

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 375**

51 Int. Cl.:
H05K 7/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06784340 .9**
96 Fecha de presentación: **31.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1875790**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2008**

54 Título: **ARTÍCULO TÉRMICO CON ESTRUCTURA DE SÁNDWICH.**

30 Prioridad:
11.04.2005 US 103348

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.02.2012

73 Titular/es:
**GRAFTECH INTERNATIONAL HOLDINGS INC.
12900 SNOW ROAD
PARMA, OH 44130, US**

72 Inventor/es:
**FLAHERTY, David S., y
SHIVES, Gary D.,**

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 375 375 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

Artículo térmico con estructura de sándwich

CAMPO TÉCNICO

5 [0001] La presente invención se refiere a una estructura de capas que posee una capa central isotrópica y que puede ser utilizada como un difusor de calor (*thermal spreader*) o material de aletas (*finstock*) en la fabricación de disipadores de calor (*heat sinks*) y otros dispositivos para la disipación de calor. Por difusor de calor se entiende un material o artículo que tiene como función esparcir el calor desde una fuente de calor sobre un área mayor que una o varias de las superficies de la fuente de calor; por material de aletas se entiende un material o artículo que puede utilizarse como aletas –o para formar aletas– a fin de disipar el calor.

ANTECEDENTES

10 [0002] El desarrollo de dispositivos electrónicos cada vez más sofisticados (incluidos aquellos capaces de una mayor velocidad de procesamiento y frecuencias más altas, con un tamaño más reducido y requisitos de energía más complicados, y que ofrecen otros avances tecnológicos, como por ejemplo microprocesadores y circuitos integrados en componentes
15 electrónicos y eléctricos, componentes de alta capacidad y memoria de respuesta como discos duros, fuentes electromagnéticas como bombillas en proyectores digitales, y otros dispositivos, por ejemplo dispositivos ópticos de alta potencia) hace que se puedan generar temperaturas relativamente extremas. Sin embargo, los microprocesadores, los circuitos integrados y otros componentes electrónicos sofisticados normalmente funcionan de forma eficaz sólo dentro de un rango determinado de temperaturas umbral. El calor excesivo generado durante el funcionamiento de estos componentes no solo puede perjudicar su propio rendimiento, sino también deteriorar el rendimiento y la fiabilidad del sistema en su conjunto, llegando incluso a causar fallos o averías en el sistema. La gama cada vez más extensa de condiciones ambientales, incluidas las temperaturas extremas, en las que se prevé que los sistemas electrónicos funcionarán, agrava asimismo los efectos negativos del calor excesivo.

20 [0003] Debido a la necesidad cada vez mayor de conseguir una disipación del calor en los dispositivos microelectrónicos, la gestión térmica se ha convertido en un elemento cada vez más importante en el diseño de los productos electrónicos. La fiabilidad de funcionamiento y la esperanza de vida útil de los equipos electrónicos guardan una relación inversamente proporcional a la temperatura de los componentes de los equipos. Por ejemplo, una reducción en la temperatura de funcionamiento de un dispositivo, tal como un semiconductor típico de silicio, puede corresponderse con un incremento en la velocidad de procesamiento, la fiabilidad y la esperanza de vida útil de dicho dispositivo. Por lo tanto, para aumentar al máximo la vida útil y fiabilidad de un componente, resulta de vital importancia el control de la temperatura de funcionamiento del dispositivo dentro de los límites fijados por sus diseñadores.

25 [0004] Un grupo de materiales relativamente ligeros adecuado para su uso en la disipación de calor de las fuentes de calor, como por ejemplo los componentes electrónicos, son los materiales conocidos en general como grafitos, y en particular los grafitos basados en grafitos naturales y grafito flexible, tal y como se describirá más adelante. Estos materiales son anisotrópicos y permiten el diseño de dispositivos de disipación térmica para que puedan transferir preferentemente el calor en direcciones seleccionadas. Los materiales de grafito son mucho más ligeros que los metales como el cobre y el aluminio. Asimismo, los materiales de grafito, incluso cuando se utilizan en combinación con componentes metálicos, cuentan con un gran número de ventajas con respecto al cobre o al aluminio cuando se utilizan para disipar el calor por sí mismos.

30 [0005] Por ejemplo, Tzeng, en la patente estadounidense nº 6.482.520, divulga un sistema de gestión térmica basada en grafito que incluye un disipador de calor integrado por un artículo de grafito formado de tal manera que posee una superficie para la recogida de calor y al menos una superficie de disipación de calor. Krassowski y Chen llevan el concepto de Tzeng un paso más allá en la solicitud de patente internacional nº PCT/US02/38061, donde describen el uso de insertos de alta conducción fabricados, por ejemplo, con un metal como el cobre o el aluminio, en una base de grafito. De hecho, se ha sugerido el uso de láminas de partículas comprimidas de grafito exfoliado (es decir, grafito flexible) como difusores de calor, interfaces térmicas y partes componentes de disipadores de calor para disipar el calor generado por una fuente de calor (por ejemplo, véanse las patentes estadounidenses nº 6.245.400, 6.503.626 y 6.538.892).

35 [0006] Los grafitos se componen de planos de capas de estructuras o redes hexagonales de átomos de carbono. Estos planos de capas de átomos de carbono dispuestos hexagonalmente son sustancialmente planos, están orientados u ordenados de forma sustancialmente paralela y son equidistantes entre sí. Las láminas o capas de átomos de carbono sustancialmente equidistantes, paralelas y planas, que normalmente se denominan capas de grafeno o planos basales, están ligadas o unidas y grupos de las mismas se configuran en cristalitos. Los grafitos altamente ordenados consisten en cristalitos de tamaño considerable; los cristalitos están altamente alineados u orientados entre sí y poseen capas de carbono bien ordenadas. En otras palabras, los grafitos altamente ordenados poseen un alto grado de orientación preferida de cristalito. Cabe destacar que los grafitos poseen estructuras anisotrópicas y, por consiguiente, exhiben o poseen muchas

propiedades altamente direccionales, como por ejemplo una conductividad térmica y eléctrica y la difusión de fluidos.

[0007] En síntesis, se pueden caracterizar los grafitos como estructuras laminadas de carbono, es decir, estructuras que se componen de capas superpuestas o láminas de átomos de carbono unidas mediante fuerzas débiles de Van der Waals. A la hora de describir la estructura del grafito, normalmente se indican dos ejes o direcciones, a saber, el eje o dirección "c" y los ejes o direcciones "a". Simplificando, se puede considerar el eje o dirección "c" como la dirección perpendicular a las capas de carbono. Se pueden considerar los ejes o direcciones "a" como las direcciones paralelas a las capas de carbono o las direcciones perpendiculares a la dirección "c". Los grafitos apropiados para la fabricación de láminas de grafito flexible poseen un grado muy alto de orientación.

[0008] Como se ha indicado anteriormente, las fuerzas de unión que mantienen juntas las capas paralelas de átomos de carbono son únicamente fuerzas débiles de Van der Waals. Se pueden tratar los grafitos naturales de tal manera que sea posible ampliar de forma apreciable el espaciado entre las capas o láminas de carbono superpuestas para proporcionar una marcada expansión en la dirección perpendicular a las capas, es decir, en la dirección "c", formando así una estructura de grafito expandida o intumescida que retiene sustancialmente el carácter laminar de las capas de carbono.

[0009] Una escama de grafito que se ha expandido en gran medida y, más concretamente, que se ha expandido hasta alcanzar un grosor final o una dimensión de dirección "c" que es aproximadamente 80 veces o más la dimensión de dirección "c" original, puede formarse sin el uso de un aglutinante en láminas cohesivas o integradas de grafito expandido, por ejemplo tejidos, papeles, tiras, cintas, láminas, esteras o similares (denominadas comúnmente "grafito flexible"). Se estima que es posible, a partir de partículas de grafito que han sido expandidas hasta alcanzar un grosor final o dimensión de dirección "c" de aproximadamente 80 veces o más la dimensión de dirección "c" original, formar láminas flexibles integradas por compresión, sin necesidad de utilizar ningún material aglutinante, gracias al acoplamiento o cohesión mecánicos que se consiguen entre las partículas de grafito expandidas voluminosamente.

[0010] Como se ha indicado anteriormente, se ha llegado a la conclusión de que, además de flexibilidad, el material de láminas también posee un alto grado de anisotropía con respecto a la conductividad térmica y eléctrica y la difusión de fluidos, comparable al material de partida de grafito natural, debido a la orientación de las partículas de grafito y capas de grafito expandidas, sustancialmente paralelas a las caras opuestas de la lámina y que son el resultado de una compresión muy elevada, por ejemplo, causada por un prensado de rodillos. El material de lámina que se produce de esta manera posee una flexibilidad excelente, una buena resistencia y un grado de orientación muy elevado.

