

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 730**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/23** (2007.01)

**H01B 1/04** (2006.01)

**H01B 1/24** (2006.01)

**C09K 5/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.08.2011 PCT/EP2011/063866**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2012 WO12020099**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2011 E 11741607 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2603454**

54 Título: **Aglomerados de grafito expandido molidos, métodos de fabricación y aplicaciones de los mismos**

30 Prioridad:

**11.08.2010 US 372479 P**  
**11.08.2010 EP 10172468**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.02.2018**

73 Titular/es:

**IMERYS GRAPHITE & CARBON SWITZERLAND S.A. (100.0%)**  
**Strada Industriale**  
**6743 Bodio, CH**

72 Inventor/es:

**GRIVEI, EUSEBIU;**  
**ROTA, FABIO;**  
**RIETSCH, JEAN-CHRISTOPHE;**  
**ZUERCHER, SIMONE;**  
**GILARDI, RAFFAELE y**  
**SPAHR, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 655 730 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**

Aglomerados de grafito expandido molidos, métodos de fabricación y aplicaciones de los mismos

Campo de la divulgación

5 presente divulgación se refiere a aglomerados de grafito expandido molidos en forma granular para uso como un aditivo conductor, a métodos para su preparación, y a su uso en materiales compuestos tales como mezclas de polímeros, cerámicos y materiales minerales.

Antecedentes

El polvo de grafito es un agente de relleno prometedor (es decir, aditivo conductor) para polímeros térmica y eléctricamente conductores y otros materiales compuestos.

10 El grafito expandido o exfoliado, también conocido como nanogrfito o grafito nanoestructurado, ha atraído recientemente un mayor interés debido a sus excelentes propiedades de conductividad térmica y eléctrica. El grafito expandido supera al grafito no expandido y otros agentes de relleno conductores (por ejemplo, nitruro de boro, fibras de carbono, nanotubos de carbono) en términos de la conductividad térmica transferida a polímeros u otros materiales tales como cemento o materiales basados en yeso. La adición de grafito expandido a los materiales para suelos para  
15 aumentar la conductividad térmica del material compuesto es conocida en general en la técnica y, por ejemplo, se ha descrito en DE-OS-100 49 230 A1.

20 Sin embargo, las desventajas de agregar grafito expandido -a diferencia del grafito natural y sintético altamente cristalino convencional- a la masa del polímero son su difícil manejabilidad y procesabilidad, sus menores propiedades lubricantes, su menor resistencia a la oxidación y su capacidad de polvo. Además, el procesamiento de grafito expandido en los mezcladores de polímeros puede dar como resultado problemas de flujo que dificultan la extrusión del polímero, incluido el grafito expandido. Los problemas en particular surgen durante la alimentación del grafito expandido al extrusor.

25 El documento US 2009/0189125 de Grigorian et al. describe un proceso para preparar materiales compuestos poliméricos eléctricamente conductores que comprende mezclar carbono no predispersado con una emulsión que comprende un polímero en un disolvente líquido para obtener una dispersión del carbono en la matriz polimérica, seguido de eliminar el disolvente de la dispersión ("solución compuesta"). Grigorian et al., también describen como un ejemplo comparativo un proceso a escala de laboratorio en el que el grafito expandido se mezcló con polvos de polipropileno seco mediante mezclado mecánico (combinación) seguido del moldeo de la mezcla en láminas compuestas. Grigorian et al., no describe ningún problema de procesabilidad observado para el grafito expandido,  
30 tales como problemas relacionados con la alimentación del grafito expandido al extrusor.

35 Además, el documento US 2007/031704 asignado a SGL Carbon describe aditivos conductores para materiales de yeso compuestos de partículas de grafito expandido compactado hechas de láminas de grafito molidas. El grafito expandido se comprime primero en grandes estructuras bidimensionales (es decir, hojas de grafito) que tienen un espesor de entre 0.1 y 3 mm y una densidad entre 0.8 y 1.8 g/cm<sup>3</sup> y luego se corta, en un molino de corte, en partículas más pequeñas que tienen un diámetro entre 1 y 5 mm y una densidad aparente típicamente entre 0.12 y 0.25 g/cm<sup>3</sup>. Las partículas resultantes difieren en sus propiedades en comparación con la presente invención, particularmente en términos de la dureza de las partículas, que es sustancialmente mayor en las partículas descritas en el documento US 2007/031704. En particular, la dureza de las partículas de grafito expandido descritas en el documento US 2007/031704 tiene un efecto negativo en la conductividad térmica y en las propiedades mecánicas del producto  
40 compuesto en comparación con el grafito expandido en polvo.

De manera similar, la Solicitud de Patente JP sin examinar 2006-128027 describe miembros de moldeo separadores de celdas de combustible que comprenden, entre otros, partículas de grafito expandido que se obtuvieron comprimiendo grafito expandido en estructuras tridimensionales que posteriormente se pulverizaron en un polvo con un tamaño de grano promedio típicamente alrededor 100 µm.

45 El documento EP 0 735 123 A describe procedimientos para fabricar materiales compuestos de grafito basados en grafito expandido y usados en bombas de calor químicas o dispositivos de tratamiento para gases industriales. En el proceso descrito en el documento EP 0 735 123 A, el grafito expandido se densifica previamente en una matriz o laminado de macroescala mediante compresión o laminación. El compuesto compacto se procesa adicionalmente por impregnación y secado posterior, seguido por un paso de compresión final para llevar el producto de grafito a su forma final deseada. El documento EP 0 735 123 A no describe el uso del grafito como un aditivo conductor, por ejemplo  
50 para productos poliméricos.

55 El documento US 2008/0279710 A1 de Zhamu et al., describe un método para producir composiciones compuestas eléctricamente conductoras particularmente útiles como placas bipolares de celda de combustible. El método comprende mezclar polvo de grafito expandible (en oposición a expandido) con polvo de grafito no expandible y un aglutinante, seguido de la expansión del grafito expansible mediante tratamiento térmico. Posteriormente, la mezcla se comprime en compactos compuestos preformados a macroescala tales como láminas y bloques que luego se tratan

para activar el aglutinante en la composición dando como resultado las placas compuestas deseadas que se pueden usar en las celdas de combustible (véase, por ejemplo, el diagrama de flujo en la Figura 2a). La solicitud de patente parece describir la expansión de la porción de grafito expansible de una mezcla que comprende grafito expandible, grafito no expandible y un aglutinante, y el posterior curado de la mezcla mediante tratamientos combinados de compresión y aglutinante que conducen a compuestos de buena integridad mecánica mientras exhiben alta conductividad eléctrica transversal. Zhamu et al., no se preocupan por los polvos de grafito ya expandidos, sino que preparan mezclas con aglutinantes para producir directamente los compactos compuestos deseados como resultado de su proceso. Mientras que el documento US 2008/0279710 A1 señala que el grafito expandido es difícil de manipular en lo que respecta a mezclar con otros polvos tales como grafito no expandible, la solución presentada a este problema es mezclar los dos polvos de grafito antes de la exfoliación del grafito expansible, eludiendo el problema de manejo difícil debido a la baja densidad del grafito expandido.

En consecuencia, es un objeto de la invención proporcionar formas de grafito expandido que conserven la excelente conductividad térmica y eléctrica del grafito expandido en polvo a la vez que ofrecen una buena procesabilidad comparable con el grafito sintético o natural estándar, es decir, no expandido. Es un objeto adicional proporcionar un proceso para preparar tales formas ventajosas de grafito expandido y además proporcionar compuestos que comprenden tales formas ventajosas de grafito expandido. Finalmente, otro objetivo más es proporcionar aplicaciones y usos de polímeros conductores que comprendan dichas formas ventajosas de grafito expandido.

#### Resumen

Los inventores han encontrado que el grafito expandido puede molerse y posteriormente procesarse en aglomerados de grafito expandido molidos en forma granular que son comparativamente suaves, es decir, los aglomerados se "disuelven" (es decir, desaglomeran) en partículas más finas durante o después de su adición a un material de matriz, tal como un polímero, produciendo de este modo un material compuesto conductor que tiene una conductividad térmica (y eléctrica) excelente, mientras se preserva la estabilidad mecánica del material compuesto. Además, los aglomerados ofrecen mejores propiedades de manejo en comparación con el grafito expandido no procesado, que entre otras cosas ofrece una alimentación más fácil del aditivo de grafito al polímero durante la producción del polímero conductor.

Por lo tanto, según un primer aspecto, la presente invención se refiere a aglomerados de grafito que comprenden partículas de grafito expandido molidas compactadas entre sí, en donde dichos aglomerados están en forma granular. Dichos aglomerados representan un polvo (aunque con un tamaño de partícula más grande) que puede seguir fluyendo, en contraste con las partículas de grafito expandido compactado en forma de láminas u otros materiales compuestos tridimensionales compactos.

En otras palabras, los aglomerados de grafito de la presente invención representan un material en partículas que se puede caracterizar, por ejemplo, por su distribución de tamaño de partícula determinada por tamizado vibratorio suave según DIN 51938. Por ejemplo, ciertas realizaciones de los aglomerados de grafito expandido molidos de la presente invención se caracterizan preferiblemente por una distribución de tamaños en la que en el análisis según DIN 51938 de aproximadamente 10 a aproximadamente 80% en peso se retienen en un tamiz de 250  $\mu\text{m}$ , o de aproximadamente 10 a aproximadamente 60% en peso se retienen en un tamiz de 500  $\mu\text{m}$ , o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso se retiene en el tamiz de 1 mm, o menos de aproximadamente 5% en peso se retiene en un tamiz de 2 mm. Además, ciertas realizaciones de los aglomerados de grafito expandido molidos de la presente invención se caracterizan preferiblemente por gránulos que tienen un tamaño que varía de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 10 mm, o de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 4 mm.

Además, tales aglomerados pueden tener una dureza/suavidad de partícula que permite al menos una desaglomeración parcial y preferiblemente completa de las partículas durante el procesamiento para preparar un polímero conductor, es decir, desaglomeración en partículas que tienen un tamaño medio de partícula muy inferior 250  $\mu\text{m}$  o incluso por debajo de 100  $\mu\text{m}$ , lo que conduce a una distribución homogénea de las partículas de grafito expandido "disuelto" dentro de la matriz del polímero. En algunas realizaciones, los aglomerados de grafito de la presente invención pueden comprender al menos un componente adicional en forma de partículas, por ejemplo grafito natural, grafito sintético, negro de cabono, nitruro de boro, nitruro de aluminio, fibras de carbono, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, coque, polvos de plata, polvos de cobre o combinaciones de los mismos. Naturalmente, los aglomerados descritos en este documento no comprenden componentes adicionales que actúen como un aglutinante que contrarreste con la suavidad de partícula deseable de los aglomerados producidos.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se dirige a un método para fabricar aglomerados de grafito expandido molidos de la presente invención, donde el método comprende compactar partículas de grafito expandido molidas juntas para formar los aglomerados de grafito expandido molidos. En algunas realizaciones, el método incluye además trituración de material de grafito expandido para preparar un material de partida definido para usar durante la etapa de compactación para preparar los aglomerados. Opcionalmente, el método también puede incluir la preparación de grafito expandido a partir de materiales de grafito naturales o sintéticos, que se puede realizar intercalando un material de grafito y posteriormente expandiendo térmicamente el material de grafito para formar un material de grafito expandido. En la figura 1 se muestra un diagrama de flujo de proceso general para preparar ciertas realizaciones de los aglomerados de grafito expandido molidos de la presente invención.

Por lo tanto, los aglomerados de grafito expandido molidos que pueden obtenerse mediante el método anterior son un aspecto adicional de esta invención.

5 Otro aspecto más de la presente invención se refiere a la provisión de un polímero conductor que comprende los aglomerados de grafito expandido molidos de la presente invención, o que comprende partículas de grafito expandido compactado preparadas compactando o moldeando un material de grafito expandido en un artículo de macroescala (por ejemplo, una hoja de grafito expandido como se conoce en la técnica), y luego moler, cortar o triturar el artículo de grafito expandido moldeado en partículas de grafito expandido compactado que tienen el tamaño y la distribución de tamaños deseados. Los polímeros adecuados incluyen, pero no están limitados a, un polipropileno (PP), un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), una poliamida, un poliéster, un sulfuro de poliarileno, un poli(óxido de arileno), una polisulfona, un poliarilato, una poliimida, una poli(éter cetona), una polieterimida, un policarbonato, elastómeros (por ejemplo, caucho sintético y natural), elastómeros termoplásticos, copolímeros de los mismos o mezclas de los mismos.

10 Finalmente, un aspecto adicional de la invención se refiere al uso de tales polímeros conductores en la preparación de materiales térmicamente y eléctricamente conductores que pueden usarse en una variedad de aplicaciones tales como disipación de calor en iluminación LED, paneles solares, electrónica, etc., o como materiales intercambiadores de calor en mangueras geotérmicas, calefacción por suelo radiante y otras aplicaciones relacionadas.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa un diagrama de flujo general del proceso para preparar realizaciones particulares de los aglomerados de grafito expandido molidos de la presente invención.

20 La figura 2a demuestra la mayor capacidad de alimentación de los aglomerados de grafito expandido molidos en términos de producción máxima de un dosímetro gravimétrico Brabender FlexWall DDW-MD5-FW40 Plus-50 y un transportador de tornillo único en función de la densidad en compactación para realizaciones particulares de los aglomerados de grafito expandido molido.

25 La figura 2b compara la salida máxima del mismo dispositivo para los aglomerados de grafito expandido molidos con otros materiales conocidos en la técnica, que incluyen una hoja de grafito expandido molida, grafito sintético estándar y negro de carbono.

30 La Figura 2c muestra una sección transversal de la muestra de resistencia a la flexión rota. Imagen de la izquierda: imagen Laserscan Keyence VK-9700 de compuesto PPH-grafito con 25% de GEGA (es decir, realizaciones particulares de aglomerados de grafito expandido molidos de acuerdo con la presente invención); Imagen a la derecha: imagen SEM del compuesto de PPH-grafito con un 20% de ARRIBA (es decir, polvo de grafito expandido molido (no aglomerado) de TIMCAL Graphite & Carbon).

La Figura 3a muestra la conductividad térmica longitudinal y transversal de muestras de homopolímero de polipropileno (PPH, Sabic PP576P) que comprenden realizaciones particulares de aglomerados de grafito expandido molidos en función del contenido de carbono.

35 La figura 3b compara nuevamente la conductividad térmica longitudinal y transversal de muestras que contienen 20% en peso de aglomerados de grafito expandido molidos con muestras que contienen 20% en peso de una hoja de grafito expandido molida, grafito sintético estándar, negro de carbono y ningún aditivo en absoluto (100% PP)

40 La figura 4 compara la resistividad volumétrica determinada por el método de contacto de cuatro puntos según DIN 51911 de muestras de homopolímero de polipropileno (PPH, Sabic PP576P) que contienen 20% en peso de aglomerados de grafito expandido molidos con muestras que contienen 20% en peso de una lámina de grafito expandido grafito sintético y negro de carbono.

La Figura 5 representa la conductividad térmica y la resistividad volumétrica determinadas por el método de contacto de cuatro puntos según DIN 51911 para el homopolímero de polipropileno conductor en función del contenido (en peso) de los aglomerados de grafito expandido molidos de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención.

