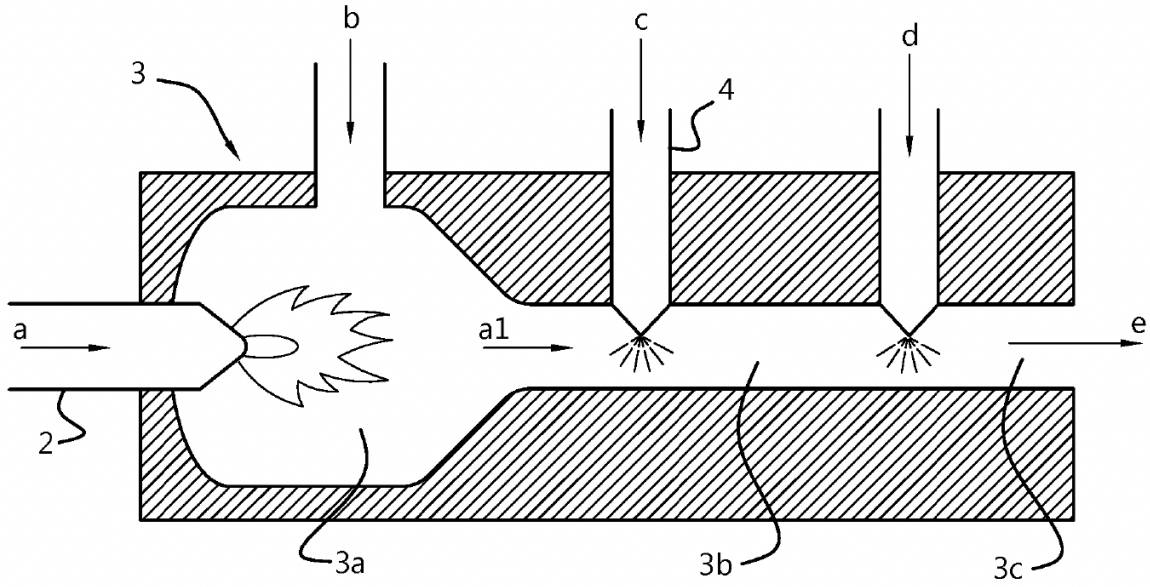


Fig. 1B

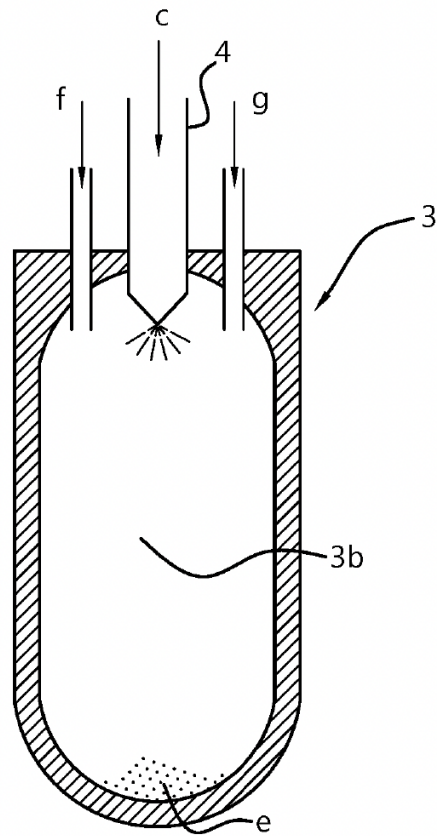


Fig. 2A

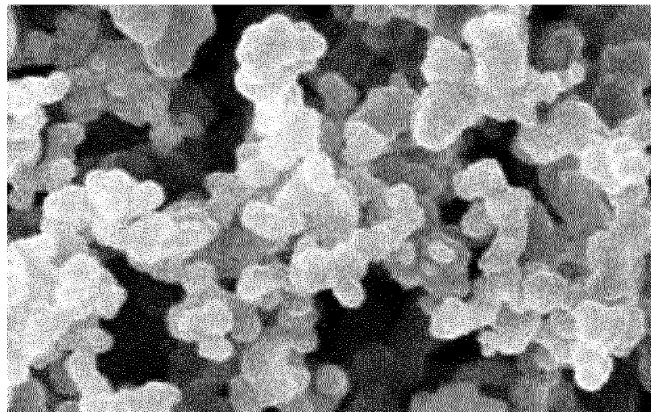


Fig. 2B