[0011] En síntesis, el proceso de producir material de lámina de grafito anisotrópico sin aglutinante y flexible (por ejemplo, tejidos, papel, tiras, cintas, láminas, esteras o similares) comprende la compresión o compactación, bajo una carga predeterminada y en ausencia de un aglutinante, de las partículas de grafito expandidas que poseen una dimensión de dirección "c" equivalente a aproximadamente 80 veces o más la de las partículas originales, con el fin de formar una lámina de grafito sustancialmente integrada, flexible y plana. Las partículas de grafito expandidas que generalmente son de apariencia vermiforme o en forma de gusanos, una vez comprimidas, mantienen las propiedades de compresión y la alineación con las superficies principales opuestas de la lámina. Es posible variar la densidad y el grosor del material de lámina controlando el grado de compresión. La densidad del material de lámina puede encontrarse dentro del rango comprendido entre aproximadamente $0,04 \text{ g/cm}^3$ y aproximadamente $2,0 \text{ g/cm}^3$. El material de lámina de grafito flexible exhibe un grado apreciable de anisotropía debido a la alineación de partículas de grafito de manera paralela a las principales superficies paralelas y opuestas de la lámina, y el grado de anisotropía aumenta cuando se prensa a rodillo el material de lámina para incrementar la orientación. En el material de lámina anisotrópico prensado a rodillo, el grosor, es decir, la dirección perpendicular a las superficies de láminas paralelas y opuestas, comprende la dirección "c", mientras que las direcciones a lo largo de la longitud y el ancho, es decir, a lo largo o paralelas a las superficies principales opuestas, comprenden las direcciones "a". Las propiedades térmicas, eléctricas y de difusión de fluidos de la lámina son muy diferentes, por varios órdenes de magnitud, para las direcciones "c" y "a".

[0012] No obstante, la naturaleza flexible de los materiales de grafito dificulta la formación de estructuras o formas complejas, a menos que se impregnen los materiales en primer lugar con una resina o material similar. Estas formas complejas son deseables cuando los materiales se van a utilizar, por ejemplo, como formas o configuraciones de aletas complejas para incrementar al máximo la transferencia y disipación de calor. Además, la unión de aletas de grafito a bases metálicas también resulta problemática, puesto que no se puede soldar el grafito en su lugar de la misma forma que se hace con las aletas metálicas. Asimismo, mientras que se puede utilizar de manera ventajosa la naturaleza anisotrópica de los artículos de grafito para mover o disipar el calor, su conductividad a través del plano relativamente baja (en comparación con su conductividad en el plano) puede retardar la difusión de calor a través de la estructura de grafito.

La patente estadounidense 5.221.575 se refiere a una lámina conductiva térmicamente que comprende una hoja de metal con al menos un lado revestido con una goma de silicona que contiene polvo de grafito.

La patente alemana 20 2004 007473 se refiere a un sistema de enfriamiento sin ventilador para componentes electrónicos

que comprende una configuración de tubo de transferencia de calor con un sistema adaptador para sostener el extremo emisor de calor del tubo contra un disipador de calor. El disipador de calor comprende una placa base de metal con un coeficiente de conducción de calor superior al del aluminio y las placas en ambos lados están fabricadas con aluminio y/o cobre y/o grafito y/o una aleación.

- 5 **[0013]** Por consiguiente, existe una necesidad continuada de diseños mejorados para materiales gráfiticos destinados a soluciones de disipación de calor para dispositivos electrónicos que proporcionan el peso y las ventajas térmicas de los elementos de grafito, junto con la formabilidad, la isotropía y otras ventajas de los elementos metálicos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- 10 **[0014]** En virtud de la presente invención se proporciona un artículo compuesto capaz de ser utilizado para la disipación de calor y que comprende al menos dos láminas de partículas comprimidas de grafito exfoliado ubicadas a ambos lados de una capa central metálica de un grosor inferior a 10 mm, en el que una parte de la capa central se extiende más allá de un borde de al menos una de las láminas de grafito, y adicionalmente en el que las láminas de grafito poseen una conductividad térmica a través del plano no mayor a aproximadamente 12 W/m K, y al menos un borde de cada una de las láminas de partículas comprimidas de grafito exfoliado están unidos entre sí.

- 15 **[0015]** La presente invención proporciona un material difusor de calor y material de aletas para soluciones térmicas cuya función es disipar el calor procedente de un componente electrónico. El artículo de la invención comprende láminas anisotrópicas de partículas comprimidas de grafito exfoliado (denominadas a veces en el estado de la técnica "grafito flexible") a ambos lados de materiales no gráfiticos, especialmente materiales metálicos como aluminio o cobre, de manera ventajosa en forma de una malla. Tal y como se usa en el presente, el término "grafito flexible" también se refiere a láminas de grafito pirolítico, ya sean sencillas o en un laminado. Las láminas de grafito flexible utilizadas en el artículo de la invención poseen una conductividad térmica en el plano sustancialmente más alta que su conductividad térmica a través del plano. En otras palabras, el artículo de la presente invención posee una relación anisotrópica térmica relativamente alta (de aproximadamente 10 o superior). La relación anisotrópica térmica es la relación entre la conductividad térmica en el plano y la conductividad térmica a través del plano.

- 20 **[0016]** Al ubicar el material no gráfitico entre capas de láminas de grafito se mantienen las propiedades térmicas del grafito, a la vez que se proporcionan beneficios adicionales, como por ejemplo la difusión térmica isotrópica y su moldeabilidad o formabilidad, así como una unión mejorada a una base de un disipador de calor. Idóneamente, las capas centrales no gráfiticas comprenden un material metálico, especialmente el aluminio. Aunque el aluminio no es tan conductivo térmicamente como el cobre, se prefiere el aluminio por su peso más ligero en comparación con el cobre. De forma ventajosa, cuando la capa no gráfitica comprende un material de metal, y el artículo de la invención se utiliza como material de aleta, el material de la capa central de metal puede extenderse más allá de las capas gráfiticas y proporcionar un sustrato para la soldadura del material de aletas a una base metálica o similar. Además, el uso de una capa central metálica permite que la estructura resultante sea moldeada y/o formada en figuras complejas que satisfagan exigencias espaciales específicas. El uso de una capa central metálica también se sirve de la naturaleza isotrópica del metal para esparcir el calor de forma más eficaz a lo largo de las capas exteriores de grafito; de hecho, puede resultar ventajoso exponer una parte de la capa central metálica a través de una o ambas de las capas exteriores de grafito con el fin de permitir un contacto operativo directo entre la capa central y la fuente de calor para facilitar la difusión térmica a través de la capa central y las capas de grafito cuando se utiliza el artículo de la invención como un difusor de calor.

- 30 **[0017]** Se considera sumamente ventajoso el uso de una malla de metal o un material de núcleo de metal reticulado, especialmente cuando se emplea el artículo de la invención como material de aletas. Los espacios en la malla o en el metal reticulado proporcionan un conducto para el flujo de resina entre las capas externas de grafito, que de esta manera adhiere de forma más segura las capas del material de aletas juntas. Por otra parte, también puede existir algún "flujo" de grafito a través de los conductos del núcleo de metal, de nuevo para proporcionar una formación y adherencia más segura en la estructura de capas. Además, las espigas en un núcleo de metal de malla también pueden contribuir a mantener firmemente la estructura de las capas de material de aletas de la presente invención. Cuando se utiliza como un difusor de calor, se pueden utilizar una malla de metal o un núcleo de metal reticulado por las razones mencionadas anteriormente; también se puede utilizar de forma ventajosa una lámina de metal sólido.

- 45 **[0018]** Se puede formar la estructura de capas de la invención mediante diferentes métodos. Por ejemplo, se puede colocar la lámina o láminas de grafito alrededor de las capas centrales de material y se pueden adherir los bordes de las capas de grafito utilizando un adhesivo o resina impregnada. Alternativamente, se pueden doblar los bordes de las capas exteriores para formar la estructura de capas o se puede aplicar un material adhesivo a las superficies de las capas de grafito y/o a la capa central con el fin de adherir el grafito al material central. Además, cuando la capa central está formada por una malla o material reticulado, se pueden utilizar los conductos de forma ventajosa para la adhesión de las capas, como se ha descrito anteriormente.