45 Las Figuras 6a y 6b ilustran la resistencia a la flexión y el módulo de flexión (ISO 178) para muestras de homopolímero de polipropileno (PPH, Sabic PP576P) que comprenden 20% en peso de aglomerados de grafito expandido molidos, lámina de grafito expandido molida, grafito sintético estándar, negro de carbono y sin aditivo de carbono, respectivamente.

50 Las Figuras 7a y 7b muestran datos de resistencia a la tracción y módulo de tracción (ISO 527) obtenidos para muestras de homopolímero de polipropileno (PPH, Sabic PP576P) que comprenden 20% en peso de aglomerados de grafito expandido molidos, grafito expandido molido, grafito sintético estándar, negro de carbono, y sin aditivo de carbono, respectivamente.

Las Figuras 8a y 8b ilustran las conductividades térmicas longitudinales y transversales, así como las propiedades mecánicas (resistencia a la flexión) para muestras que incluyen 20% de polvo de grafito expandido molido en

comparación con realizaciones particulares de aglomerados de grafito expandido molidos en PPH.

Las muestras usadas para las mediciones de conductividad térmica mostradas en las Figuras 3a y 3b, 5, 8a y 8b se prepararon usando un extrusor de doble tornillo corrotatorio con un alimentador lateral. Los aglomerados de grafito expandido molidos de las muestras se produjeron usando grafito expandido molido que tenía sustancialmente el mismo tamaño de partícula. Los cordones extrudidos se cortaron después de enfriar en agua y se moldearon por inyección para fabricar especímenes de resistencia a la tracción estándar. Las muestras para medidas de conductividad térmica se cortaron de la muestra de resistencia a la tracción y se midieron usando un instrumento Netzsch TCT 416.

La Figura 9 muestra imágenes de sección transversal de muestras de aglomerado de grafito expandido molido/PPH roto después de pruebas de resistencia a la tracción para tres muestras con realizaciones particulares de aglomerados que tienen densidades en compactación diferentes. Las imágenes muestran que a una alta densidad en compactación, los aglomerados no están bien dispersados en la PPH.

La Figura 10 muestra los resultados de las mediciones de tensión a la rotura para muestras que incluyen 10% de realizaciones particulares de aglomerados de grafito expandido molidos (con diferentes densidades en compactación) en PPH. Los aglomerados de grafito expandido molidos de ambas muestras se produjeron utilizando grafito expandido molido que tenía sustancialmente el mismo tamaño de partícula ( $d_{90}=53 \mu\text{m}$ ).

La Figura 11 representa los resultados de las mediciones de la resistencia al impacto para muestras que incluyen un 20% de realizaciones particulares de aglomerados de grafito expandido molidos producidos usando grafito expandido molido que tiene diferentes tamaños de partícula en PPH. Las densidades de en compactación de los aglomerados de grafito expandido molidos fueron similares ( $0.14\text{-}0.18 \text{ g/cm}^3$ )

La Figura 12 muestra una comparación gráfica entre la cantidad de realizaciones particulares de aglomerados de grafito expandido molidos y partículas de grafito expandido compactado mayores de  $250 \mu\text{m}$  medidas mediante tamizado por vibración suave de acuerdo con DIN 51938.

La figura 13 muestra una comparación gráfica entre los resultados de realizaciones particulares de aglomerados de grafito expandido molidos y partículas de grafito expandido compactado en términos de su dureza determinada por tamizado mecánico con enjuague con agua de acuerdo con EN ISO 787-18:1983.

La Figura 14 ilustra el grado de dispersión en el polímero en virtud de un aparato de prueba de matriz de filtro según DIN EN13900-5. Los aglomerados de grafito expandido molidos con  $<0.4\%$  de partículas duras (Muestra GEGA 1) y aglomerados de grafito expandido molidos con  $8\%$  de gránulos duros (Muestra GEGA 2) se combinaron en PP (Sabic 576P) al  $5\%$  de carga y se extrudieron durante 15 minutos con un tamaño de malla de filtro de  $150 \mu\text{m}$ .

Las Figuras 15 a 19 muestran diversas configuraciones y dispositivos para preparar realizaciones particulares de aglomerados de grafito expandido molidos de la presente invención.

Descripción detallada de realizaciones de ejemplo de la invención

Aglomerados de grafito expandido molidos

Los aglomerados de grafito expandido molidos en forma granular (es decir, grafito expandido molido granulado o granular, también denominados en el presente documento aglomerados de grafito, "aglomerados" o "gránulos") se han desarrollado para su uso como aditivo térmica y/o eléctricamente conductor. Dichos aglomerados presentan, entre otros, mejores propiedades de manipulación y de capacidad de alimentación en comparación con el grafito expandido convencional, particularmente cuando el aditivo se mezcla en un polímero, en mezcladores (por ejemplo, mezcladores extrusores de doble tornillo), para producir materiales compuestos que tienen una excelente conductividad térmica y eléctrica así como propiedades mecánicas favorables (por ejemplo, véanse las Figuras 2a y 2b, que demuestran una ventajosa capacidad de alimentación en extrusoras). Las propiedades de procesamiento mejoradas se proporcionan produciendo los aglomerados de grafito expandido molidos con una densidad en compactación ajustable tal que los aglomerados de grafito expandido molidos son suaves, de dureza media o copos duros que fluyen libremente durante su alimentación a los mezcladores y extrusoras.

Sin desear estar ligado a una teoría particular, se cree que ciertas realizaciones de los aglomerados de grafito expandido molidos de la presente invención exhiben menos espolvoreo, mejor capacidad de alimentación, y mejor dispersión cuando se agregan a materiales de matriz (por ejemplo, polímeros) debido a los aglomerados que tienen una baja resistencia a los gránulos de manera que se disuelven sustancial o completamente en los polímeros al actuar sobre la tensión de cizallamiento de un mezclador o cualquier otro aparato adecuado para facilitar la adición y mezcla de los aglomerados con el material de la matriz. El esfuerzo cortante disuelve así los aglomerados para producir escamas de grafito expandido prístinas distribuidas homogéneamente en el polímero (ver Figura 2c). Como se usa en el presente documento, "escamas de grafito expandido prístinas" o "polvo de grafito expandido prístino" se refiere a grafito expandido no aglomerado o sustancialmente no aglomerado, por ejemplo, partículas de grafito expandido molido como se describe aquí antes de su compactación a aglomerados.

5 En algunas realizaciones, los aglomerados de grafito expandido molidos tienen una densidad aparente que varía de aproximadamente 0.08 a aproximadamente 1.0 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de aproximadamente 0.08 a aproximadamente 0.6 g/cm<sup>3</sup>. Aunque una mayor densidad en compactación (por ejemplo, escamas más duras) generalmente resulta en una mejor capacidad de alimentación (es decir, la salida máxima del alimentador, véase de nuevo la Figura 2a) y una mayor productividad general, la alta densidad en compactación puede tener efectos perjudiciales en las propiedades mecánicas del polímero conductor. Por ejemplo, una densidad en compactación más alta puede dar como resultado una escasa dispersión del grafito expandido en la matriz de polímero. Por lo tanto, en realizaciones particulares, los aglomerados de grafito expandido molidos tienen una densidad en compactación media que varía de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 0.4 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de aproximadamente 0.12 a aproximadamente 0.3 g/cm<sup>3</sup> y lo más preferiblemente de aproximadamente 0.15 a aproximadamente 0.25 g/cm<sup>3</sup> para una relación mejorada entre la capacidad de carga y la dispersión en el polímero.

15 Se apreciará que en la práctica el grafito expandido molido podría no aglomerarse en su totalidad, es decir, el producto aglomerado de grafito expandido molido contendrá típicamente una cierta cantidad de partículas no aglomeradas ("sin aglomerar"), especialmente si el producto no se somete a una etapa de tamizado final que pueda ser capaz de eliminar partículas más pequeñas no aglomeradas del producto obtenido.

20 En ciertas realizaciones, las partículas de grafito expandido molido que forman los aglomerados tienen un tamaño de partícula medio (d<sub>50</sub>), medido por difracción láser, que varía de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 500 µm, preferiblemente de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 200 µm y la mayoría preferiblemente de aproximadamente 30 µm a aproximadamente 100 µm. En algunas realizaciones, el tamaño de partícula d<sub>90</sub>, medido por difracción láser, del grafito expandido molido varía de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 1200 µm. En otras realizaciones, el tamaño de partícula d<sub>90</sub> del grafito expandido molido varía de aproximadamente 30 µm a aproximadamente 200 µm.

25 En términos de tamaño de partícula y distribución, ciertas realizaciones de los aglomerados de grafito expandido molidos pueden definirse por una distribución de tamaño de partícula característica determinada por tamizado por vibración suave según DIN 51938. Por ejemplo, ciertas realizaciones de los aglomerados de grafito expandido molidos de la presente invención se caracterizan preferiblemente por una distribución de tamaños en la que en el análisis según DIN 51938 de aproximadamente 10 a aproximadamente 80% en peso se retienen en un tamiz de 250 µm, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 60% en peso se retienen en el tamiz 500 µm, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso se retiene en el tamiz de 1 mm, o menos de aproximadamente 5% en peso se retiene en un tamiz de 2 mm.

30 Ciertas realizaciones de los aglomerados de grafito de la presente invención tienen gránulos con un tamaño que varía de aproximadamente 100 µm a aproximadamente 10 mm y preferiblemente de aproximadamente 200 µm a aproximadamente 4 mm. En ciertas realizaciones, el tamaño de gránulo de los aglomerados de la invención varía de aproximadamente 250 µm a aproximadamente 1000 µm. Por supuesto, dependiendo de las circunstancias, también se pueden producir aglomerados con un tamaño diferente. En general, el tamaño y la densidad del aglomerado de los aglomerados se pueden ajustar variando ciertos parámetros del proceso durante la compactación/granulación de acuerdo con ciertas realizaciones de los métodos de la presente invención como se explica con más detalle a continuación.

35 En realizaciones particulares, los aglomerados de grafito de la presente invención tienen al menos aproximadamente 10% en peso de los aglomerados por encima de un tamiz de malla de 250 µm después de tamizado por vibración suave, preferiblemente al menos aproximadamente 25% en peso de los aglomerados por encima de malla 250 µm. tamizar después del tamizado por vibración suave, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 40% en peso de los aglomerados por encima de un tamiz de malla de 250 µm después de tamizar con vibración suave de acuerdo con DIN 51938 (véase la Figura 12).

45 Algunas realizaciones de los aglomerados de grafito expandido molidos se caracterizan por un área superficial BET específica que varía de aproximadamente 8 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g, y preferiblemente de aproximadamente 12 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 100 m<sup>2</sup>/g, y la mayoría preferiblemente desde aproximadamente 15 m<sup>2</sup>/g hasta aproximadamente 50 m<sup>2</sup>/g. En otras realizaciones más, los aglomerados de grafito expandido molidos tienen un área superficial BET específica que varía de aproximadamente 20 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 30 m<sup>2</sup>/g.

50 Ciertas realizaciones de los aglomerados de grafito expandido molidos de la presente invención se caracterizan por una dureza/suavidad de partícula que permite al menos una desaglomeración sustancial, pero en la mayoría de los casos casi completa, durante el procesamiento de los aglomerados cuando se preparan ciertas realizaciones de los polímeros conductores de la presente invención. En otras palabras, los aglomerados se "disolverán" en gran medida, o completamente, en partículas de grafito expandido prístinas una vez mezclados en el material polimérico compuesto.

55 Por lo tanto, en ciertas realizaciones, se prefiere que la suavidad de partícula de los aglomerados se ajuste de manera que al menos aproximadamente 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95% o 98% de los aglomerados se disuelven en partículas con un tamaño de partícula medio (d<sub>50</sub>) de <250 µm durante o después de la alimentación de los aglomerados en un material compuesto tal como un polímero. Se apreciará que una vez que los aglomerados de grafito se mezclan en, por ejemplo, el polímero, el tamaño de partícula es más difícil de determinar

mediante métodos de medición de tamaño de partícula convencionales. Sin embargo, las partículas pueden, por ejemplo, visualizarse mediante técnicas adecuadas tales como formación de imágenes láser o SEM. Tales técnicas permiten la determinación del tamaño de partícula y la distribución de las partículas de grafito expandido en el polímero al menos de una manera semicuantitativa, como se ilustra en la Figura 2c.

- 5 Otra forma de determinar el grado de dispersión en el polímero es mediante el uso de un aparato de ensayo de matriz de filtro según DIN EN13900-5, en el que el aparato consiste en un cabezal con un sensor de presión adicional y un portafiltro que se puede agregar a una extrusora de doble tornillo. Aglomerados de grafito expandido molidos con <0.4% de "gránulos duros", es decir, gránulos que quedan en el tamiz después de la prueba mecánica de enjuague con agua como se describe a continuación (Muestra 1 de GEGA) y aglomerados de grafito expandido molidos con 8% de "gránulos duros" (Muestra 2 de GEGA) se combinaron en PP (Sabic 576P) al 5% de carga y se extrudieron durante 10 15 minutos con un tamaño de malla de filtro de 150  $\mu\text{m}$ . Del gráfico de presión vs tiempo que se muestra en la Figura 14, es evidente que las partículas duras presentes en la Muestra 2 de GEGA no se dispersan bien durante la extrusión, lo que conduce a una alta presión, mientras que la Muestra 1 de GEGA con una baja cantidad de gránulos duros conduce a un aumento significativo de la presión en el filtro. Esto indica que los gránulos blandos se dispersan fácilmente en el polímero por las fuerzas de cizallamiento en equipos de doble tornillo, mientras que los gránulos duros no se dispersan bien durante la composición de doble tornillo.

En algunas realizaciones, la dureza de la partícula aumenta al aumentar la densidad en compactación. Se ha encontrado que para ciertos polímeros y bajo condiciones de proceso particulares, una densidad en compactación superior a aproximadamente 0.4  $\text{g/cm}^3$  a aproximadamente 0.6  $\text{g/cm}^3$  ya no conducirá a una desaglomeración suficiente en el polímero, con la consecuencia de que la distribución de grafito expandido en el polímero compuesto ya no es homogéneo, es decir, da como resultado una baja desaglomeración y una escasa dispersión de los aglomerados de grafito expandido molidos en el polímero, formando así grandes masas de aglomerado de grafito. Dichas realizaciones tienen un alargamiento a la rotura más bajo (es decir, una disminución en la tensión a la rotura). En ciertas realizaciones, la densidad aparente de los aglomerados se ajusta para que no exceda aproximadamente 25 0.3  $\text{g/cm}^3$  o incluso aproximadamente 0.25  $\text{g/cm}^3$ , aunque se apreciará que la densidad máxima admisible del golpe depende de la aplicación particular y de los parámetros de proceso aplicados al producir el material compuesto de polímero.

Por lo tanto, en tales realizaciones, se prefiere que la suavidad de partícula de los aglomerados se ajuste de tal manera que una porción sustancial de los aglomerados se disuelva en las partículas de grafito expandido molidas prístinas durante la alimentación de los aglomerados en un polímero tal que las propiedades térmicas y mecánicas del material compuesto son las mismas o similares a las composiciones hechas con grafito expandido molido.