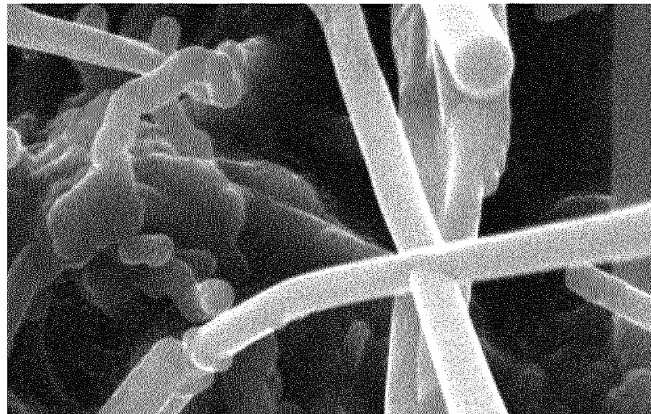


Fig. 3

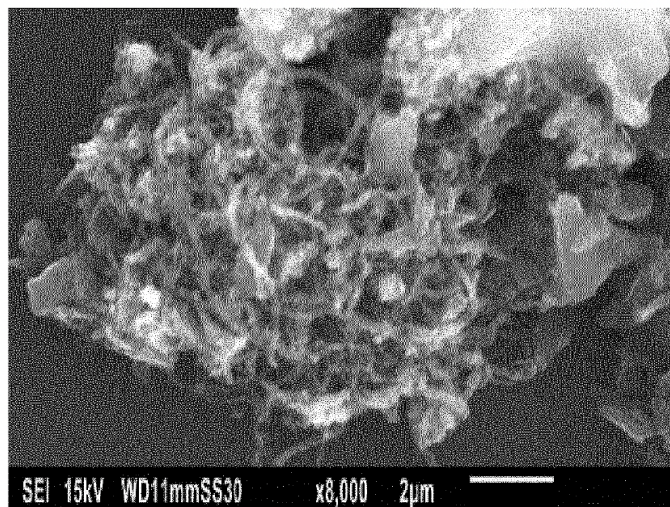


Fig. 4

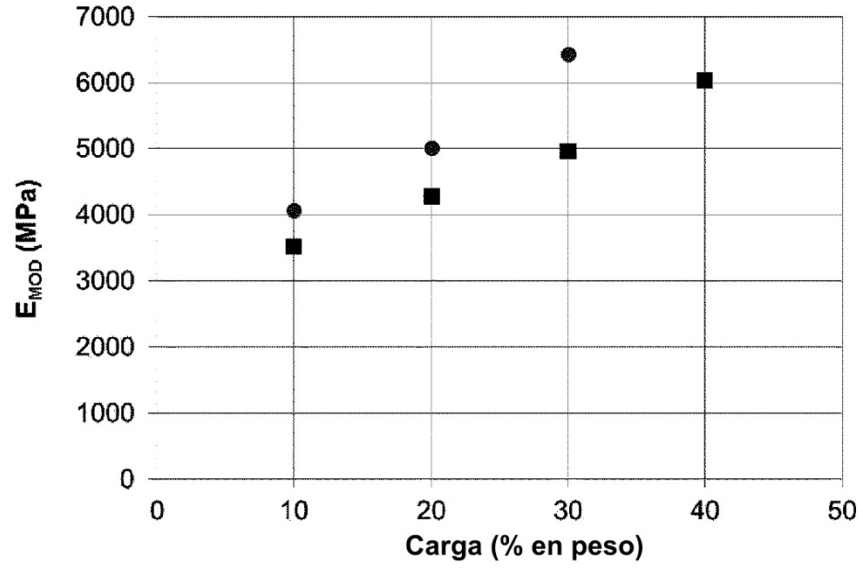


Fig. 5