5 [0019] La solución térmica de estructura de capas de la invención comprende dos superficies principales y cuatro superficies de borde entre las superficies principales; al menos una de las superficies principales de las cuales puede ser colocada en contacto operativo con una fuente de calor (en el caso de un difusor térmico); o al menos una de las superficies de borde puede ser colocada en contacto operativo con un artículo o material de recogida de calor, como por ejemplo la base de un disipador de calor. Por ejemplo, se puede encajar un borde de material de aletas en una ranura o elemento similar, formados en el artículo o material de recogida de calor, tal y como se describe más adelante. La estructura de capas de la invención está formada de tal manera que una parte del metal se extiende desde el borde encajado en el interior del artículo o material de recogida de calor, lo que permite su soldadura en el artículo o material de recogida de calor (si está formado del material adecuado) para su uso como material de aletas cuyo objetivo es posibilitar una transferencia de calor óptima y una resistencia de contacto reducida entre el material de aletas y el artículo o material de recogida de calor. Si la soldadura no es adecuada o deseada, el material de aletas puede ser encajado a presión o unido al artículo o material de recogida de calor utilizando un adhesivo o resina apropiados.

10 [0020] Una vez que se ha encajado en el artículo o material de recogida de calor, la superficie restante del material de aletas actúa para disipar el calor transferido al material de aletas del artículo o material de recogida de calor. Por ejemplo, se transfiere calor al artículo de material de aletas de la invención desde el artículo o material de recogida de calor, y se transporta el calor a lo largo del material de aletas gracias a la conductividad térmica en el plano del material de aletas de la invención. Se puede pasar aire u otro fluido a lo largo o a través de la superficie del material de aletas de la invención para alejar el calor de la fuente de calor.

15 [0021] Como se ha indicado anteriormente, se puede unir el material de aletas de la invención a un artículo o material de recogida de calor, como por ejemplo una base de disipador de calor, mediante cualquier tipo de soldadura (en el caso de una capa central de metal que se extiende más allá de un borde del material de aletas) o fusión (en el caso de una capa central de plástico que se extiende más allá de un borde del material de aletas). Alternativamente, se puede formar el material de la invención en una serie de aletas diferenciadas que pueden montarse en la base de un disipador de calor mediante, por ejemplo, la formación de canales en la base del disipador de calor y el encaje a presión o la soldadura de las aletas individuales en los canales para maximizar el contacto térmico entre la base y las aletas.

20 [0022] La naturaleza conformable de la estructura de capas de la invención permite la formación de figuras y estructuras complejas de aleta. Por ejemplo, son posibles estructuras dobladas o en bucle que optimizan el contacto con la base del disipador de calor, mientras que a la vez proporcionan un área sustancial de disipación de calor gracias a la estructura de capas de la presente invención.

25 [0023] Cuando se utiliza como un difusor de calor, se encaja una de las superficies principales contra la fuente de calor, como por ejemplo un grupo de circuitos integrados, un disco duro, etc., mediante adhesivos o elementos similares. Como se ha señalado, puede resultar ventajoso el contacto directo operativo entre la capa central y la fuente de calor, por ejemplo mediante la eliminación de una parte de una o ambas capas exteriores de grafito o la formación de capas exteriores de grafito con el "vacío" requerido, especialmente si la capa central es isotrópica, como por ejemplo un metal.

30 [0024] Se puede utilizar la combinación de capas de grafito anisotrópicas con la capa central isotrópica para difundir con eficacia el calor desde una fuente de calor por un área más amplia con el fin de reducir puntos calientes y otros efectos indeseables. El difusor de calor de la invención también puede disipar el calor de manera eficaz desde una fuente de calor mediante la difusión de calor desde una ubicación, o sea trasladándolo a otro lugar. Además, el difusor de calor de la presente invención también puede actuar para proteger a uno de los componentes de un dispositivo electrónico del calor generado por una fuente de calor en un dispositivo electrónico, debido a la conductividad térmica relativamente baja a través del plano de las capas exteriores de grafito.

35 [0025] Otro de los beneficios de la utilización de la estructura de capas de grafito flexible/metal en la solución térmica de la invención radica en el potencial de este artículo de la invención para bloquear interferencias electromagnéticas y de radiofrecuencia (EMI/RF). Se cree que las soluciones térmicas de esta invención permitirán proteger a los componentes del dispositivo en el que se coloca de interferencias EMI/RF, además de llevar a cabo la función de disipación o difusión térmica que constituye su objetivo primario.

40 [0026] Por consiguiente, es un objetivo de la presente invención proporcionar una solución térmica mejorada para facilitar la disipación o difusión de calor desde un componente de un dispositivo electrónico.

45 [0027] Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una solución térmica que posea una relación anisotrópica térmica lo suficientemente alta como para funcionar eficazmente en la disipación de calor desde un artículo o material de recogida de calor.

50 [0028] Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar una solución térmica conformable que suministre una disipación de calor en un entorno en donde el espacio disponible resulta poco práctico.

- 5 **[0029]** Pueden lograrse estos objetivos, y otros que serán evidentes para los expertos en este campo cuando lean la siguiente descripción, al proporcionar un artículo para su uso en un sistema de disipación de calor para, por ejemplo, un dispositivo electrónico (como un ordenador portátil), donde el artículo de la invención comprende hojas de grafito flexible a ambos lados de una capa central no gráfica, preferentemente de un metal como el cobre o el aluminio, y más preferentemente de una capa central de metal de malla o reticulado. El artículo de la invención preferentemente posee una conductividad térmica en el plano de al menos aproximadamente 140 W/m K, más preferentemente de al menos aproximadamente 200 W/m K y una conductividad térmica a través del plano no superior a aproximadamente 12 W/m K, y más preferentemente no superior a aproximadamente 10 W/m K.
- 10 **[0030]** De forma ventajosa, el sistema de la invención también incluye un dispositivo de recogida de calor, como por ejemplo un disipador de calor, un tubo de calor, una placa de calor o combinaciones de los mismos, ubicados en una posición no adyacente directamente al primer componente, y en el que además la presente invención (cuando se utiliza como material de aletas) se encuentra en contacto operativo con el dispositivo de recogida de calor para disipar el calor transferido al material de aletas desde el dispositivo de recogida de calor.
- 15 **[0031]** Alternativamente, la estructura de capas de la invención puede proporcionar un contacto directo operativo entre la capa central y una fuente de calor para facilitar su capacidad de difusión térmica cuando se emplea como un difusor de calor.
- 20 **[0032]** Se sobreentenderá que tanto la descripción general anterior como la descripción detallada que se presenta a continuación presentan realizaciones de la invención y tienen como objetivo suministrar una visión general o estructura de comprensión de la naturaleza y el carácter de la invención, tal y como se incluye en las reivindicaciones. Se han incluido los dibujos adjuntos para proporcionar una comprensión adicional de la invención. Dichos dibujos se incorporan a la especificación y constituyen una parte de la misma. Asimismo, los dibujos ilustran diferentes realizaciones de la invención y, junto con la descripción, tienen como objetivo explicar los principios y el funcionamiento de la invención.
- [0033]** La Figura 1 es una vista en planta parcialmente seccionada de una primera realización del artículo.
- [0034]** La Figura 2 es una vista en sección transversal del artículo de la Figura 1, tomada a lo largo de las líneas 2-2.
- 25 **[0035]** La Figura 3 es una vista en planta de una realización del artículo de la presente invención, en donde el material central se extiende desde uno de los bordes de la misma.
- [0036]** La Figura 4 es una vista en sección transversal del artículo de la Figura 3, tomada a lo largo de las líneas 4-4.
- [0037]** La Figura 5 es una vista en planta de otra realización del artículo con el material central parcialmente expuesto a través una de las superficies principales de la misma.
- 30 **[0038]** La Figura 6 es una vista en sección transversal del artículo de la Figura 5, tomada a lo largo de las líneas 5-5.
- [0039]** La Figura 7 es una vista en planta de otra realización del artículo, en la que el material central es una malla.
- [0040]** La Figura 8 es una vista en sección transversal del artículo de la Figura 7, tomada a lo largo de las líneas 8-8.