Las realizaciones adicionales de los aglomerados de grafito de la presente invención también pueden definirse mediante otros parámetros que pueden determinarse por métodos estándar antes de mezclar los aglomerados en el polímero. Una prueba adecuada para determinar la dureza de los gránulos es la prueba de tamizado mecánico con enjuague con agua según EN ISO 787-18:1983 (véase la Figura 13). En el aparato de prueba, el material a ensayar se dispersa en agua y se lleva a un movimiento centrífugo mediante un sistema de chorros de agua en rotación. El agua lava las finas partículas a través del tamiz, y las partículas gruesas y duras quedan retenidas en el tamiz. El residuo en el tamiz se seca y se pesa. Utilizando un tamaño de malla de 250  $\mu\text{m}$ , se examinarán 10 g de aglomerados de grafito de 250  $\mu\text{m}$  (que se aislaron previamente mediante tamizado por vibración suave con un tamiz de malla de 40 250  $\mu\text{m}$  según DIN 51938) y 10 minutos de tamizado, menos de aproximadamente 20% (p/p), preferiblemente menos de aproximadamente 10% (p/p) o menos de aproximadamente 5% (p/p), y más preferiblemente menos de aproximadamente 2% (p/p) de las partículas con un tamaño >250  $\mu\text{m}$  quedará en el tamiz. En realizaciones preferidas de este aspecto de la invención, los aglomerados tienen una densidad aparente que varía de aproximadamente 0.15  $\text{g/cm}^3$  a aproximadamente 0.20  $\text{g/cm}^3$ , en la que menos de aproximadamente 2%, preferiblemente menos de 1% o incluso menos de 0.6% de las partículas permanecen en el tamiz, es decir, tienen un tamaño de >250  $\mu\text{m}$  como se determina en la prueba de tamizado mecánico con enjuague con agua según EN ISO 787-18:1983.

Algunas realizaciones de los aglomerados de grafito de la presente invención se pueden caracterizar adicionalmente por su velocidad de salida máxima en un dosímetro gravimétrico, que es un parámetro que refleja las propiedades de capacidad de carga del material de aglomerado durante la producción del polímero compuesto. En algunas realizaciones, la salida máxima de ciertas realizaciones de los aglomerados de grafito expandido molidos de la invención en un dosímetro gravimétrico Brabender FlexWall DDW-MD5-FW40 Plus-50 (Brabender Technologie KG, Duisburg, Alemania, <http://www.brabender-technologie.com>) es al menos aproximadamente 6 kg/h con una densidad en compactación de aproximadamente 0.125  $\text{g/cm}^3$  y al menos aproximadamente 12 kg/h con una densidad en compactación de aproximadamente 0.25  $\text{g/cm}^3$ . Preferiblemente, la salida máxima es incluso mayor, tal como al menos 55 aproximadamente 8 kg/h con una densidad en compactación de aproximadamente 0.15  $\text{g/cm}^3$  y al menos 15 kg/h con una densidad en compactación de aproximadamente 0.25  $\text{g/cm}^3$  (véase, por ejemplo, Figura 2a).

Las realizaciones particulares de los aglomerados de grafito expandido molidos desarrollados no solo poseen mejor manejo y mayor capacidad de alimentación en comparación con los materiales de grafito expandido no granular, sino que también proporcionan propiedades mejoradas en los polímeros conductores en comparación con los aditivos de grafito convencionales (véase, por ejemplo, 2b, 3b, 4, 6a y 6b, 7a y 7b). Además, en ciertas realizaciones se ha observado que la conductividad térmica y eléctrica conferida por la adición del material de grafito expandido

permanece esencial o sustancialmente igual cuando los aglomerados que se describen aquí se agregan en lugar de polvos de grafito expandido molidos en forma no compactada ( ver, por ejemplo, Figuras 8a y 8b).

En ciertas realizaciones, los aglomerados de grafito de la presente invención pueden comprender al menos un componente adicional en forma de partículas. Se puede agregar una variedad de aditivos, solos o en combinación, al material de grafito expandido molido, típicamente antes de la aglomeración. En algunas realizaciones, los aditivos pueden mezclarse con los aglomerados de grafito expandido molidos antes de que la mezcla se añada a un material de matriz compuesta. Entre los aditivos que se pueden utilizar para estos fines están, por ejemplo, grafito natural, grafito sintético, negro de carbono, nitruro de boro, nitruro de aluminio, fibras de carbono, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, coque, polvos de plata, polvos de cobre, polvos de óxido de aluminio, fibras de acero, PAN, fibras de grafito, carburo de silicio, grafeno o combinaciones de los mismos. El polvo de grafito expandido molido y el componente adicional se pueden mezclar juntos en una amplia gama de fracciones de diferentes pesos. Por ejemplo, la relación en peso puede variar de aproximadamente 95%:5% a aproximadamente 5%:95%, dependiendo del propósito de los aglomerados resultantes y los requisitos específicos de la aplicación prevista.

En realizaciones particulares, el grafito expandido molido se mezcla con los otros polvos (por ejemplo, grafito natural, grafito sintético, negro de carbono, nitruro de boro, nitruro de aluminio, fibras de carbono, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, coque, polvos de plata, polvos de cobre, etc.), y la mezcla resultante se compacta a continuación para obtener aglomerados que contienen al menos dos componentes diferentes. La ventaja de tales mezclas es la mejora de algunas propiedades del material de matriz lleno. Por ejemplo, las mezclas de aglomerados con nanotubos de carbono, negro de carbono o grafito fino pueden mejorar las propiedades mecánicas, mientras que las mezclas de aglomerados con grafito pueden reducir el desgaste. Además, las mezclas de aglomerados con nitruro de boro permiten que un polímero que sea térmicamente conductor sea eléctricamente aislante.

#### Métodos para hacer aglomerados de grafito expandidos molidos

Los aglomerados de grafito expandido molidos en forma granular se pueden preparar mediante una variedad de procesos diferentes, algunos de los cuales se describirán aquí con más detalle. En realizaciones particulares, estos procesos aumentan la densidad en compactación del polvo de grafito expandido a través de la formación de aglomerados más grandes. Al mismo tiempo, estos aglomerados pueden ser lo suficientemente blandos para disolverse sustancialmente una vez mezclados en el material compuesto de la matriz, con el fin de transmitir el rendimiento extraordinario del grafito expandido prístino a este último. En ciertas realizaciones, el proceso de granulación no cambia sustancialmente el área superficial BET específica de los aglomerados de grafito expandido molidos resultante en comparación con el polvo de grafito expandido, lo que indica que el proceso no da como resultado la destrucción parcial del grafito expandido (es decir, recompactación a grafito por tensión de cizalladura).

Por consiguiente, en otro aspecto la presente invención proporciona métodos para producir los aglomerados de grafito expandido molidos de la invención que comprenden la etapa de compactar partículas de grafito expandido molidas juntas para formar los aglomerados de grafito expandido molidos. Por ejemplo, el grafito expandido molido puede compactarse mediante compactación mecánica seca. Por lo tanto, los métodos desarrollados tienen la ventaja de proporcionar aglomerados o gránulos de grafito expandido mediante granulación mecánica seca sin la adición de aditivos. Al elegir parámetros de compactación particulares, se pueden crear aglomerados de grafito expandido molidos con diferentes densidades en compactación que consisten en escamas blandas, medianas o duras, proporcionando de ese modo las propiedades deseadas que se describen en este documento.

En algunas realizaciones, los aglomerados de grafito expandido molidos formados por este proceso de compactación pueden tener una densidad en compactación que varía de aproximadamente 0.15 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0.25 g/cm<sup>3</sup>. En otras realizaciones, la densidad en compactación varía de aproximadamente 0.12 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0.3 g/cm<sup>3</sup> o de aproximadamente 0.10 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0.4 g/cm<sup>3</sup>. En ciertas realizaciones, el tamaño de los aglomerados de grafito expandido molidos producidos por los métodos descritos en el presente documento varía de aproximadamente 0.1 mm (100 μm) a aproximadamente 10 mm, aunque en muchos casos el tamaño de los aglomerados será de aproximadamente 200 μm a aproximadamente 4 mm y preferiblemente de aproximadamente 250 μm y aproximadamente 1000 μm. Se apreciará que el tamaño de partícula y la distribución de tamaño deseados de los aglomerados se pueden ajustar o afinar mediante, por ejemplo, una etapa de tamizado adicional después de la compactación.

Al realizar la compactación después de la etapa de molienda, es posible mezclar opcionalmente el grafito expandido molido con al menos otro polvo (por ejemplo, grafito natural, grafito sintético, negro de carbono, nitruro de boro, nitruro de aluminio, fibras de carbono, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, coque, polvos de plata, polvos de cobre, o combinaciones de los mismos) en un amplio intervalo de diferentes fracciones en peso, y luego compactan la mezcla para obtener aglomerados que contienen diferentes polvos. La ventaja de tales mezclas es la mejora potencial de ciertas propiedades del compuesto. Por ejemplo, las mezclas de aglomerados con nanotubos de carbono, negro de carbono o grafito fino pueden mejorar las propiedades mecánicas, mientras que las mezclas de aglomerados con grafito adicional pueden mejorar las propiedades lubricantes del compuesto de polímero. Además, las mezclas de aglomerados con nitruro de boro permiten que un polímero que sea térmicamente conductor sea eléctricamente aislante. Las relaciones de peso pueden variar ampliamente y varían, por ejemplo, de aproximadamente 95%:5% a aproximadamente 5%:95% (p/p), aunque puede ser posible o incluso necesario que ciertos aditivos se sumen solo

hasta aproximadamente 5% (p/p), o incluso menos, tal como hasta aproximadamente 4, aproximadamente 3, aproximadamente 2 o aproximadamente 1% de la masa de grafito expandido molido. En algunas realizaciones, la relación de % en peso (grafito expandido molido: otro polvo) es 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80 o 10:90.

5 La compactación del material de grafito expandido molido se puede llevar a cabo en una variedad de configuraciones diferentes que emplean equipos generalmente conocidos y usados en la técnica para materiales en partículas, aunque no necesariamente grafito. De hecho, muchas publicaciones y documentos de patente describen métodos y dispositivos adecuados para compactar materiales en forma de polvo, como se describe a continuación.

10 J.R. Johanson, "A rolling theory for granular solids", Journal of Applied Mechanics Series E 32, 842-848, 1965, describió un modelo teórico desarrollado sobre compactación de rodillos que permite predecir la presión superficial, el par y la fuerza de separación de los rodillos de las características físicas del polvo y las dimensiones de los rodillos. A. Falzone et al., "Effect of Changes in Roller Compactor Parameters on Granulations Produced by Compaction", Drug Development and Industrial Pharmacy 18(4), 469-489, 1992, estudiaron la influencia de los parámetros del compactador, velocidad del rodillo, alimentación horizontal velocidad y velocidad de alimentación vertical en las características del producto. Los autores encontraron que la velocidad de alimentación horizontal y la velocidad del rodillo tienen los mayores efectos sobre los cambios en las características de granulación.

Z. Drzymala, "Research into the briquetting process for improved design of briquetting machines", Materials & Design 15(1), 33-40, 1993, analiza un modelo matemático que describe un proceso de compactación de rodillos de materiales de grano fino.

20 S.G. von Eggelkraut-Gottanka et al., "Roller Compaction and Tableting of St. John's Wort Plant Dry Extract Using a Gap Width and Force Controlled Roller Compactor. I. Granulation and Tableting of Eight Different Extract Batches", Pharmaceutical Development and Technology 7(4), 433-445, 2002, investigó la influencia de los parámetros de compactación sobre la calidad del gránulo de un extracto seco de hierbas. P. Guion and O. Simon, "Roller press design - influence of force feed systems on compaction", Powder Technology 130, 41-48, 2003 describen una variedad de diferentes diseños de rodillo de prensa y los parámetros de la máquina se discuten con un enfoque en la identificación la interacción entre los parámetros de la máquina y la calidad compacta.

25 K. Sommer and G. Hauser, "Flow and compression properties of feed solids for roll-type presses and extrusion presses", Powder Technology 130, 272-276, 2003, elaboran sobre los antecedentes teóricos de la compresión de rodillos discutiendo la influencia de los diferentes parámetros en las propiedades del producto. L. Grossmann et al., "Empirical Study of the Compaction of Cohesive Bulk Solids in a Roll Press", Aufbereitungstechnik 47(6), 22-29, 2006, estudiaron el efecto de los parámetros de máquina en la compactación en una prensa de rodillo y parámetros examinados fueron la fuerza de presión y la relación de velocidad entre el tornillo de alimentación y los rodillos.

30 El artículo de revisión de Y. Teng et al., "Systematical approach of formulation and process development using roller compaction", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 73, 219-229, 2009, se centró en la compactación con rodillos de fármacos. Los parámetros relevantes se identificaron como fuerza de compactación, velocidad del rodillo y velocidad del tornillo de alimentación. En G. Reynolds et al., "Practical application of roller compaction process modelling", Computers and Chemical Engineering 34, 1049-1057, 2010, los autores demostraron la influencia de los diferentes parámetros de la máquina, balanceo del rodillo, velocidad del rodillo, presión del rodillo, velocidad del tornillo en la densidad del granulado, y la diferencia entre el modelo y los datos observados.

40 El documento EP 0 310 980 B1 (K. Wernecke et al., Alexanderwerk AG (DE)) describe un proceso que usa una prensa de rodillo para producir material compactado con grumos a partir de yeso de gas de combustión finamente dispersado. De forma similar, el documento EP 1 230 004 (A. Eggert, Alexanderwerk AG (DE)) se refiere a un sistema de compactación para material a granel que se suministra a una prensa de rodillo mediante un tornillo de alimentación. Este sistema también es una realización para producir los materiales de aglomerado de grafito compactado de ciertas realizaciones de la presente invención.

45 Por consiguiente, existe abundante conocimiento en la técnica acerca de la aglomeración de materiales sólidos en general, que incluye los parámetros que influyen en las propiedades de las partículas tales como el tamaño de partícula, la forma y la dureza de la partícula. A continuación, se describen con más detalle varios procesos y aparatos a modo de ejemplo para realizar los aglomerados de grafito expandido molidos.

50 Ejemplos ilustrativos para elaborar formas de realización de aglomerados de grafito expandido molidos

55 En ciertas realizaciones, la etapa de compactación (es decir, la aglomeración) se puede llevar a cabo mediante un proceso que emplea un compactador de rodillo. Por ejemplo, un dispositivo adecuado es el Roller Compactor PP 150, fabricado por Alexanderwerk AG, Remscheid, Alemania. En este proceso, la densidad en compactación deseada se logra ajustando la velocidad de alimentación, la separación del rodillo y el tamaño del tamiz (ver Figuras 15 y 16, respectivamente, para dos configuraciones diferentes). Preferiblemente, las partículas de grafito expandido molido se alimentan con la ayuda de un tornillo a un par de rodillos contrarrotatorios para producir un preaglomerado, seguido por una etapa de aglomeración fina por lo que los preaglomerados se empujan a través de un tamiz que ayuda a definir el tamaño de aglomerado deseado.

En realizaciones alternativas, la aglomeración se lleva a cabo mediante un proceso que emplea un granulador de matriz plana, descrito por ejemplo en DE-OS-343 27 80 A1. En este proceso, la densidad en compactación se ajusta por el espacio entre los rodillos, la matriz y el tamaño de la matriz, y la velocidad de las cuchillas giratorias. Preferiblemente, las partículas de grafito expandido molido se presionan a través de una matriz mediante rodillos trituradores de molde, seguido de corte de las partículas de grafito preaglomeradas al tamaño deseado con medios adecuados tales como cuchillas giratorias (véase la Figura 17).

En aún otra realización de procedimiento alternativa, la aglomeración se logra mediante un proceso que emplea un granulador de mezcla de perno o un granulador de tambor rotatorio (véase la Figura 18). Varias patentes describen estos sistemas de granulación para la aglomeración de diferentes tipos de polvos, por ejemplo, los documentos US 3,894,882, US 5,030,433 y EP 0 223 963 B1. En estas variantes del proceso, la densidad en compactación se ajusta por la velocidad de alimentación, el contenido de humedad, la elección y concentración de los aditivos y el eje de la clavija o la velocidad de rotación del tambor, respectivamente.

En aún otra realización alternativa del método, la aglomeración se lleva a cabo mediante un proceso de lecho fluidizado, mediante un proceso de secado por pulverización o mediante un proceso de secado por pulverización en lecho fluidizado (véase la Figura 19).

Un procedimiento de lecho fluidizado para preparar ciertas realizaciones de los aglomerados de la presente invención se puede llevar a cabo usando los aparatos descritos (para la aglomeración/granulación de diferentes polvos) en varias patentes tales como DE 199 04 657 A1 y DE 100 14 749 B4. Un proceso de secado por pulverización adecuado puede utilizar el aparato descrito (nuevamente para la granulación de diferentes polvos) en CH 359 662, US 7,449,030 B2, EP 0 469 725 B1 y JP 4113746 B2. Finalmente, los documentos EP 1 227 732 B1, EP 0 729 383 B1 y WO 01/03807 A1 describen por ejemplo (para la granulación de diferentes polvos, no grafito) un secador por pulverización de lecho fluidizado adecuado que puede emplearse en los procedimientos de aglomeración descritos en este documento.

En la sección de Ejemplos adelante se describen procesos a modo de ejemplo en más detalle.

En algunas realizaciones de este aspecto de la invención, el método para preparar realizaciones particulares de los aglomerados de la invención comprende además la trituración de un material de grafito expandido para formar partículas de grafito expandido molidas que pueden usarse posteriormente en la etapa de compactación/aglomeración. Dichas realizaciones del método comienzan con la provisión de grafito expandido que luego se tritura o muele a la distribución de tamaño de partícula deseada.

En ciertas realizaciones, el grafito expandido puede ser molido con aire, molido autógenamente o molido mecánicamente. En realizaciones particulares, la trituración del grafito expandido deslaminada al menos una porción del grafito expandido o destruye la morfología vermicular del grafito expandido, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el grafito expandido se puede triturar para tener un tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) que varía de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ , aunque en muchos casos el  $d_{50}$  oscilará de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  o incluso rango de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  o aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ . En algunas realizaciones, el tamaño de partícula  $d_{90}$  del grafito expandido molido varía de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 1200  $\mu\text{m}$ . En otras realizaciones, el tamaño de partícula  $d_{90}$  del grafito expandido molido varía de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 500  $\mu\text{m}$  o de 30  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ .

En otras realizaciones de este aspecto de la invención, el método comprende además la preparación del grafito expandido a partir de materiales de grafites naturales o sintéticos mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica. Por ejemplo, las escamas de grafito natural purificado se tratan, opcionalmente por impregnación al vacío, por ejemplo con mezclas de ácido (como por ejemplo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HNO}_3$ ) y un agente de oxidación (por ejemplo, peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$  o un compuesto de sulfato de amonio como peroxodisulfato de amonio,  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$  o permanganato de potasio,  $\text{KMnO}_4$ ), hasta que estos compuestos se empapan entre las capas de grafito y se intercalen dentro de las láminas de grafito de la estructura cristalina de grafito. Después de filtrar y lavar el grafito intercalado, el grafito tratado con ácido se calienta a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición de los compuestos intercalados, que generalmente está a temperaturas superiores a aproximadamente 600 a aproximadamente 700  $^\circ\text{C}$ , y preferiblemente a aproximadamente 1000  $^\circ\text{C}$ , bajo atmósfera inerte o reduciendo la atmósfera de gas, para obtener el material de grafito expandido o exfoliado.

En algunas realizaciones, se usa un grafito expandido térmicamente en su forma vermicular. Las expresiones "grafito expandido térmicamente en su forma vermicular" o "grafito expandido vermicular" como se usan en el presente documento, se refiere a la forma de grafito expandido tal como se obtiene directamente después de la expansión térmica en una morfología de forma vermicular. En particular, significa que el grafito expandido vermicular está en su forma nativa tal como se obtiene directamente después de la expansión térmica. El grafito expandido térmicamente, cuando se expande suficientemente en su eje c cristalino, de su dimensión z inicial, tiene una morfología vermicular, es decir, una estructura similar a un acordeón o similar a un gusano.

Se debe mencionar que ni el tamaño de partícula ni la forma de partícula indican la presencia de grafito en una morfología vermicular. Es la textura del grafito expandido la que identifica claramente la morfología vermicular. La

5 determinación de la distribución del tamaño de partícula por difracción láser en el caso de materiales altamente anisotrópicos como el grafito vermicular expandido conduce a grandes desviaciones de los tamaños reales de partículas ya que el método se basa en partículas de forma esférica. La forma vermicular de grafito expandido se puede identificar por el grado de expansión del material de grafito en bruto en la dirección c cristalográfica que es perpendicular a las capas de grafeno. La expansión térmica da como resultado un aumento significativo de la dimensión z de la partícula de grafito que es perpendicular al plano de partículas de grafito. Por lo general, esta expansión en la dirección c cristalográfica que da la morfología de tipo acordeón de la forma vermicular provoca una disminución significativa de la densidad en compactación, así como un aumento significativo del área de superficie BET específica.

10 En algunas realizaciones, el grado de expansión de partícula inicial para formar la morfología vermicular puede ser al menos 80 veces mayor que la dimensión z de la escama de grafito no expandido. En otras realizaciones, el grado de expansión inicial de la escama de grafito expandido en la dirección z está dentro del intervalo de 200 a 500 veces de su dimensión z inicial.

Aditivos para materiales compuestos tales como polímeros conductores

15 Aditivo aglomerado de grafito expandido molido

Los aglomerados de grafito expandido molidos en forma granular como se describe en este documento se pueden usar como un aditivo para producir materiales compuestos tales como polímeros conductores, materiales cerámicos, minerales o materiales de construcción. Los polímeros conductores que incluyen aglomerados de grafito expandido molidos pueden producirse con menos problemas de capacidad de alimentación (es decir, produciendo alta productividad) y con conductividades térmicas y eléctricas adecuadas para una variedad de aplicaciones.

20 Materiales compuestos

La presente invención también proporciona materiales compuestos que comprenden ciertas realizaciones de los aglomerados de grafito expandido molidos como se describe en el presente documento.

25 En algunas realizaciones, el material compuesto incluye un material de matriz que comprende un material polimérico, un material cerámico, un material mineral, una cera o un material de construcción. En realizaciones particulares, estos compuestos se pueden usar para preparar materiales térmica y/o eléctricamente conductores. Materiales ilustrativos comprenden, por ejemplo, materiales de iluminación LED, paneles solares, componentes electrónicos (que ayudan a la disipación de calor) o mangueras geotérmicas, calefacción por suelo radiante donde el polímero conductor actúa como intercambiador de calor, en intercambiadores de calor en general (por ejemplo, para aplicaciones de automoción) sistemas de almacenamiento térmico basados en sales (por ejemplo, materiales de cambio de fase o sales de bajo punto de fusión), cerámicas térmicamente conductoras, materiales de fricción para pastillas de freno, cemento, yeso o arcilla (por ejemplo, ladrillos para construcción), termostatos, placas bipolares de grafito o escobillas de carbón. Los materiales poliméricos adecuados para uso en polímeros conductores incluyen, por ejemplo, una poliolefina (por ejemplo, polietileno tal como LDPE, LLDPE, VLDPE, HDPE, polipropileno tal como homopolímero (PPH) o copolímeros, PVC o PS), una poliamida (por ejemplo, PA6, PA6,6; PA12; PA6,10; PA11, poliamidas aromáticas), un poliéster (por ejemplo, PET, PBT, PC), un acrílico o acetato (por ejemplo, ABS, SAN, PMMA, EVA), una poliimida, un polímero de tio/éter (por ejemplo, PPO, PPS, PES, PEEK), un elastómero (caucho natural o sintético), un elastómero termoplástico (por ejemplo: TPE, TPO), resinas termoendurecibles (por ejemplo, resinas fenólicas o resinas epoxi), copolímeros de los mismos, o mezclas de cualquiera de los materiales anteriores.

30 La relación de carga de los aglomerados de grafito expandido molidos en forma granular en general puede variar ampliamente, dependiendo del valor objetivo deseado para la conductividad térmica y los requisitos en términos de la estabilidad mecánica del polímero compuesto. En algunas realizaciones, ya se han logrado buenos resultados con adiciones de aproximadamente 3 a aproximadamente 5% (p/p), aunque en la mayoría de las aplicaciones la relación en peso del grafito añadido puede ser un poco mayor, tal como aproximadamente 10, aproximadamente 15, aproximadamente 20, aproximadamente 25 o aproximadamente 30% (p/p). Sin embargo, no se excluye que en otras realizaciones los polímeros conductores contengan incluso más de aproximadamente 30% del grafito expandido, tal como aproximadamente 40, aproximadamente 50, aproximadamente 60 o incluso aproximadamente 70% (p/p). En algunas realizaciones de materiales compuestos poliméricos conductores, como cepillos de carbón o placas bipolares, se usa incluso aproximadamente el 80% (p/p) o aproximadamente el 90% (p/p) de carga de los aglomerados de grafito.

40 En cualquier caso, si también se deseara la conductividad eléctrica del polímero, la concentración del grafito en el polímero final se puede ajustar para exceder la denominada relación umbral de percolación, por encima de la cual la resistividad del polímero típicamente disminuye exponencialmente. Por otro lado, se debe tener en cuenta que el índice de flujo en fusión del material compuesto disminuye fuertemente al aumentar el contenido de grafito en el polímero. Por lo tanto, el contenido de grafito en la mezcla de polímeros compuestos también depende de la viscosidad máxima tolerada en el proceso de moldeo. El índice de flujo en fusión puede, sin embargo, depender también de la elección del tipo de polímero.

55 En ciertas realizaciones, los aglomerados de grafito expandido molidos de la presente invención pueden usarse, por ejemplo, como un aditivo térmicamente conductor en un homopolímero de polipropileno (PPH), como se muestra en

la Figura 3a. La baja conductividad térmica de la PPH pura ("virgen") (aproximadamente 0.4 W/m\*K) se puede aumentar en un orden de magnitud a un nivel de llenado relativamente bajo (aproximadamente 3.5 W/m\*K) en aproximadamente un 20% (p/p) cargando con los aglomerados de grafito expandido molidos. La conductividad térmica transversal es aproximadamente la mitad de la conductividad térmica longitudinal. Estos resultados indican que la anisotropía de las partículas de grafito expandido se manifiesta en el compuesto final, debido a su alineación durante el proceso de moldeo por inyección. Esta propiedad se debe tener en cuenta cuando se diseñan materiales que emplean ciertas realizaciones de los polímeros conductores descritos en el presente documento e incluso se pueden usar para ajustar la conductividad térmica final. Por supuesto, la conductividad térmica depende no solo de la orientación (dirección) de la muestra durante la medición, sino también del tipo de polímero, el historial de la muestra (tipo y condiciones de composición y procesamiento) y el método de medición.

De forma notable, la capacidad de carga y manejo mejorados de los aglomerados de grafito expandido puede lograrse sin sacrificar el rendimiento térmico del grafito expandido así como las propiedades mecánicas del compuesto polimérico, es decir, la conductividad térmica obtenida para la mezcla de polímeros es esencial o sustancialmente idéntica, independientemente de si se usa un polvo de grafito o grafito expandido molido aglomerado. Como se muestra en las Figuras 8a y 8b, la conductividad térmica y las propiedades mecánicas de las mezclas de polímeros que contienen un 20% (p/p) de grafito expandido molido y aglomerado de grafito expandido molido son de hecho comparables.

Con respecto a las propiedades mecánicas del polímero conductor, se ha observado que, en algunos casos, el módulo elástico del polímero conductor, la resistencia a la tracción y a la flexión aumentan a medida que aumenta la concentración de aglomerados de grafito expandido molidos. En otros casos, la tensión a la rotura y la resistencia al impacto del polímero conductor disminuyen a medida que aumenta la concentración de aglomerados de grafito expandido molido. En aún otras realizaciones, el módulo E del polímero conductor y la tensión a la rotura disminuyen con un aumento en la densidad en compactación del grafito expandido molido. Por ejemplo, si los aglomerados de grafito expandido compactado son demasiado duros, no pueden disolverse completamente en el polímero y pueden afectar negativamente las propiedades mecánicas y/o conductivas del polímero (véanse las Figuras 9 y 10).

En otras realizaciones, la resistencia al impacto aumenta con una disminución en la distribución del tamaño de partícula del grafito expandido prístino, proporcionando así propiedades mecánicas más fuertes en el polímero conductor (véase la figura 11).

Como los aglomerados de grafito expandido molido permiten que se alcance un valor objetivo de conductividad térmica a una carga menor en comparación con el grafito no expandido, ello permite mantener propiedades mecánicas y reológicas bastante buenas del polímero compuesto.

#### Método para preparar polímeros conductores

La presente invención también proporciona un método para realizar ciertas realizaciones de los polímeros conductores de la presente invención. El método comprende alimentar los aglomerados de grafito expandido molidos como se describe en este documento a una máquina de composición (tal como una extrusora de doble tornillo, una extrusora de un solo tornillo, una coamasadora, un mezclador interno o mezcladores continuos largos), mezclando así el polímero y aglomerados, seguido de un proceso de moldeo (por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por compresión por inyección, extrusión, soplado de película, termoformado, fundición, moldeo por extrusión, moldeo por inyección, hilado, RIM, RTM, pultrusión, inducción, emulsión, transferencia inyección, moldeo por soplado rotatorio, moldeo por transferencia, moldeo por transferencia de inyección, calandrado o formación de espuma) del polímero conductor resultante en la forma deseada.

#### Usos de los polímeros conductores

Finalmente, la presente invención también se refiere al uso de realizaciones particulares de los polímeros conductores de la presente invención en la preparación de materiales poliméricos térmica y/o eléctricamente conductores. Los materiales de ejemplo comprenden, por ejemplo, materiales de iluminación LED, paneles solares, productos electrónicos (que ayudan a la disipación de calor y cubiertas), mangueras geotérmicas, generalmente donde el polímero conductor actúa como intercambiador de calor (por ejemplo, aplicaciones de calefacción de suelo, intercambiadores de calor en aplicaciones de automoción, disipadores de calor), juntas e interfaces térmicas, dispositivos encapsulantes, piezas automotrices debajo de la capucha, encapsulamiento de motores, piezas de ventilación, cajas de baterías para vehículos eléctricos, materiales de fricción para pastillas de freno (por ejemplo, a base de resinas), termostatos, grafito placas bipolares o cepillos de carbón (por ejemplo, basados en polímeros tales como resinas termoplásticas o resinas termoendurecibles).

En comparación con los materiales basados en metal usados convencionalmente para aplicaciones donde se requiere conductividad térmica, las ventajas de los plásticos conductores incluyen una mayor libertad en el diseño de los materiales, materiales de menor peso y ahorro de costes en comparación con los materiales basados en metales normalmente caros.