REALIZACIÓN PREFERIDA DE LA INVENCION

- 35 **[0041]** Como se ha señalado, el artículo de la invención es una estructura de capas cuyas capas exteriores se forman a partir de láminas de partículas comprimidas de grafito exfoliado, que normalmente se denominan grafito flexible. El grafito es una forma cristalina del carbono que comprende átomos que forman enlaces covalentes en planos de capas planas con enlaces más débiles entre los planos. Al tratar las partículas de grafito, por ejemplo escamas de grafito natural, con un agente intercalante de, por ejemplo, una solución de ácido sulfúrico y nítrico, la estructura de cristal del grafito reacciona para formar un compuesto de grafito y el agente intercalante. Las partículas tratadas de grafito se denominarán en lo sucesivo "partículas de grafito intercalado". Al exponerse a altas temperaturas, el agente intercalante dentro del grafito se descompone y volatiliza, haciendo que las partículas de grafito intercalado aumenten sus dimensiones aproximadamente 80 o más veces su volumen original, como si se tratara de un acordeón, en la dirección "c", es decir, en la dirección perpendicular a los planos cristalinos del grafito. Las partículas de grafito exfoliado son de apariencia vermiforme, y por tanto se las conoce comúnmente por el nombre de "gusanos". Estos gusanos pueden estar comprimidos conjuntamente en láminas flexibles a las que, a diferencia de las escamas de grafito originales, se puede dar forma y cortar para que adopten diferentes figuras.
- 40 **[0042]** Los materiales de partida de grafito apropiados para su uso en la presente invención incluyen materiales carbonáceos altamente gráficos capaces de intercalar ácidos orgánicos e inorgánicos, además de halógenos, y que
- 45

después se expanden cuando son expuestos al calor. Estos materiales carbonáceos altamente grafiticos preferentemente poseen un grado de grafitación de aproximadamente 1,0. Tal y como se utiliza en esta divulgación, el término "grado de grafitación" se refiere al valor "g", según la fórmula:

$$g = \frac{3,45 - d(002)}{d(002)}$$

5 0,095

en la que d(002) representa el espacio entre las capas grafiticas de los carbonos en la estructura de cristal medido en unidades ángstrom. El espacio "d" entre las capas de grafito se mide mediante técnicas de difracción estándar de rayos X. Se miden las posiciones de los picos de difracción correspondientes a los Índices de Miller (002), (004) y (006), y se utilizan técnicas estándar de mínimos cuadrados para derivar espacios que reducen al mínimo el error total para todos estos picos. Entre los ejemplos de materiales carbonáceos altamente grafiticos figuran grafitos naturales de diferentes fuentes, así como otros materiales carbonáceos, como por ejemplo el grafito preparado por deposición química en fase vapor, la pirólisis de polímeros a altas temperaturas o la cristalización de soluciones de metal fundido y similares. Lo que más se prefiere es el grafito natural.

10

[0043] Los materiales de partida de grafito utilizados en la presente invención pueden contener componentes que no son de grafito, siempre y cuando la estructura de cristal de los materiales de partida mantenga el grado necesario de grafitación y éstos puedan ser exfoliados. En general, cualquier material que contenga carbono, cuya estructura de cristal posea el grado necesario de grafitación y que pueda ser exfoliado resulta apropiado para su uso con la presente invención. Este grafito preferentemente posee una pureza de al menos aproximadamente 80%. Se prefiere aún más que el grafito utilizado en la presente invención posea una pureza de al menos aproximadamente 94%. En la modalidad más preferida, el grafito utilizado tendrá una pureza de al menos aproximadamente 98%.

15

20

[0044] Shane *et ál.*, en la patente estadounidense nº 3.404.061, describen un método común para la fabricación de láminas de grafito, cuya divulgación se incorpora al presente como referencia. En la práctica típica del método de Shane *et ál.* se intercalan las escamas de grafito natural mediante la dispersión de las escamas en una solución que contiene, por ejemplo, una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico, ventajosamente a un nivel comprendido entre aproximadamente 20 y aproximadamente 300 partes por peso de una solución intercalante por 100 partes por peso de escamas de grafito (partes por cien). La solución de intercalación contiene agentes oxidantes y otros agentes intercalantes conocidos en el estado de la técnica. Entre los ejemplos figuran aquéllos que contienen agentes oxidantes y mezclas oxidantes, como por ejemplo soluciones que contienen ácido nítrico, clorato de potasio, ácido crómico, permanganato de potasio, cromato de potasio, dicromato de potasio, ácido perclórico y similares o mezclas, como por ejemplo ácido nítrico y clorato concentrados, ácido crómico y ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido nítrico, o mezclas de un ácido orgánico fuerte (por ejemplo, ácido trifluoroacético) y un agente oxidante fuerte soluble en el ácido orgánico. Alternativamente, se puede utilizar un potencial eléctrico para producir la oxidación del grafito. Entre las especies químicas que se pueden introducir en el cristal de grafito utilizando oxidación electrolítica figuran el ácido sulfúrico y otros ácidos.

25

30

[0045] En una realización preferida, el agente intercalante es una solución de una mezcla de ácido sulfúrico, o ácido sulfúrico y ácido fosfórico, y un agente oxidante, a saber, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido crómico, permanganato potásico, peróxido de hidrógeno, ácidos yódico o periódicos o similares. Aunque no se prefiere tanto, la solución de intercalación puede contener haluros de metal, como por ejemplo cloruro férrico y cloruro férrico mezclado con ácido sulfúrico, o un haluro, como por ejemplo bromo como una solución de bromo y ácido sulfúrico o bromo en un solvente orgánico.

35

40

[0046] La cantidad de la solución de intercalación puede oscilar entre aproximadamente 20 y aproximadamente 350 partes por cien, y más típicamente entre aproximadamente 40 y aproximadamente 160 partes por cien. Después de que se intercalan las escamas, se drena el exceso de solución de las escamas y se lavan las mismas con agua. Alternativamente, la cantidad de la solución de intercalación puede estar limitada a entre aproximadamente 10 y aproximadamente 40 partes por cien, lo que permite eliminar la fase de lavado, tal y como se revela y describe en la patente estadounidense nº 4.895.713.

45

[0047] Las partículas de escama de grafito tratadas con solución de intercalación pueden entrar en contacto opcionalmente, por ejemplo al mezclar, con un agente orgánico reductor seleccionado de entre alcoholes, azúcares, aldehídos y ésteres que son reactivos con la película de superficie de la solución oxidante de intercalación a temperaturas dentro del rango comprendido entre 25 °C y 125 °C. Los agentes orgánicos específicos apropiados incluyen el hexadecanol, el octadecanol, el 1-octanol, el 2-octanol, el alcohol decílico, el 1,10 decanodiol, el aldehído decílico, el 1-propanol, el 1,3 propanodiol, el etilenglicol, el polipropilenglicol, la dextrosa, la fructosa, la lactosa, la sacarosa, la fécula de patata, el monoestearato de etilenglicol, el dibenzoato de dietilenglicol, el monoestearato de propilenglicol, el monoestearato de glicerol, el oxilato de dimetil, el oxilato de dietil, el formiato metílico, el formiato de etilo, el ácido ascórbico y los compuestos derivados de lignina, como por ejemplo el lignosulfato de sodio. De manera apropiada, la cantidad de agente reductor orgánico es

50

aproximadamente de entre un 0,5% y un 4% por peso de las partículas de escama de grafito.

[0048] El uso de un coadyuvante de expansión que se aplica antes, durante o inmediatamente después de la intercalación también puede proporcionar mejoras. Entre estas mejoras pueden figurar la reducción de la temperatura de exfoliación y el incremento del volumen expandido (también denominado “volumen de gusano”). Un coadyuvante de expansión en este contexto será ventajosamente un material orgánico suficientemente soluble en la solución de intercalación para conseguir una mejora en la expansión. De manera más precisa, se pueden utilizar los materiales orgánicos de este tipo que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, preferentemente de forma exclusiva. Se ha constatado que los ácidos carboxílicos son especialmente eficaces. Se puede seleccionar un ácido carboxílico apropiado que resulta útil como coadyuvante de expansión entre los ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y ácidos policarboxílicos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, de cadena recta o cadena ramificada, saturados y no saturados, que posean al menos 1 átomo de carbono y preferiblemente hasta aproximadamente 15 átomos de carbono, que sea soluble en la solución de intercalación en cantidades eficaces para proporcionar una mejora mensurable de uno o varios aspectos de la exfoliación. Se pueden emplear los solventes orgánicos apropiados para mejorar la solubilidad de un coadyuvante de expansión orgánico en la solución de intercalación.

[0049] Ejemplos representativos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados son ácidos como los de la fórmula $H(CH_2)_nCOOH$, en la que “n” es un número comprendido entre 0 y aproximadamente 5, incluidos los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, pentanoico, hexanoico y similares. También se pueden utilizar, en lugar de ácidos carboxílicos, ácidos anhídridos o derivados de ácido carboxílico reactivo, como por ejemplo ésteres de alquilo. El formiato metílico y el formiato de etilo son representantes de ésteres de alquilo. El ácido sulfúrico, el ácido nítrico y otros agentes intercalantes acuosos conocidos poseen la capacidad de descomponer el ácido fórmico, en última instancia a agua y dióxido de carbono. Por esta razón, se ponen en contacto el ácido fórmico y otros coadyuvantes de expansión sensibles de forma ventajosa con la escama de grafito antes de la inmersión de la escama en el agente intercalante acuoso. Los ácidos dicarboxílicos alifáticos con 2-12 átomos de carbono, en particular el ácido oxálico, el ácido fumárico, el ácido malónico, el ácido maleico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido 1,5 pentanodicarboxílico, el ácido 1,6 hexanodicarboxílico, el ácido 1,10 decanodicarboxílico, el ácido ciclohexano 1,4 dicarboxílico y los ácidos dicarboxílicos aromáticos como el ácido ftálico o el ácido tereftálico son representantes de ácidos dicarboxílicos. El oxilato de dimetil y el oxilato de dietil son representantes de los ésteres alquilos. El ácido ciclohexano carboxílico es representante de ácidos cicloalifáticos y el ácido benzoico, el ácido naftoico, el ácido antranílico, el ácido p-aminobenzoico, el ácido salicílico, los ácidos o-, m- y p-tolilos, los ácidos metoxi y etoxibenzoicos, los ácidos acetoacetamidobenzoicos y los ácidos acetamidobenzoicos, el ácido fenilacético y los ácidos naftoicos son representantes de los ácidos carboxílicos aromáticos. El ácido hidroxibenzoico, el ácido 3-hidroxi-1-naftoico, el ácido 3-hidroxi-2-naftoico, el ácido 4-hidroxi-2-naftoico, el ácido 5-hidroxi-1-naftoico, el ácido 5-hidroxi-2-naftoico, el ácido 6-hidroxi-2-naftoico y el ácido 7-hidroxi-2-naftoico son representantes de los ácidos aromáticos hidroxilados. Entre los ácidos policarboxílicos destaca el ácido cítrico.