#### Métodos de medición

Los valores porcentuales (%) especificados en el presente documento son en peso, a menos que se especifique lo contrario.

#### Área de superficie BET específica

- 5 El método se basa en el registro de la isoterma de absorción de nitrógeno líquido en el rango  $p/p_0=0.04-0.26$ , a 77 K. Siguiendo el procedimiento propuesto por Brunauer, Emmet and Teller (Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-319), se puede determinar la capacidad de la monocapa. Sobre la base del área de la sección transversal de la molécula de nitrógeno, la capacidad de la monocapa y el peso de la muestra, se puede calcular la superficie específica.

#### Densidad en compactación

- 10 Se vierten cuidadosamente 100 g de polvo de grafito seco en un cilindro graduado. Posteriormente, el cilindro se fija en la máquina de roscar descentrada y se ejecutan 1500 recorridos. Se toma la lectura del volumen y se calcula la densidad en compactación.

Referencia: -DIN-ISO 787-11

#### Distribución del tamaño de partículas por difracción de láser

- 15 La presencia de partículas dentro de un haz de luz coherente provoca la difracción. Las dimensiones del patrón de difracción están correlacionadas con el tamaño de partícula. Un haz paralelo de un láser de baja potencia enciende una celda que contiene la muestra suspendida en agua. El haz que sale de la celda se enfoca mediante un sistema óptico. La distribución de la energía de la luz en el plano focal del sistema se analiza a continuación. Las señales eléctricas proporcionadas por los detectores ópticos se transforman en una distribución de tamaño de partícula por medio de una calculadora. Una pequeña muestra de grafito se mezcla con unas gotas de agente humectante y una pequeña cantidad de agua. La muestra preparada de la manera descrita se introduce en el recipiente de almacenamiento del aparato y se mide.
- 20

Referencias: -ISO 13320-1/-ISO 14887

#### Distribución del tamaño de partícula mediante tamizado con vibración suave

- 25 En general, se ensambla un conjunto de tamices circulares con un tamaño de malla descendente y se fija en una máquina de vibración. Se vierten 50 g de polvo seco en la pantalla superior (= No. de malla inferior). El conjunto se hace vibrar durante un cierto tiempo y el residuo en las pantallas y en la bandeja inferior se pesa y se calcula la distribución del tamaño de partícula. Para la determinación del tamaño de partícula de los aglomerados de la presente invención mediante tamizado con vibración suave, se utilizó un sacudidor analítico de tamiz Retsch® AS200 con un tamiz de 250  $\mu\text{m}$  (malla 60). Los ajustes fueron 1.03 de amplitud, duración de 5 minutos, un descanso (llamado intervalo) cada 13 segundos, y cada prueba se llevó a cabo con 50 g de aglomerados de grafito expandido.
- 30

Referencias: DIN 51938

#### Tamizado mecánico con enjuague con agua

- 35 En el método de prueba, de acuerdo con DIN EN ISO 787-18:1983, 10 g de los aglomerados (residuo en el tamiz de 250  $\mu\text{m}$  de tamizado vibratorio suave) dispersos en agua se ponen en movimiento circular mediante un rotor de chorro de agua (con una presión de  $300\pm 20$  kPa) que está situado dentro del recipiente. Los materiales finos se separan del material grueso con agua y las partículas finas se lavan a través de un tamiz durante al menos 10 minutos para romper los aglomerados. El residuo del tamiz se seca a  $105\pm 2^\circ\text{C}$  durante 1 h, el tamiz se enfría en un desecador y se pesa con una precisión de 0.1 mg.

- 40 Conductividad térmica

Varios métodos termoanalíticos permiten la medición de la conductividad térmica de una muestra (sólida, líquida o en polvo) en función de la temperatura. Las mediciones pueden realizarse, por ejemplo, con un instrumento de análisis térmico Netzsch TCT 416 (tamaño de muestra: hasta 5 x 5 x 35 mm, rango de medición: 0.5-250 W/mK).

- 45 El comprobador de conductividad térmica Netzsch TCT 416 está diseñado para medir la conductividad térmica de sólidos en el rango de  $\lambda = 0.5$  a  $250 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  con una precisión de  $\pm 5\%$ . Por lo tanto, plásticos con baja conductividad, así como materiales altamente conductores como grafitos, metales y aleaciones pueden probarse con el Netzsch TCT 416. Las mediciones de conductividad térmica pueden realizarse en el rango de temperatura entre 30 y  $60^\circ\text{C}$  (temperatura media de la probeta).

- 50 La prueba implica los siguientes pasos: El calor se alimenta al lado delantero inferior de una probeta en forma de varilla a través de un bloque de calor ( $T_H$ ). La probeta en forma de varilla está rodeada por una temperatura constante  $T_U$  ( $T_U < T_H$ ). En general, el bloque calefactor se ajusta a una temperatura  $T_H$  de  $60^\circ\text{C}$  y el bloque circundante a  $25^\circ\text{C}$  ( $T_U$ ). La transferencia de calor hacia y desde la probeta está garantizada por una pasta conductora y por una carga

5 aplicada a la probeta (por lo general, 25 N). Cuando se alcanza el equilibrio (típicamente después de 5-10 min para  $A > 100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  y 15-20 min para  $\lambda \sim 20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), la temperatura  $T_2$  de la superficie del extremo inferior de la forma de la varilla de la probeta y la temperatura  $T_1$  de la superficie del extremo superior de la forma de la varilla se miden mediante dos termopares (tipo K, NiCr-Ni). La conductividad térmica (TC) puede calcularse a partir de la temperatura  $T_1$  y  $T_2$ , que dependen tanto de la conductividad térmica del material de prueba como del coeficiente de transferencia de calor entre la pieza de ensayo y su entorno. Las temperaturas medidas dependen también de las dimensiones geométricas de la probeta. Esta prueba se puede utilizar en barras con una sección transversal circular de 6 mm o con una sección transversal cuadrada de 5x5 mm. La longitud de la probeta depende del TC del material: 35 mm para  $A > 5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  y 20 mm para  $\lambda < 5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Las superficies finales deben ser paralelas y perpendiculares a los lados, así como muy lisas para proporcionar una buena transferencia de calor. Las desviaciones en las dimensiones de  $\pm 0.3$  mm son aceptables antes de que sea necesaria la recalibración.

10 Medida: Los dos termostatos se encienden 2 horas antes de comenzar la medición ( $T_H = 60^\circ\text{C}$ ,  $T_U = 25^\circ\text{C}$ ) para alcanzar un estado estable (diferencia en las temperaturas por debajo de  $0.1^\circ\text{C}$ ). La medición se lleva a cabo dos veces con la muestra volcada entre las dos mediciones. La conductividad térmica es la mediana de los dos valores.

15 Calibración: La calibración del TCT 416 se lleva a cabo en cuatro piezas de prueba de referencia diferentes (véase la Tabla 1) con las dos longitudes diferentes (20 y 35 mm) para determinar los factores de calibración. Para cada probeta de referencia, la medición se repite tres veces y la mediana se usa para la calibración. La calibración se repite cada año o después de 20 mediciones.

Tabla 1: Datos característicos de los materiales de referencia

| Material                 | $\lambda$ [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ] | Temperatura [ $^\circ\text{C}$ ] |
|--------------------------|--|----------------------------------|
| Duraluminio              | $129 \pm 2.5$  | 57                               |
| Bronce                   | $102 \pm 2.0$  | 56.5                             |
| Acero 1.4104 (magnético) | $21.8 \pm 0.5$   | 51                               |
| Acero 1.4301             | $14.2 \pm 0.3$   | 48                               |

20 Alternativamente, la conductividad térmica de los polímeros se determina mediante un método de medidor de flujo de calor protegido (ASTM E 1530), por ejemplo en un instrumento Anter Quickline™-10 (tamaño de muestra: disco  $\varnothing 50$  mm, hasta 30 mm de espesor, rango de medición:  $0.1\text{-}20 \text{ W/mK}$ ).

25 La conductividad térmica de los polímeros también se puede determinar mediante el método Laserflash (ASTM E-1461), por ejemplo en un instrumento LFA447 de Netzsch.

#### Resistencia al impacto Izod

30 La determinación de la resistencia al impacto Izod no entallado se midió de acuerdo con ISO 180:1993 (E), usando un aparato de medida de impacto Ceast 6545, equipado con varios péndulos de diferentes energías (1, 2.75 y 5 J). Se midieron la energía absorbida (J), la resistencia al impacto ( $\text{kJ/m}^2$ ) y la resistencia al impacto (J/m) de diez muestras de cada una de las muestras suministradas. La energía absorbida (W) debe estar entre el 10% y el 80% de la energía del péndulo (E), de lo contrario, el péndulo debe cambiarse. Siempre ha de usarse un péndulo que tenga la energía más alta si es posible.

#### Tensión a la rotura

35 La determinación de las propiedades de tracción de las muestras suministradas se midió de acuerdo con BS 2782: Parte 3: Método 320B, usando un tensiómetro Tinius Olsen H10KS equipado con una celda de carga de 10KN. La tensión en el rendimiento (MPa), el esfuerzo a la rotura (MPa) y la tensión a la rotura (%) de diez muestras de cada uno de los especímenes suministrados (probeta tipo 1) se midieron a una velocidad de separación de 50 mm/min. El alargamiento se midió usando un extensómetro mecánico ajustado a una longitud de calibre de 70 mm.

40 Será evidente para los expertos en la técnica que son posibles muchas modificaciones y ligeras variaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la presente invención. Se describirán ahora, a modo de ilustración solamente, realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, con referencia a los siguientes ejemplos.

#### Ejemplos

Ejemplo 1 - Proceso de aglomeración para grafito expandido

5 Con el fin de preparar los aglomerados de grafito expandido molidos, el grafito expandido molido se alimenta a un par de rodillos contrarrotatorios con la ayuda de un tornillo. Al pasar a través de los rodillos, el grafito expandido se preaglomera. En este ejemplo, se emplean rodillos que tienen una superficie lisa (aunque los rodillos también pueden tener una superficie estructurada para mejorar la velocidad de producción). En un segundo paso, el paso de aglomeración fina, el grafito expandido preaglomerado se empuja con la ayuda de tacos giratorios a través de un tamiz o conjunto de tamices finales que ayudan a definir el tamaño del aglomerado del grafito expandido molido (véase la Figura 15). La densidad en compactación deseada se ajusta mediante la elección adecuada de la velocidad del tornillo, el espacio entre los rodillos y el tamaño del tamiz, produciendo los aglomerados suaves deseados de grafito expandido (Roller Compactor PP 150, fabricado por Alexanderwerk AG, Remscheid, Alemania).

10 La influencia del parámetro de espacio de rodillo sobre las características del producto (densidad en compactación, distribución de tamaño mediante tamiz vibratorio y tamizado con agua así como el área superficial BET de los aglomerados obtenidos) se ilustra en la siguiente tabla:

Tabla 2: Influencia del espacio de rodillo en las características del producto

|            | Parámetro de la máquina del compactador de rodillo |                        |                     |                 | Parámetro del material   |                  |                   |                     |
|------------|--|------------------------|---------------------|-----------------|--------------------------|------------------|-------------------|---------------------|
|            | tasa de alimentación                               | espacio entre rodillos | presión del rodillo | tamaño de tamiz | densidad en compactación | tamiz vibratorio | tamizado con agua | BET                 |
|            | [rpm]  | [mm]                   | [kN/cm]             | [mm]            | [g/cm <sup>3</sup> ]     | >250 µm [%]      | >250 µm [%]       | [m <sup>2</sup> /g] |
| Material 1 | 8  | 0.15                   | 5                   | 2.5             | 0.35                     | 83               | 18                | 22                  |
| Material 2 | 8  | 0.25                   | 5                   | 2.5             | 0.22                     | 50               | 0.06              | 20                  |
| Material 3 | 8  | 0.35                   | 5                   | 2.5             | 0.16                     | 48               | 0.01              | 22                  |

15

Ejemplo 2 - Proceso de aglomeración alternativo para grafito expandido

En una configuración alternativa, los aglomerados de grafito expandido molido se hacen con una máquina que tiene una disposición geométrica diferente. En esta configuración, la materia prima se alimenta verticalmente a los rodillos contrarrotatorios con la ayuda de un tornillo vertical, como se muestra en la Figura 16 (Powtec RC210, fabricado por Powtec Maschinen und Engineering GmbH, Remscheid, Alemania). La densidad en compactación se ajusta nuevamente a través de la velocidad del tornillo, el espacio entre rodillos y el tamaño final del tamiz.

20

Ejemplo 3 - Proceso de aglomeración alternativo para grafito expandido

Proceso de peletización con mezclador de clavijas

25 En un proceso alternativo, los aglomerados pueden producirse con un sistema de peletizador mezclador de clavijas como se conoce generalmente en la técnica. Tales sistemas de peletizador con mezcladores de clavijas son ampliamente utilizados, por ejemplo, para aglomerar polvos de negro de cabono. El mezclador de clavijas consta de una carcasa estacionaria cilíndrica con un eje giratorio provisto de clavijas. El grafito expandido molido crudo ingresa al sistema en un extremo del cilindro y puede ser azotado por las clavijas giratorias a medida que se mueve desde la entrada, a través de la carcasa y hacia la salida inferior. Puede agregarse una fina pulverización de líquido o vapor en la sección de entrada y distribuirse por todo el polvo, lo que conduce a un mezclado fino y a una microaglomeración de las partículas. En este ejemplo, el líquido o el vapor pueden ser agua, aunque en general cualquier líquido inerte puede funcionar en esta configuración. Además, en esta etapa se pueden agregar los aditivos.

30

Este método puede requerir una segunda etapa de secado para eliminar la humedad de los aglomerados de grafito expandido molidos. La densidad aparente de los aglomerados se puede ajustar por la velocidad de alimentación, el contenido de humedad, el tipo y la cantidad de aditivos añadidos y la velocidad de rotación del eje de la clavija.

35

Ejemplo 4 - Proceso de aglomeración alternativo para grafito expandido

Proceso de peletización de tambor giratorio

5 En este proceso, la aglomeración puede realizarse con un sistema de peletizador de tambor giratorio, que en general es muy similar al mezclador de clavijas descrito en el Ejemplo 4. Aquí el grafito expandido molido puede cargarse en el cilindro giratorio equipado con clavijas, cuchillas o conos, empujando así el material desde la entrada de los tambores hasta la salida. Se puede rociar un líquido humectante en el cilindro. A continuación, puede aplicarse una etapa de secado adicional para eliminar la humedad de los aglomerados.

10 La densidad aparente de los aglomerados de grafito expandido molidos se puede ajustar mediante la velocidad de alimentación, el contenido de humedad, la elección y cantidad de aditivos añadidos y la velocidad de rotación del tambor.

Ejemplo 5 - Proceso de aglomeración alternativo para grafito expandido

Proceso de aglomeración en lecho fluidizado

15 Otro procedimiento alternativo para preparar los aglomerados de grafito expandido molidos puede emplear una cámara de lecho fluidizado, por ejemplo como se describe en los documentos DE 199 04 657 A1 o DE 100 14 749 B4. El grafito expandido molido crudo se puede alimentar a la zona de entrada de la cámara de lecho fluidizado. El aire de proceso se puede alimentar a todas las etapas del proceso desde debajo del lecho fluidizado. Se pueden introducir agua y un aglutinante sobre el lecho fluidizado mediante pulverización o mediante una corriente en chorro. Todos los ingredientes se pueden fluidizar para formar gránulos homogeneizados de grafito expandido molido.

Ejemplo 6 - Proceso de aglomeración alternativo para grafito expandido

20 Proceso de aglomeración con secado por pulverización

En este proceso, los aglomerados de grafito expandido molidos se pueden preparar por secado por pulverización. Los aparatos de secado por pulverización para preparar aglomerados de diferentes polvos se han descrito en varias patentes, por ejemplo, CH 359 662, US 7,449,030 B2, EP 0 469 725 B1 y JP 4 113 746 B2.

25 Una dispersión a base de agua que contiene las partículas de grafito expandido molidas en bruto y, opcionalmente, un aglutinante, se puede atomizar para formar pequeñas gotitas, y el líquido se evapora en virtud de una corriente de gas, aglomerando así el polvo de grafito. Los aglomerados formados se pueden recoger en el fondo del aparato de secado por pulverización y posteriormente se secan con el fin de eliminar la humedad restante.

Ejemplo 7 - Proceso de aglomeración alternativo para grafito expandido

Proceso de aglomeración con secador por aspersión en lecho fluidizado

30 El proceso de secador por aspersión en lecho fluidizado para fabricar grafito expandido aglomerado consiste en la combinación de los dos procesos descritos anteriormente en los ejemplos 6 y 7. Una dispersión a base de agua de grafito expandido molido en bruto (que opcionalmente contiene aditivos como un ligante) puede atomizarse como gotitas de forma central en la parte superior de una cámara de secado donde se puede introducir un gas de secado para secar parcialmente las gotitas a partículas húmedas y llevarlas en una dirección de ensanchamiento hacia abajo  
35 al fondo donde se puede formar un lecho de partículas fluidizado por medio de una corriente de secado de gas fluidizante, clasificando y aglomerando las partículas en el mismo.

## REIVINDICACIONES

1. Aglomerados de grafito que comprenden partículas de grafito expandido molidas compactadas entre sí, en donde dichos aglomerados están en forma granular.
- 5 2. Los aglomerados de grafito de la reivindicación 1, en donde las partículas de grafito expandido molido tienen un tamaño de partícula medio ( $d_{50}$ ) que varía de 5  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 20  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente de 30 a 100  $\mu\text{m}$ .
3. Los aglomerados de grafito de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que tienen un tamaño de gránulo que varía de 100  $\mu\text{m}$  a 10 mm, preferiblemente de 200  $\mu\text{m}$  a 4 mm.
- 10 4. Los aglomerados de grafito de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde al menos 10% en peso de los aglomerados permanecen por encima de un tamiz de malla de 250  $\mu\text{m}$  después de tamizado por vibración suave según DIN 51938, preferiblemente donde al menos 25% en peso o al menos 40% en peso de los aglomerados permanecen por encima de un tamiz de malla de 250  $\mu\text{m}$  después de dicho tamizado por vibración suave.
5. Los aglomerados de grafito de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tienen un área superficial específica BET que varía de 8  $\text{m}^2/\text{g}$  a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , y preferiblemente de 15  $\text{m}^2/\text{g}$  a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 15 6. Los aglomerados de grafito de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde menos del 20% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso, y más preferiblemente menos del 2% en peso de los aglomerados que permanecen en un tamiz de malla de 250  $\mu\text{m}$  en un tamizado con vibración suave según DIN 51938 permanecen en el tamiz después de someter dichos aglomerados restantes a un tamizado mecánico con enjuague con agua según EN ISO 787-18:1983 usando un tamaño de malla de 250  $\mu\text{m}$  y un tiempo de tamizado de 10 minutos.
- 20 7. Los aglomerados de grafito de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde los aglomerados de grafito tienen una densidad en compactación aparente que varía de 0.08 a 0.6  $\text{g}/\text{cm}^3$ , preferiblemente de 0.12 a 0.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ .
8. Los aglomerados de grafito de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dichos aglomerados comprenden al menos un componente adicional en forma de partículas, preferiblemente en donde dicho componente adicional se selecciona del grupo que consiste en grafito natural, grafito sintético, negro de carbono, nitruro de boro, nitruro de aluminio, fibras de carbono, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, coque, polvos de plata, polvos de cobre, polvos de óxido de aluminio, fibras de acero, PAN, fibras de grafito, carburo de silicio, grafeno o combinaciones de los mismos.
- 25 9. Una composición que comprende los aglomerados de grafito de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y un componente adicional en forma de partículas, preferiblemente en donde dicho componente adicional se selecciona del grupo que consiste en grafito natural, grafito sintético, negro de carbono, nitruro de boro, nitruro de aluminio, fibras de carbono, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, coque, polvos de plata, polvos de cobre, polvos de óxido de aluminio, fibras de acero, PAN, fibras de grafito, carburo de silicio, grafeno o combinaciones de los mismos.
- 30 10. Un método para fabricar aglomerados de grafito expandido molidos como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende compactar partículas de grafito expandido molidas entre sí para formar los aglomerados de grafito expandido molidos, opcionalmente en donde la etapa de compactación comprende compactar las partículas de grafito expandido molidas junto con al menos un componente adicional en forma de partículas para producir aglomerados de grafito expandido molidos, y en donde dicho componente adicional se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en grafito natural, grafito sintético, negro de carbono, nitruro de boro, nitruro de aluminio, fibras de carbono, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, coque, polvos de plata, polvos de cobre, polvos de óxido de aluminio, fibras de acero, PAN, fibras de grafito, carburo de silicio, grafeno o combinaciones de los mismos.
- 35 40 11. El método de la reivindicación 10, en el que la aglomeración se lleva a cabo mediante un proceso seleccionado del grupo que consiste en:
  - 45 i) emplear un compactador de rodillos, en el que la densidad en compactación se ajusta en virtud de la velocidad de alimentación, la separación entre rodillos y el tamaño del tamiz,  
preferiblemente en donde las partículas de grafito expandido molido se alimentan con la ayuda de un tornillo a un par de rodillos contrarrotatorios para producir un preaglomerado, seguido de una etapa de aglomeración fina mediante la cual los preaglomerados se empujan a través de un tamiz que ayuda a definir el tamaño del aglomerado deseado;
  - 50 ii) emplear una granuladora de matriz plana, en la que la densidad en compactación se ajusta mediante el espacio entre los rodillos, la matriz y el tamaño de la matriz, y la velocidad de las cuchillas,  
preferiblemente en donde las partículas de grafito expandido molido se presionan a través de una matriz mediante rodillos trituradores de molde, seguido de corte de las partículas de grafito preaglomeradas al tamaño deseado con medios adecuados tales como cuchillas giratorias;

iii) emplear una granuladora mezcladora de clavijas o una granuladora de tambor rotatorio, en donde la densidad en compactación se ajusta mediante la velocidad de alimentación, el contenido de humedad, la elección y concentración de los aditivos y el eje de clavija o la velocidad de rotación del tambor, respectivamente;

iv) un proceso en lecho fluidizado;

5 v) un proceso de secado por pulverización; o

vi) un proceso con secador por pulverización en lecho fluidizado.

12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, en donde el método comprende además triturar un material de grafito expandido para formar partículas de grafito expandido molido; preferiblemente en donde el grafito expandido está hecho por:

10 i) intercalación de un material de grafito;

ii) expandir térmicamente el material de grafito para formar un material de grafito expandido.

13. Un compuesto conductor que comprende los aglomerados de grafito de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o la composición de la reivindicación 9 y un material de matriz seleccionado del grupo que comprende un material polimérico, un material cerámico, un material mineral, una cera y un material de construcción;

15 preferiblemente en donde el material compuesto conductor es un polímero conductor que comprende una matriz de polímero seleccionada del grupo que consiste en una poliolefina, una poliamida, un poliéster, un acrílico o acetato, una poliimida, un polímero de tio/éter, un elastómero, un elastómero termoplástico, resinas termoendurecibles, copolímeros de los mismos, y una mezcla de cualquiera de los materiales anteriores.

20 14. Un método para fabricar el compuesto conductor como se define en la reivindicación 13, que comprende alimentar los aglomerados de grafito expandido molidos como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o la composición de la reivindicación 9 a un extrusor mezclando así el material de matriz y el aglomerado o composición de grafito expandido molido, seguido de moldeo del compuesto conductor resultante en la forma deseada.

15. Uso del compuesto conductor como se define en la reivindicación 13 para preparar un material térmica y/o eléctricamente conductor.

25

Figura 1

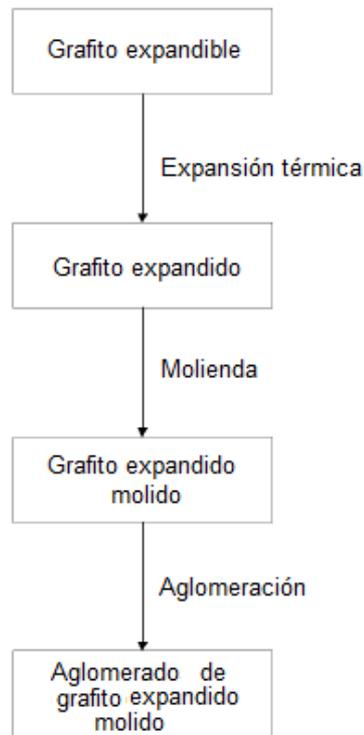


Figura 2a

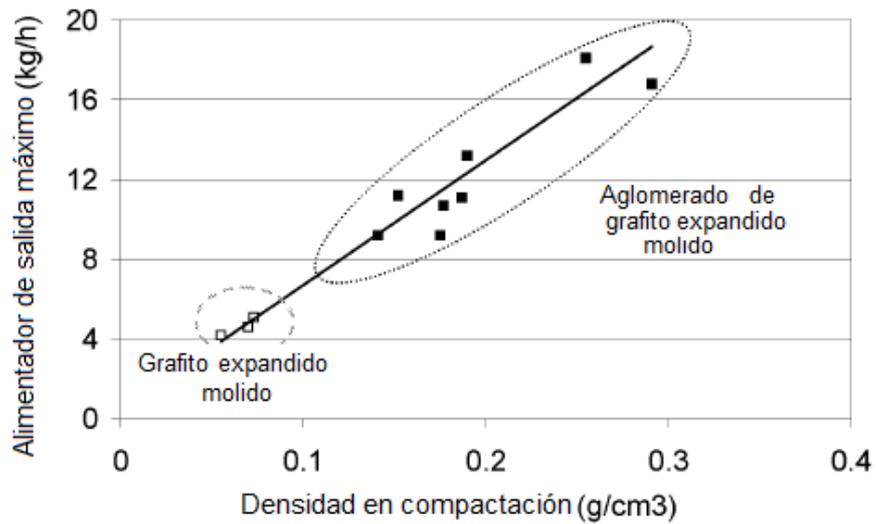
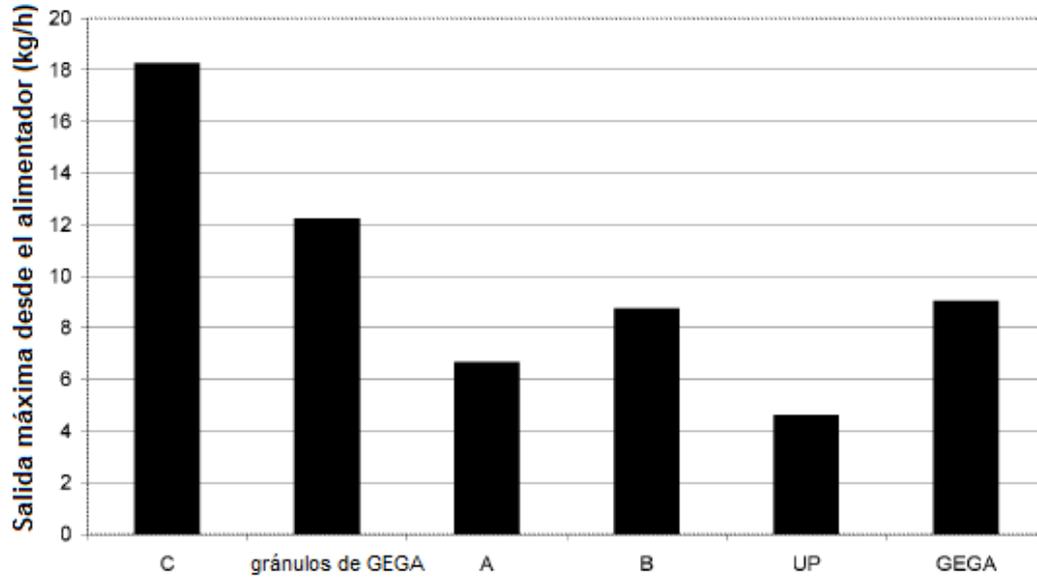


Figura 2b



C = lámina de grafito expandido molido (técnica anterior); gránulos de GEGA = aglomerados de grafito expandido molido con finos retirados (una realización de la invención), GEGA = aglomerados de grafito expandido molido (una realización de la invención), B = grafito sintético primario (d90~25 micrones), A = negro de carbono, UP = grafito expandido molido (no aglomerado)