[0050] La solución de intercalación será acuosa y preferentemente contendrá una cantidad de coadyuvante de expansión comprendida entre aproximadamente un 1% y un 10%, la cantidad que resulta efectiva para mejorar el proceso de exfoliación. En la realización en la que el coadyuvante de expansión entra en contacto con la escama de grafito antes o después de la inmersión en la solución de intercalación acuosa, se puede mezclar el coadyuvante de expansión con el grafito utilizando medios apropiados, como por ejemplo una mezcladora tipo “V”, normalmente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,2% y aproximadamente 10% por peso de la escama de grafito.

[0051] Después de intercalar la escama de grafito, y tras la mezcla de la escama de grafito intercalada revestida con la solución de intercalación con el agente reductor orgánico, se expone la mezcla a temperaturas dentro del rango comprendido entre 25 °C y 125 °C para promover la reacción del agente reductor y el revestimiento con la solución de intercalación. El periodo de calentamiento tiene una duración de hasta unas 20 horas, con periodos de calentamiento más cortos, por ejemplo de al menos unos 10 minutos, para temperaturas más altas dentro del rango mencionado anteriormente. Se pueden utilizar periodos de media hora o menos, por ejemplo, dentro del rango comprendido entre 10 y 25 minutos, a las temperaturas más altas.

[0052] Las partículas de grafito tratadas de esta manera a veces se denominan “partículas de grafito intercalado”. Al exponerse a temperaturas elevadas, por ejemplo a temperaturas de al menos aproximadamente 160 °C y especialmente de aproximadamente 700 °C a 1000 °C y superiores, las partículas de grafito intercalado se expanden entre aproximadamente 80 y 1000 o más veces con respecto a su volumen original, de manera similar a un acordeón, en la dirección “c”, es decir, en la dirección perpendicular a los planos cristalinos de las partículas constituyentes de grafito. Las partículas expandidas (es decir, exfoliadas) de grafito son de apariencia vermiforme y, por consiguiente, se conocen comúnmente por el nombre de “gusanos”. Los gusanos pueden estar comprimidos conjuntamente en láminas flexibles a las que, a diferencia de las escamas de grafito originales, se les puede dar forma y cortar para adoptar diferentes figuras.

[0053] Las láminas y hojas de grafito flexible son coherentes, con una buena fuerza de manipulación, y están adecuadamente comprimidas, por ejemplo mediante el prensado de rodillos, con un grosor de aproximadamente 0,075 mm

a 3,75 mm y una densidad típica de aproximadamente 0,1 a 1,5 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3). Se pueden mezclar aproximadamente entre 1,5% y 30% por peso de aditivos cerámicos con las escamas de grafito intercalado, tal y como se describe en la patente estadounidense nº 5.902.762 para proporcionar una impregnación mejorada de resina en el producto final de grafito flexible. Entre los aditivos figuran partículas de fibra cerámica que poseen una longitud aproximada de entre 0,15 mm y 1,5 mm. El ancho de las partículas debe oscilar entre aproximadamente 0,04 mm y 0,004 mm. Las partículas de fibra cerámica no son reactivas ni adherentes al grafito y son estables a temperaturas de hasta aproximadamente 1100 °C, y preferentemente hasta aproximadamente 1400 °C o temperaturas superiores. Las partículas adecuadas de fibra cerámica están compuestas de fibras de vidrio de sílice maceradas, fibras de grafito y carbono, fibras de circonita, nitruro de boro, carburo de silicio y magnesia, fibras minerales naturales como fibras de metasilicato de calcio, fibras de silicato de aluminio y calcio, fibras de óxido de aluminio y similares.

[0054] Los métodos descritos anteriormente para la intercalación y exfoliación de las escamas de grafito pueden ser aumentados de forma beneficiosa mediante un tratamiento previo de la escama de grafito a temperaturas de grafitación, es decir, a temperaturas dentro del rango comprendido entre aproximadamente 3000 °C y temperaturas superiores, y mediante la inclusión en el agente intercalante de un aditivo de lubricación, tal y como se describe en la solicitud de patente internacional nº PCT/US02/39749.

[0055] El tratamiento previo, o recocido, de la escama de grafito tiene como resultado una expansión incrementada significativamente (es decir, un incremento en el volumen de expansión de hasta un 300% o mayor) cuando se somete la escama posteriormente a una intercalación y exfoliación. De hecho, es preferible que el incremento en expansión sea de al menos aproximadamente un 50%, comparado con un proceso similar sin la fase de recocido. Las temperaturas utilizadas para la fase de recocido no deberían encontrarse significativamente por debajo de los 3000 °C, ya que las temperaturas que sean incluso sólo 100 °C menores tienen como consecuencia una expansión sustancialmente reducida.

[0056] El recocido de la presente invención se realiza durante un periodo de tiempo suficiente para que tenga como resultado una escama con un grado mejorado de expansión cuando se produce la intercalación y exfoliación posterior. Normalmente, el tiempo requerido será de 1 hora o más, preferiblemente de 1 a 3 horas, y procederá de forma ventajosa en un entorno inerte. Para obtener los mejores beneficios posibles, la escama de grafito recocida también se someterá a otros procesos conocidos en este campo con el fin de mejorar la expansión de grado, es decir, la intercalación en presencia de un agente reductor orgánico, un coadyuvante de intercalación como por ejemplo un ácido orgánico, y un lavado surfactante que tiene lugar después de la intercalación. Asimismo, para obtener los mejores beneficios posibles también puede repetirse la fase de intercalación.

[0057] Es posible realizar la fase de recocido de la presente invención en un horno de inducción o en otro aparato de este tipo que sea conocido y apreciado en el campo de la grafitación; las temperaturas que se utilizan aquí, que se encuentran en el rango de los 3000 °C, están en el extremo superior del rango que se produce en los procesos de grafitación.

[0058] Se ha observado que los gusanos producidos usando el grafito sometido al recocido de preintercalación pueden aglutinarse a veces, lo que puede tener un impacto negativo en la uniformidad de peso del área, por lo que resulta muy recomendable un aditivo que contribuya a la formación de gusanos de "flujo libre". El añadido de un aditivo de lubricación a la solución de intercalación facilita la distribución más uniforme de los gusanos a través del lecho de un aparato de compresión, como por ejemplo el lecho de una estación de calandrado que se utiliza convencionalmente para comprimir (o "calandrar") los gusanos de grafito en láminas de grafito flexible. Las láminas resultantes poseen, por consiguiente, una mayor uniformidad de peso de área y una mayor resistencia a la tracción. El aditivo de lubricación es preferentemente un hidrocarburo de cadena larga, y se prefiere aún más un hidrocarburo que posea al menos unos 10 carbonos. También se pueden utilizar otros compuestos orgánicos con grupos de hidrocarburos de cadena larga, incluso si otros grupos funcionales se encuentran presentes.

[0059] Se prefiere aún más que el aditivo de lubricación sea un aceite, resultando idóneo un aceite mineral, especialmente si se tiene en cuenta el hecho de que los aceites minerales poseen una tendencia menor al enranciamiento y a generar olores, lo que puede ser un factor importante de cara a un almacenamiento a largo plazo. Cabe destacar que algunos de los coadyuvantes de expansión mencionados anteriormente también satisfacen la definición de un aditivo de lubricación. Cuando se utilizan estos materiales como coadyuvantes de expansión, puede que no sea necesario incluir un aditivo de lubricación independiente en el agente intercalante.