Figura 2c

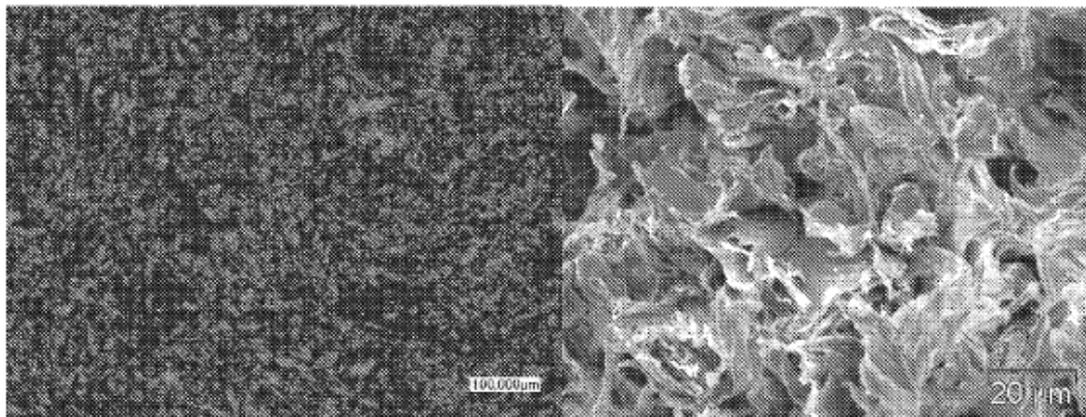


Figura 3a

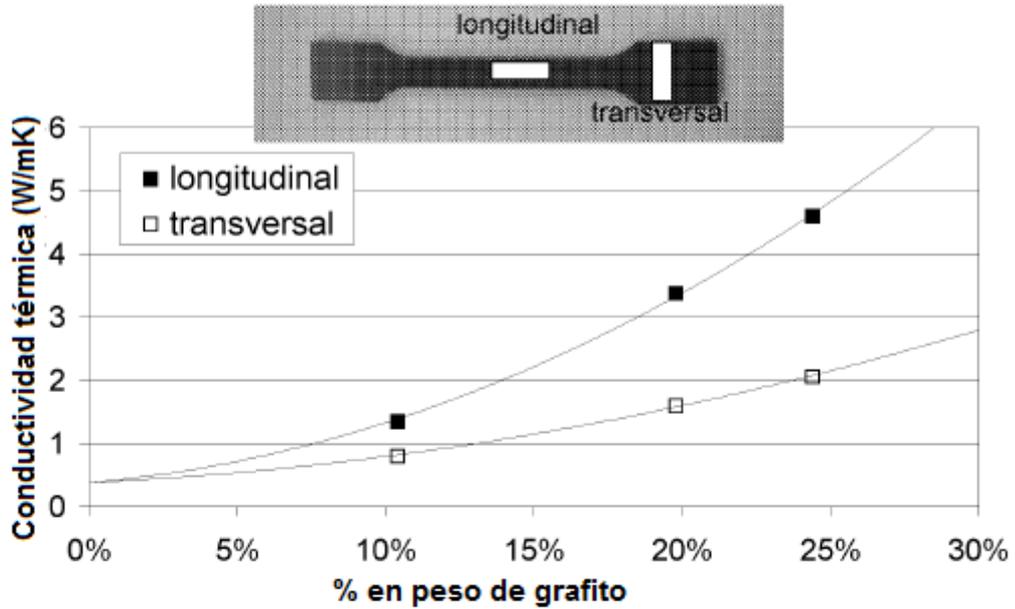
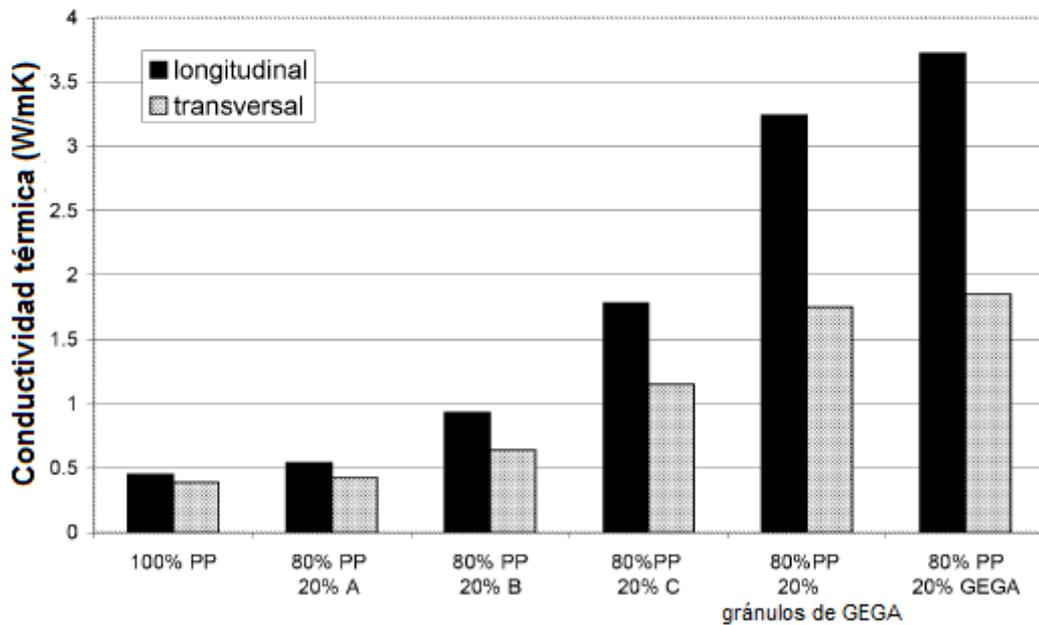
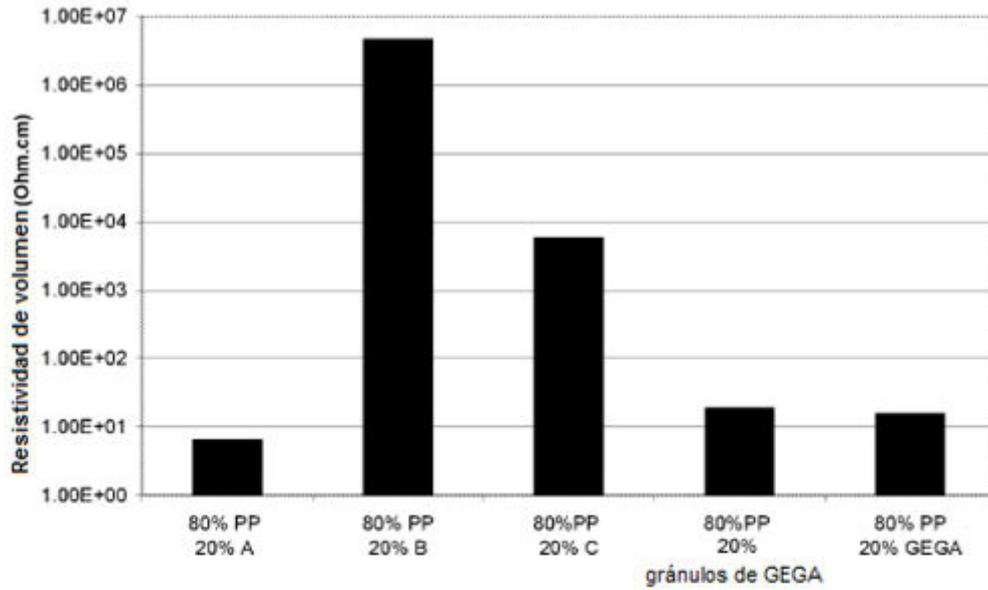


Figura 3b



PP= Polipropileno, C= lámina de grafito expandido molido (técnica anterior); gránulos de GEGA = aglomerados de grafito expandido molido con finos retirados (una realización de la invención), GEGA = aglomerados de grafito expandido molido (una realización de la invención), B = grafito sintético primario (d90~25 micrones), A = negro de carbono, UP = grafito expandido molido (no aglomerado)

Figura 4



PP= Polipropileno, C= lámina de grafito expandido molido (técnica anterior); gránulos de GEGA = aglomerados de grafito expandido molido con finos retirados (una realización de la invención), GEGA = aglomerados de grafito expandido molido (una realización de la invención), B = grafito sintético primario (d90~25 micrones), A = negro de carbono, UP = grafito expandido molido (no aglomerado)

Figura 5

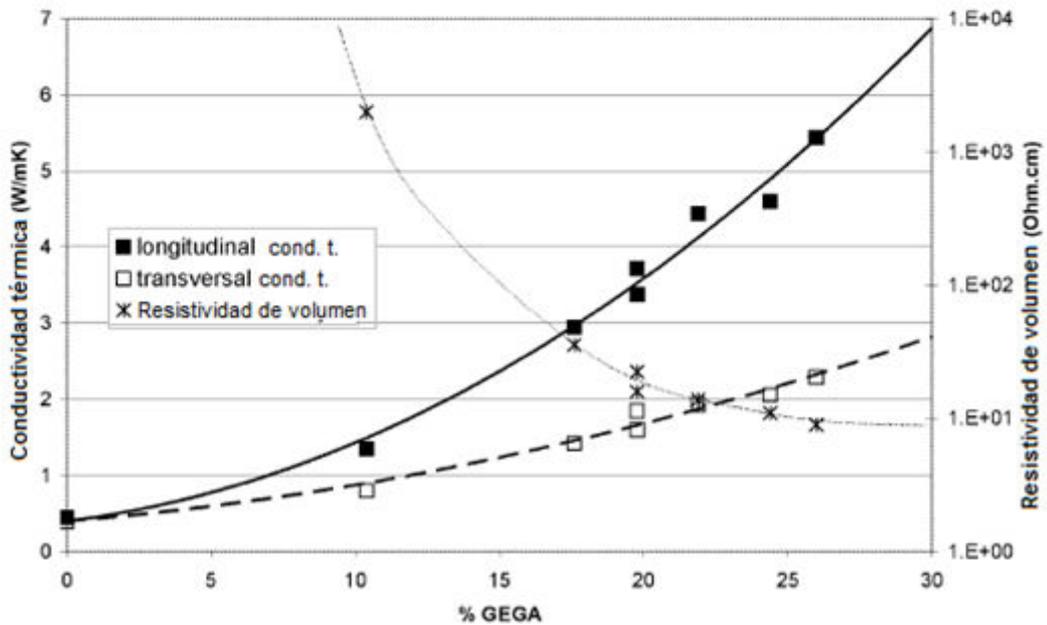


Figura 6a

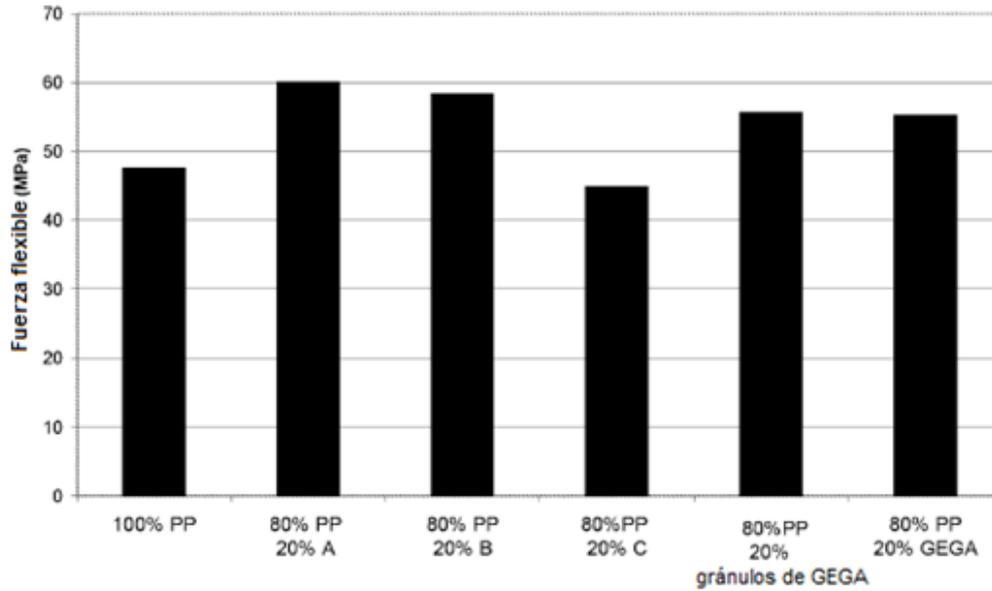
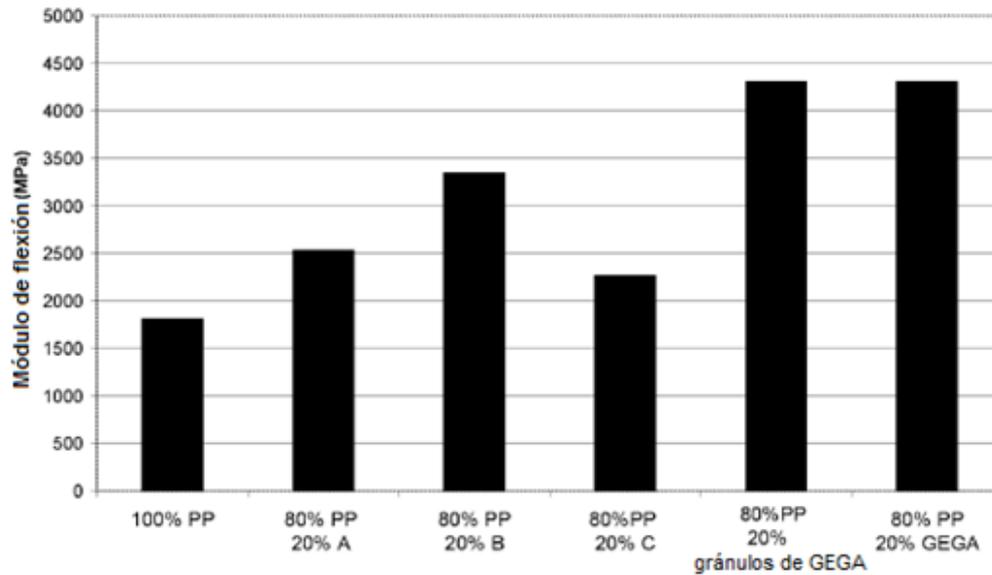


Figura 6b



PP= Polipropileno, C= lámina de grafito expandido molido (técnica anterior); gránulos de GEGA = aglomerados de grafito expandido molido con finos retirados (una realización de la invención), GEGA = aglomerados de grafito expandido molido (una realización de la invención), B = grafito sintético primario (d90~25 micrones), A = negro de carbono, UP = grafito expandido molido (no aglomerado)

Figura 7a

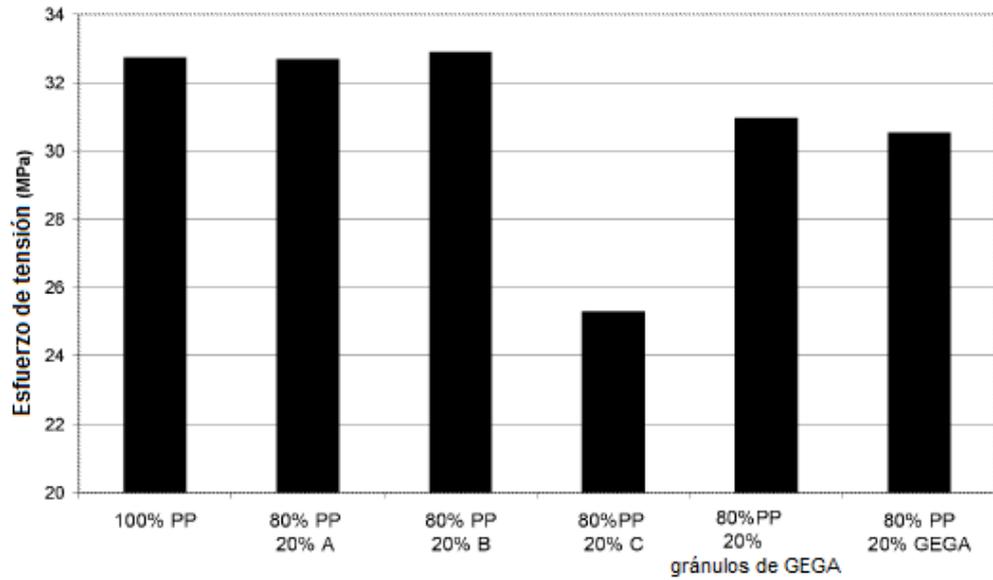
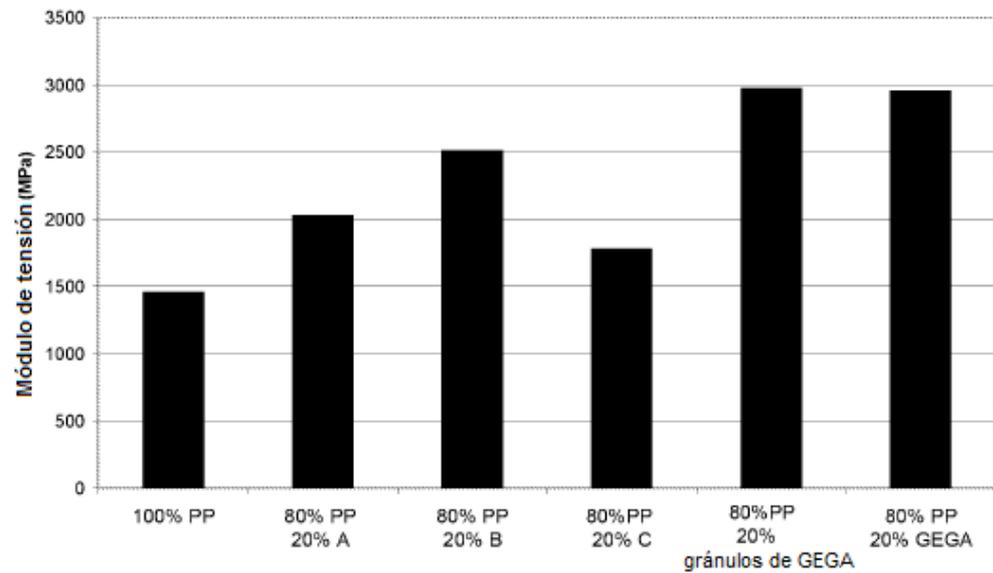