[0060] El aditivo de lubricación se encuentra presente en el agente intercalante en una cantidad de al menos aproximadamente 1,4 partes por cien, prefiriéndose al menos aproximadamente 1,8 partes por cien. Aunque el límite superior de la inclusión del aditivo de lubricación no tiene una importancia tan fundamental como el límite inferior, no parece existir una ventaja adicional significativa en la inclusión del aditivo de lubricación a un nivel superior a aproximadamente 4 partes por cien.

[0061] Las partículas de grafito tratadas de esta manera a veces se denominan "partículas de grafito intercalado". Al

exponerse a temperaturas elevadas, por ejemplo a temperaturas de al menos aproximadamente 160 °C y especialmente de aproximadamente 700 °C a 1000 °C y superiores, las partículas de grafito intercalado se expanden entre aproximadamente 80 y 1000 o más veces con respecto a su volumen original, de manera similar a un acordeón, en la dirección "c", es decir, en la dirección perpendicular a los planos cristalinos de las partículas constituyentes de grafito. Las partículas expandidas (es decir, exfoliadas) de grafito son de apariencia vermiforme y, por consiguiente se conocen comúnmente por el nombre de "gusanos". Los gusanos pueden estar comprimidos conjuntamente en láminas flexibles a las que, a diferencia de las escamas de grafito originales, se les puede dar forma y cortar para adoptar diferentes figuras, y se les puede dotar de pequeñas aberturas transversales por medio de un impacto mecánico de deformación, como se describe más adelante.

[0062] Las láminas y hojas de grafito flexible son coherentes, con una buena fuerza de manipulación, y están adecuadamente comprimidas, por ejemplo mediante el prensado de rodillos, con un grosor de aproximadamente 0,075 mm a 3,75 mm y una densidad típica de aproximadamente 0,1 a 1,5 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3). Se pueden mezclar aproximadamente entre 1,5% y 30% por peso de aditivos cerámicos con las escamas de grafito intercalado, tal y como se describe en la patente estadounidense nº 5.902.762 (incorporada a la presente como referencia) para proporcionar una impregnación mejorada de resina en el producto final de grafito flexible. Entre los aditivos figuran partículas de fibra cerámica que poseen una longitud aproximada de entre 0,15 mm y 1,5 mm. El ancho idóneo de las partículas debe oscilar entre aproximadamente 0,04 mm y 0,004 mm. Las partículas de fibra cerámica no son reactivas ni adherentes al grafito y son estables a temperaturas de hasta aproximadamente 1100 °C, y preferentemente hasta aproximadamente 1400 °C o temperaturas superiores. Las partículas adecuadas de fibra cerámica están compuestas de fibras de vidrio de sílice maceradas, fibras de grafito y carbono, fibras de zircona, nitruro de boro, carburo de silicio y magnesita, fibras minerales naturales como fibras de metasilicato de calcio, fibras de silicato de aluminio y calcio, fibras de óxido de aluminio y similares.

[0063] La lámina de grafito flexible también puede a veces ser tratada ventajosamente con resina, y la resina absorbida, después de ser curada, mejora la resistencia a la humedad y la resistencia a la manipulación (es decir, la rigidez) de la lámina de grafito flexible, además de "fijar" la morfología de la lámina. El contenido de resina apropiado es preferentemente al menos aproximadamente un 5% por peso, se prefiere aún más que sea aproximadamente un 10-35% por peso, y resulta apropiado que sea hasta aproximadamente un 60% por peso. Las resinas especialmente útiles en la práctica de la presente invención incluyen los sistemas de resinas con base acrílica, epoxi y fenólica, los fluoropolímeros o las mezclas de los mismos. Entre los sistemas de resina de epoxi apropiados figuran los basados en éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA) y otros sistemas de resina multifuncionales; las resinas fenólicas que se pueden utilizar incluyen la fenólica de resol y novolac. Opcionalmente, el grafito flexible puede ser impregnado con fibras y/o sales, además o en lugar de la resina. Adicionalmente, pueden utilizarse los aditivos reactivos o no reactivos con el sistema de resina para modificar las propiedades (como por ejemplo la pegajosidad, el flujo de material, la hidrofobia, etc.). A fin de maximizar la conductividad térmica de los materiales impregnados con resina, esta resina puede ser curada a unas temperaturas y a una presión elevadas. En especial, el curado a temperaturas de al menos aproximadamente 90 °C y presiones de al menos aproximadamente 7 megapascales (MPa) producirá materiales de grafito que poseen conductividades térmicas superiores (de hecho, se pueden alcanzar conductividades térmicas en el plano que exceden las observadas con el cobre).

[0064] Alternativamente, las láminas de grafito flexible de la presente invención pueden utilizar partículas de láminas de grafito flexible retrituradas, en lugar de los gusanos expandidos recientemente, como se exponen en la solicitud de patente internacional nº PCT/US02/16730. Las láminas pueden ser un material de lámina recién formado, un material de lámina reciclado, un material de lámina de desecho o proceder de cualquier otra fuente apropiada.

[0065] Asimismo, los procesos de la presente invención pueden utilizar una mezcla de materiales vírgenes y materiales reciclados.

[0066] El material de origen para los materiales reciclados puede ser láminas o partes recortadas de láminas que han sido moldeadas a compresión, como se ha descrito anteriormente, o láminas que han sido comprimidas con, por ejemplo, rodillos de precalandrado, pero que aún no se han impregnado con resina. Asimismo, el material de origen puede ser láminas o partes recortadas de láminas que se han impregnado de resina, pero que aún no se han curado, o láminas o partes recortadas de láminas que han sido impregnadas de resina y curadas. El material de origen también puede consistir en componentes de celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM) de grafito flexible reciclado, como por ejemplo placas de campo de flujo o electrodos. Se puede utilizar cada una de las diferentes fuentes de grafito tal como es o se puede mezclar con escamas de grafito natural.

[0067] Una vez que está disponible el material de origen de las láminas de grafito flexible, se puede triturar mediante procesos o dispositivos conocidos –como por ejemplo un molino de chorro, un molino de aire, una mezcladora, etc.– para producir partículas. Preferentemente, una mayoría de las partículas poseen un diámetro suficiente para atravesar una malla de 0.841mm (20 U.S. mesh); se prefiere más que una parte considerable (superior a aproximadamente el 20%, y más preferentemente superior a aproximadamente el 50%) no pueda atravesar un tamaño de malla de 0.177 mm (80 U.S. mesh). Idóneamente, las partículas tienen un tamaño de partícula no superior a aproximadamente una malla de 0.841mm (20 U.S. mesh). Puede ser recomendable enfriar la lámina de grafito flexible cuando está impregnada por resina en el momento de

ser triturada con el fin de evitar los daños causados por el calor al sistema de resina durante el proceso de trituración.

[0068] Se puede elegir el tamaño de las partículas trituradas para equilibrar la maquinabilidad y formabilidad del artículo de grafito con las características térmicas deseadas. Por consiguiente, las partículas más pequeñas tendrán como resultado un artículo de grafito que resulta más fácil de maquinar y/o formar, mientras que las partículas más grandes tendrán como resultado un artículo de grafito que posee una anisotropía mayor y, por lo tanto, una mayor conductividad térmica y eléctrica en el plano.

[0069] Una vez que se ha triturado el material de origen, se procede a continuación a su reexpansión. Esta reexpansión puede producirse usando el proceso de intercalación y exfoliación descrito anteriormente, así como aquéllos descritos en la patente estadounidense nº 3.404.061 otorgada a Shane *et ál.* y en la patente estadounidense nº 4.895.713 otorgada a Greinke *et ál.*

[0070] Normalmente, tras la intercalación las partículas se exfolian mediante el calentamiento de las partículas intercaladas en un horno. Durante esta fase de exfoliación, las escamas de grafito naturales intercaladas pueden añadirse a las partículas intercaladas recicladas. Preferentemente, durante la fase de reexpansión las partículas se expanden hasta alcanzar un volumen específico dentro de un rango comprendido entre al menos unos 100 cm³/g y hasta unos 350 cm³/g o más. Por último, después de la fase de reexpansión, las partículas reexpandidas pueden comprimirse en láminas flexibles, como se describe más adelante.

[0071] Si el material de partida se ha impregnado con una resina, la resina debería ser preferiblemente eliminada, al menos parcialmente, de las partículas. Esta fase de eliminación debería producirse entre la fase de trituración y la fase de reexpansión.

[0072] En una realización, la fase de eliminación incluye el calentamiento de la resina que contiene partículas de trituración, como por ejemplo sobre una llama directa. Más concretamente, la resina impregnada puede calentarse a una temperatura de al menos aproximadamente 250° C para efectuar la eliminación de resina. Durante esta fase de calentamiento, se deberá tener cuidado para evitar la evaporación de los productos de descomposición de resina; ello se puede realizar mediante el calentamiento cuidadoso en el aire o mediante el calentamiento en una atmósfera inerte. Preferentemente, el calentamiento debería realizarse dentro de un rango comprendido entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 800 °C durante un periodo comprendido entre al menos unos 10 minutos y hasta unos 150 minutos o más.

[0073] Adicionalmente, la fase de eliminación de resina puede tener como resultado una resistencia a la tracción incrementada del artículo resultante producido a partir del proceso de moldeado, comparado con un método similar en el que la resina no se ha eliminado. La fase de eliminación de resina también puede resultar ventajosa debido a que durante la fase de expansión (es decir, la intercalación y exfoliación), cuando la resina se mezcla con los productos químicos de intercalación, puede generar productos derivados tóxicos en determinados casos.

[0074] Por consiguiente, al eliminar la resina antes de la fase de expansión, se obtiene un producto superior, con mejoras tales como las características de robustez aumentada que se han mencionado anteriormente. Las características de aumento de robustez constituyen el resultado parcial del aumento de expansión. Si las partículas conservan la resina, la expansión puede verse reducida.

[0075] La resina puede eliminarse antes de la intercalación, no sólo por motivos de características de robustez y cuestiones medioambientales, sino también por la posibilidad de que dicha resina pueda generar una reacción exotérmica inestable con el ácido.

[0076] Una vez que se ha triturado la lámina de grafito flexible, se le da la forma deseada y después se la somete a un proceso de curación (cuando está impregnada con resina) en la realización preferida. Alternativamente, se puede curar la lámina con anterioridad a su trituración, aunque se prefiere el curado posterior a la trituración.

[0077] Opcionalmente, se puede usar la lámina de grafito flexible utilizada para formar el material de aletas de la invención como laminado, con o sin un adhesivo entre las capas de laminado. Se pueden incluir las capas que no sean de grafito en la pila de laminado, aunque ello puede requerir el uso de adhesivos, lo que puede no ser ventajoso, ya que puede reducir la velocidad de disipación térmica a través del plano de la pila de laminado. Estas capas que no son de grafito pueden incluir metales, plásticos u otros productos no metálicos, como por ejemplo fibra de vidrio o cerámica.

[0078] Como se ha indicado anteriormente, las láminas así formadas de partículas comprimidas de grafito exfoliado son de naturaleza anisotrópica; es decir, la conductividad térmica de las láminas es mayor en el plano, o direcciones "a", y no a través de la lámina, o dirección "c". De esta manera, la naturaleza anisotrópica de la lámina de grafito dirige el calor a lo largo de la dirección planar de la solución térmica (es decir, en la dirección "a" a lo largo de la lámina de grafito). Esta lámina posee generalmente una conductividad térmica en la dirección en el plano de al menos aproximadamente 140 W/m K, preferentemente de al menos aproximadamente 200 W/m K, e idóneamente de al menos aproximadamente 250 W/m K,

mientras que en la dirección a través del plano la conductividad térmica no es superior a aproximadamente 12 W/m K, preferentemente no superior a aproximadamente 10 W/m K e idóneamente no superior a aproximadamente 6 W/m K. Por consiguiente, la solución térmica posee un coeficiente anisotrópico térmico (es decir, la relación entre la conductividad térmica en el plano y la conductividad térmica a través del plano) no inferior a aproximadamente 10.

5 **[0079]** Se pueden manipular los valores de la conductividad térmica en las direcciones en el plano y a través del plano del laminado mediante la alteración del alineamiento direccional de las capas de grafeno de las láminas de grafito flexible utilizadas para formar la solución térmica, incluidos aquellos casos en los que se utilizan para formar un laminado, o mediante la alteración del alineamiento direccional de las capas de grafeno del propio laminado después de que éste haya sido formado. De esta manera, se incrementa la conductividad térmica en el plano de la solución térmica, mientras que se disminuye la conductividad térmica a través del plano de la solución térmica, lo que produce un incremento del coeficiente anisotrópico térmico.

10 **[0080]** Una de las maneras en que se puede conseguir esta alineación direccional de las capas de grafeno es mediante la aplicación de presión a las láminas componentes de grafito flexible, ya sea mediante el calandrado de las láminas (es decir, mediante la aplicación de fuerza tangencial) o mediante el prensado de molde o el prensado de platina recíproca (es decir, mediante la aplicación de compactación), siendo el calandrado más eficaz a la hora de producir una alineación direccional. Por ejemplo, cuando se calandran las láminas a una densidad de 1,7 g/cm³, en contraposición a 1,1 g/cm³, la conductividad térmica en el plano se incrementa desde aproximadamente 240 W/m K a aproximadamente 450 W/m K o superior, y se disminuye proporcionalmente la conductividad térmica a través del plano, incrementando de esta manera el coeficiente anisotrópico térmico de las láminas individuales y, por extensión, cualquier laminado que se forme a partir de las mismas.

15 **[0081]** Alternativamente, si se forma un laminado, se incrementa la alineación direccional de las capas de grafeno que constituyen el laminado en bruto, mediante por ejemplo la aplicación de presión, teniendo como resultado una densidad mayor que la densidad de partida de las láminas componentes de grafito flexible que constituyen el laminado. De hecho, se puede obtener de esta manera una densidad final para el artículo laminado de al menos unos 1,4 g/cm³, preferentemente de al menos unos 1,6 g/cm³, y hasta un límite de unos 2,0 g/cm³. Se puede aplicar la presión usando medios convencionales, como por ejemplo prensado de molde o calandrado. Se prefieren presiones de al menos unos 60 megapascales (MPa), y se necesitan presiones de al menos unos 550 MPa, y preferentemente de al menos unos 700 MPa, para alcanzar densidades máximas de 2,0 g/cm³.

20 **[0082]** Sorprendentemente, el incremento de la alineación direccional de las capas de grafeno puede incrementar la conductividad térmica en el plano del laminado de grafito a conductividades que son iguales o incluso superiores a las del cobre puro, mientras que la densidad sigue siendo una fracción de la del cobre puro. Adicionalmente, el laminado alineado resultante también exhibe una fuerza incrementada, en comparación con un laminado no "alineado".

25 **[0083]** Una vez que se ha formado el material de grafito flexible, ya sea en una sola hoja o en un laminado, se coloca a ambos lados de la capa central. Como se ha señalado anteriormente, la capa central puede comprender un material plástico, sobre todo un material plástico conductor, pero preferentemente es un material metálico, idóneamente de aluminio. En la realización preferida, la capa central es un material de metal de malla o reticulado. Esta capa central no debería tener un grosor superior a aproximadamente 10 mm, e idóneamente su grosor no debería ser superior a aproximadamente 7,5 mm, con el fin de mantener la estructura de capas de la invención tan delgada como sea posible en la práctica.

30 **[0084]** Como se ha descrito anteriormente, se puede formar esta estructura de capas mediante el uso de adhesivos o doblando o rizando las capas exteriores sobre sí mismas, encerrando así la capa central entre el material de grafito, y con una parte del material central extendiéndose desde un borde de las capas exteriores de grafito. En la realización más preferida, las capas exteriores de grafito se adhieren entre sí, aplicándose el adhesivo sólo en aquellas áreas en donde las dos capas exteriores se encuentran entre sí con el fin de evitar cualquier disminución de transferencia de calor entre la capa o capas exteriores y la capa central.

35 **[0085]** Por lo que respecta a los dibujos, y en particular a las Figuras 1 y 2, en las mismas se muestra una realización generalmente designada por el número 10. El artículo térmico (10) comprende una estructura de capas formada de láminas (20a y 20b) que poseen superficies principales y cuatro superficies de borde; preferentemente, las láminas (20a y 20b) comprenden láminas de partículas comprimidas de grafito exfoliado. Las láminas (20a y 20b) se colocan a ambos lados de la capa central (30). Se ubica al menos una parte del artículo (10) en contacto operativo con una fuente de calor (no mostrada), como por ejemplo un grupo de circuitos integrados y/o un artículo o material de recogida de calor (no mostrado), por ejemplo un disipador de calor, de tal manera que se difunde el calor generado por la fuente de calor por el artículo (10); y/o el calor recogido por un artículo de recogida de calor se transmite al artículo (10), por ejemplo a través de un material de aletas y es, por consiguiente, disipado.

40 **[0086]** Asimismo, debido a la naturaleza moldeable de la capa central metálica (30) de la estructura de capas (10), se puede formar la estructura de capas (10) en figuras complejas con el fin de maximizar u optimizar el contacto con una fuente de

calor o disipador de calor, mejorando de esta manera la disipación térmica.

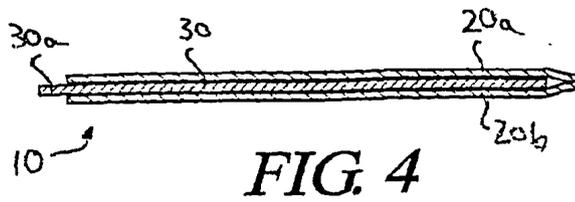
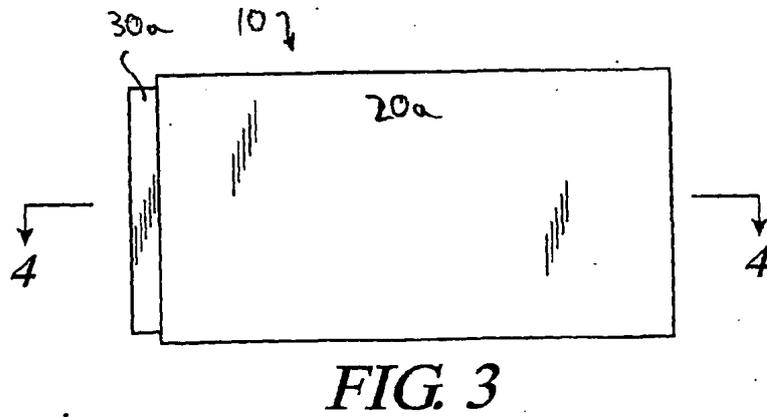
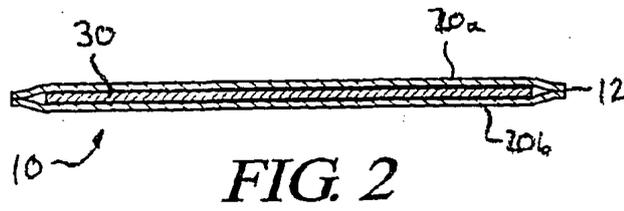
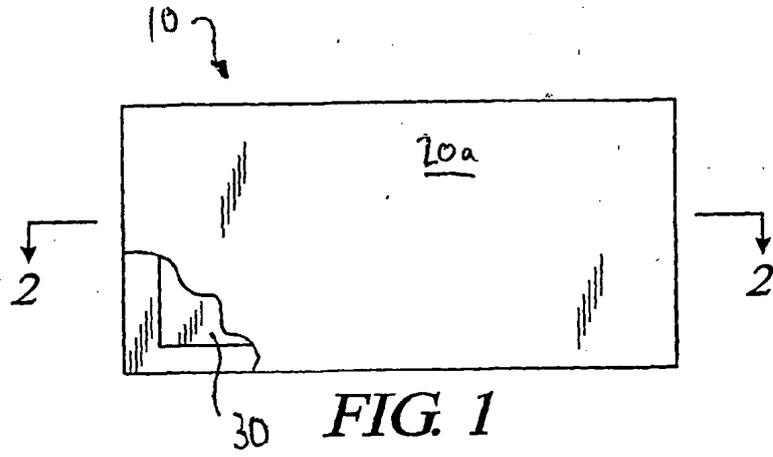
[0087] En la invención, ilustrada en las Figuras 3 y 4, una parte (denominada 30a) de la capa central (30) se extiende más allá de los bordes del artículo (10). De esta forma se puede soldar en un disipador de calor o elemento similar para mejorar el contacto y la unión del artículo (10) al disipador de calor cuando el artículo (10) se utiliza como material de aletas.

- 5 **[0088]** En otra realización adicional, ilustrada en las Figuras 5 y 6, se puede extraer una parte de una de las láminas (20a y 20b) (por lo general antes de la formación de las láminas (20a y 20b) en el artículo (10)) para exponer así una parte de la capa central (30). De esta forma se puede lograr un contacto más íntimo (es decir, un contacto operativo directo) entre una fuente de calor y la capa central (30), lo que incrementa la conducción de calor a la capa central (30) y, por consiguiente, a través del artículo (10).
- 10 **[0089]** En otra realización adicional, ilustrada en las Figuras 7 y 8, se forma la capa central con un material de malla (32), por ejemplo una malla de cobre, para mejorar el contacto térmico y físico entre las láminas (20a y 20b) y el material de malla (32).
- 15 **[0090]** Por consiguiente, la presente invención permite lograr una disipación o difusión eficaz de calor gracias al peso y a las ventajas anisotrópicas del grafito, así como a la formabilidad de metales como el aluminio. Estos objetivos no pueden alcanzarse utilizando materiales de disipación de calor más tradicionales, como por ejemplo el cobre o el aluminio, ya que debido a su alta densidad resultan con frecuencia indeseables para aplicaciones sensibles al peso.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un artículo compuesto (10) susceptible de ser utilizado para la disipación de calor, que comprende al menos dos láminas (20a y 20b) de partículas comprimidas de grafito exfoliado ubicadas a ambos lados de una capa central metálica (30) de un grosor inferior a 10 mm, en el que una parte de la capa central (30) se extiende más allá de un borde de al menos una de las láminas de grafito (20a y 20b), y adicionalmente en el que las láminas de grafito poseen una conductividad térmica a través del plano no mayor a aproximadamente 12 W/m K, y al menos un borde de cada una de las láminas de partículas comprimidas de grafito exfoliado están unidos entre sí.
- 10 2. El artículo de la reivindicación 1, en el que la capa central (30) comprende aluminio o cobre.
3. El artículo de la reivindicación 1, en el que la capa central (30) se encuentra en contacto operativo directo con una fuente de calor.
4. El artículo de la reivindicación 1, en el que las láminas (20a y 20b) de partículas comprimidas de grafito exfoliado poseen una conductividad térmica en el plano de al menos aproximadamente 140 W/m K.
- 15 5. El artículo de la reivindicación 1, en el que las láminas (20a y 20b) de partículas comprimidas de grafito exfoliado están impregnadas.
6. El artículo de la reivindicación 5, en el que las láminas (20a y 20b) de partículas comprimidas de grafito exfoliado están impregnadas con una resina.
7. El artículo de la reivindicación 1, en el que se utiliza un adhesivo para unir las láminas (20a y 20b) de partículas comprimidas de grafito exfoliado a la capa central metálica (30).

20



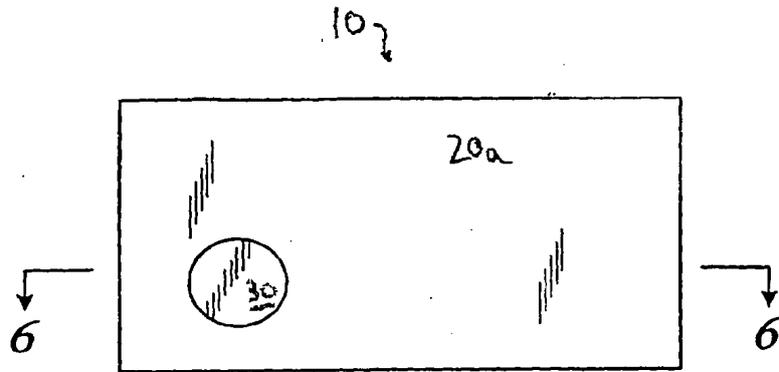


FIG. 5

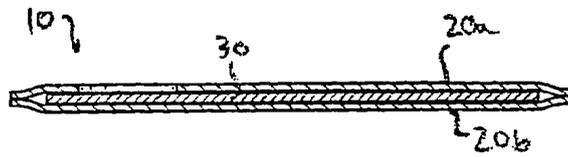


FIG. 6

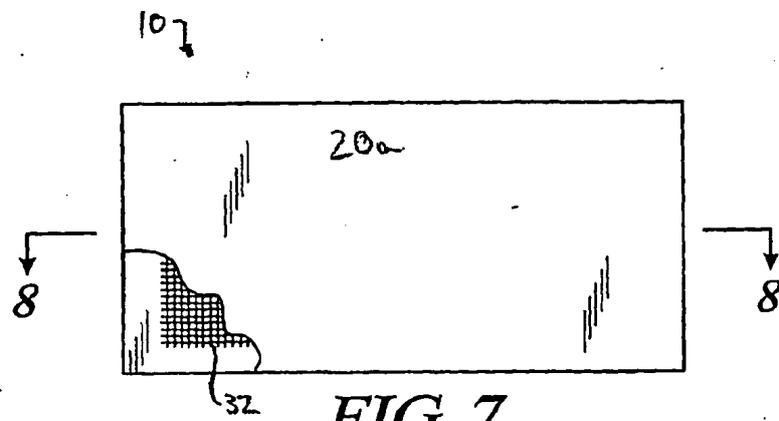


FIG. 7

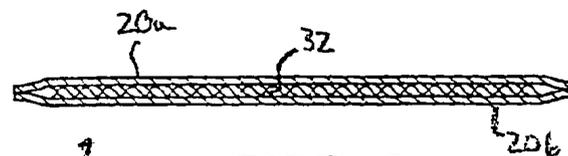


FIG. 8