Figura 7b



PP= Polipropileno, C= lámina de grafito expandido molido (técnica anterior); gránulos de GEGA = aglomerados de grafito expandido molido con finos retirados (una realización de la invención), GEGA = aglomerados de grafito expandido molido (una realización de la invención), B = grafito sintético primario (d90~25 micrones), A = negro de carbono, UP = grafito expandido molido (no aglomerado)

Figura 8a

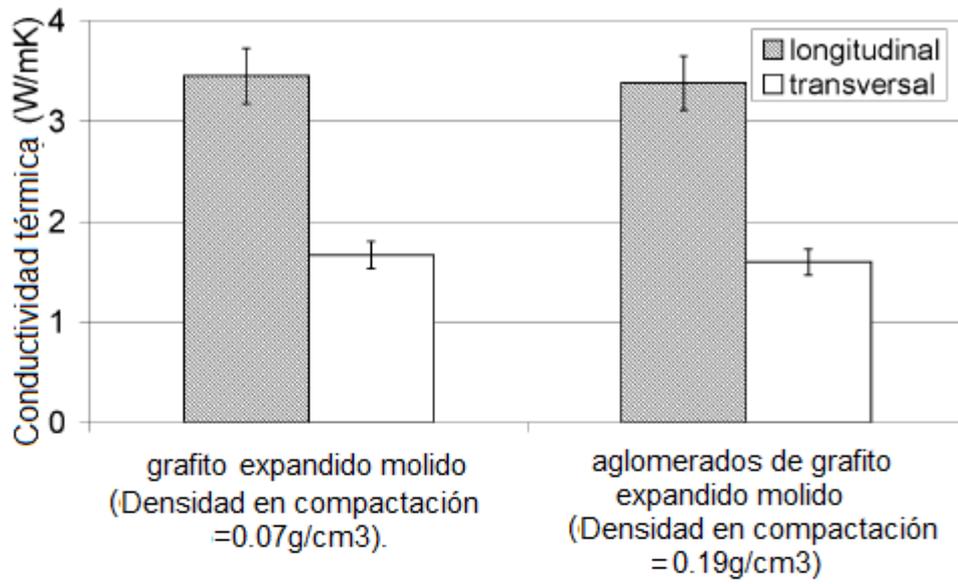


Figura 8b

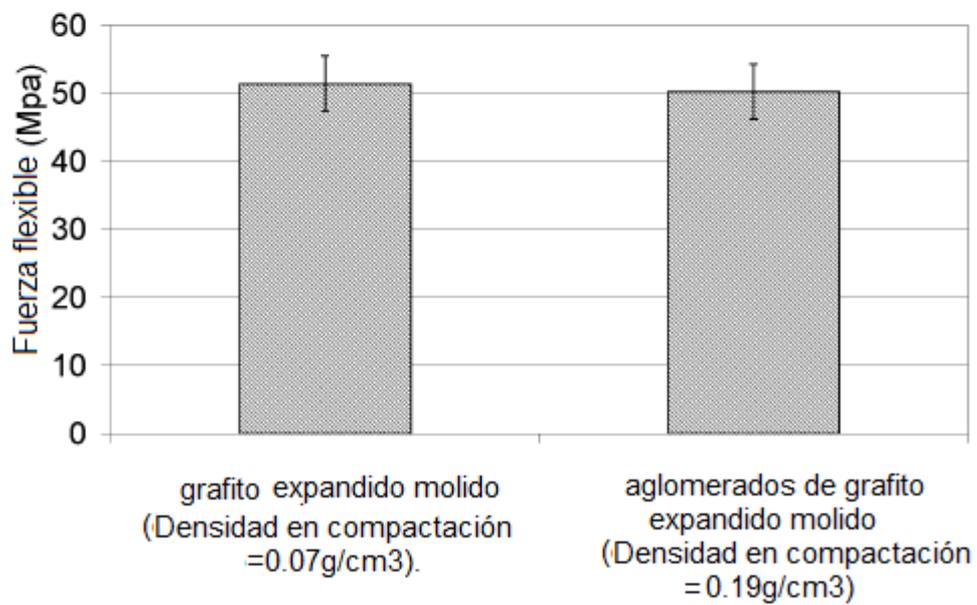


Figura 9

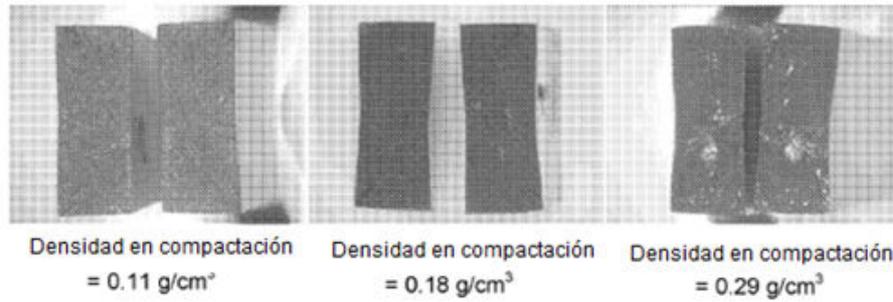


Figura 10

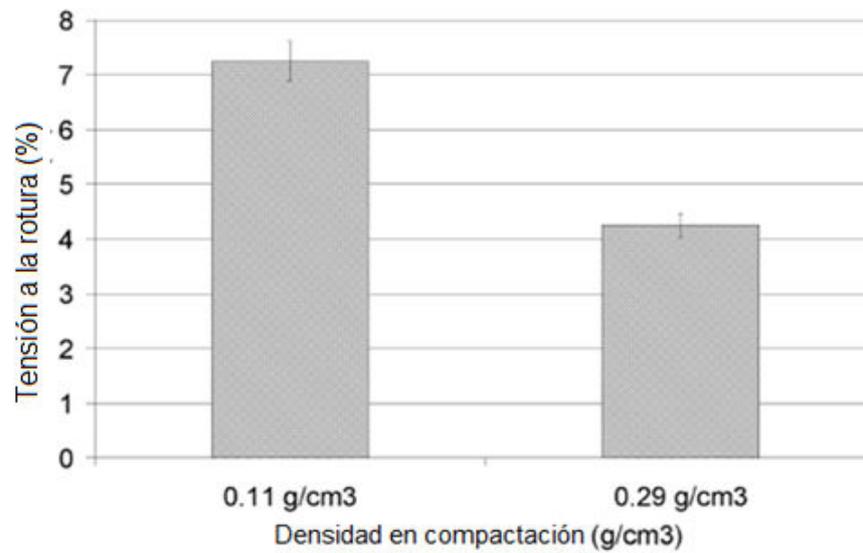


Figura 11

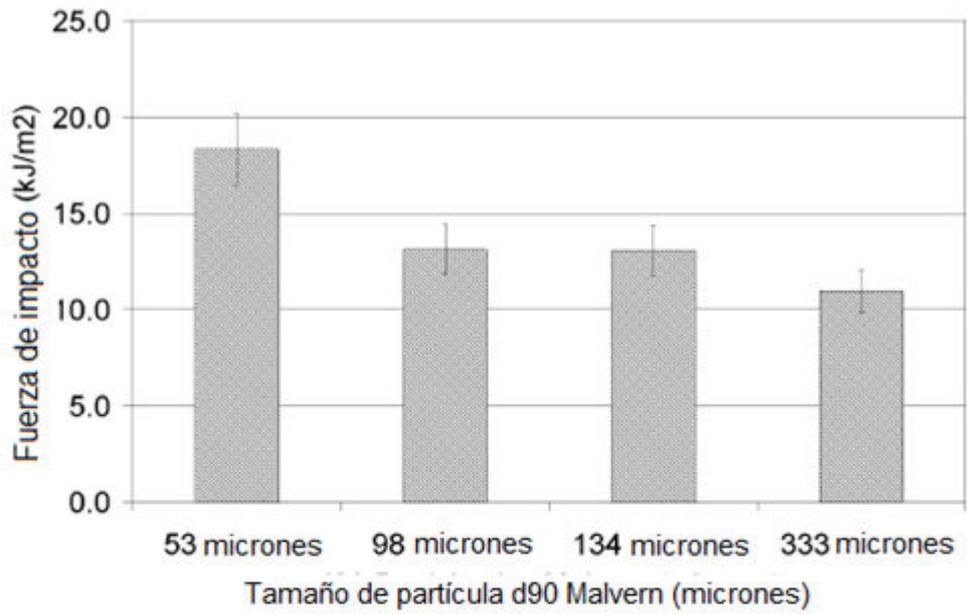


Figura 12

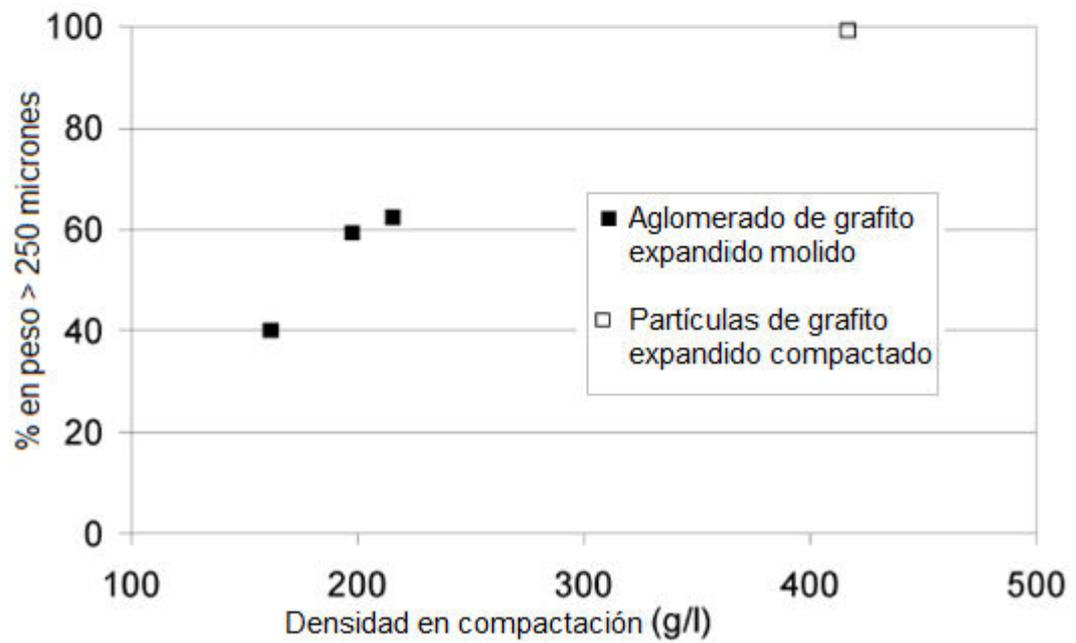


Figura 13

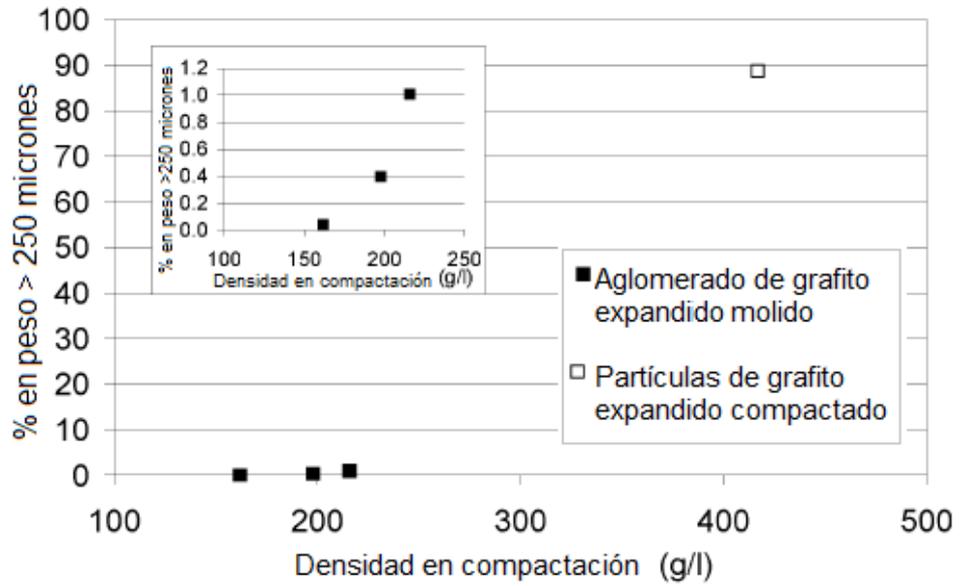
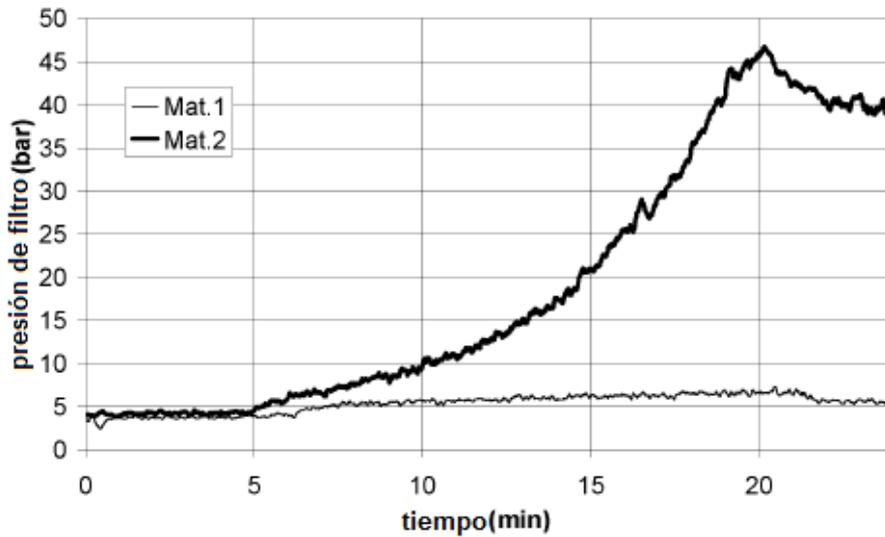


Figura 14



Mat. 1 (Muestra 1 de GEGA) = aglomerados de grafito expandido molido con < de 0.4% de gránulos duros (>250µm después de tamizado mecánico con enjuague con agua)

Mat. 2 (Muestra 2 de GEGA) = aglomerados de grafito expandido molido con 8% de gránulos duros (>250µm después de tamizado mecánico con enjuague con agua)

Figura 15: Proceso para preparar aglomerados de grafito expandido molido

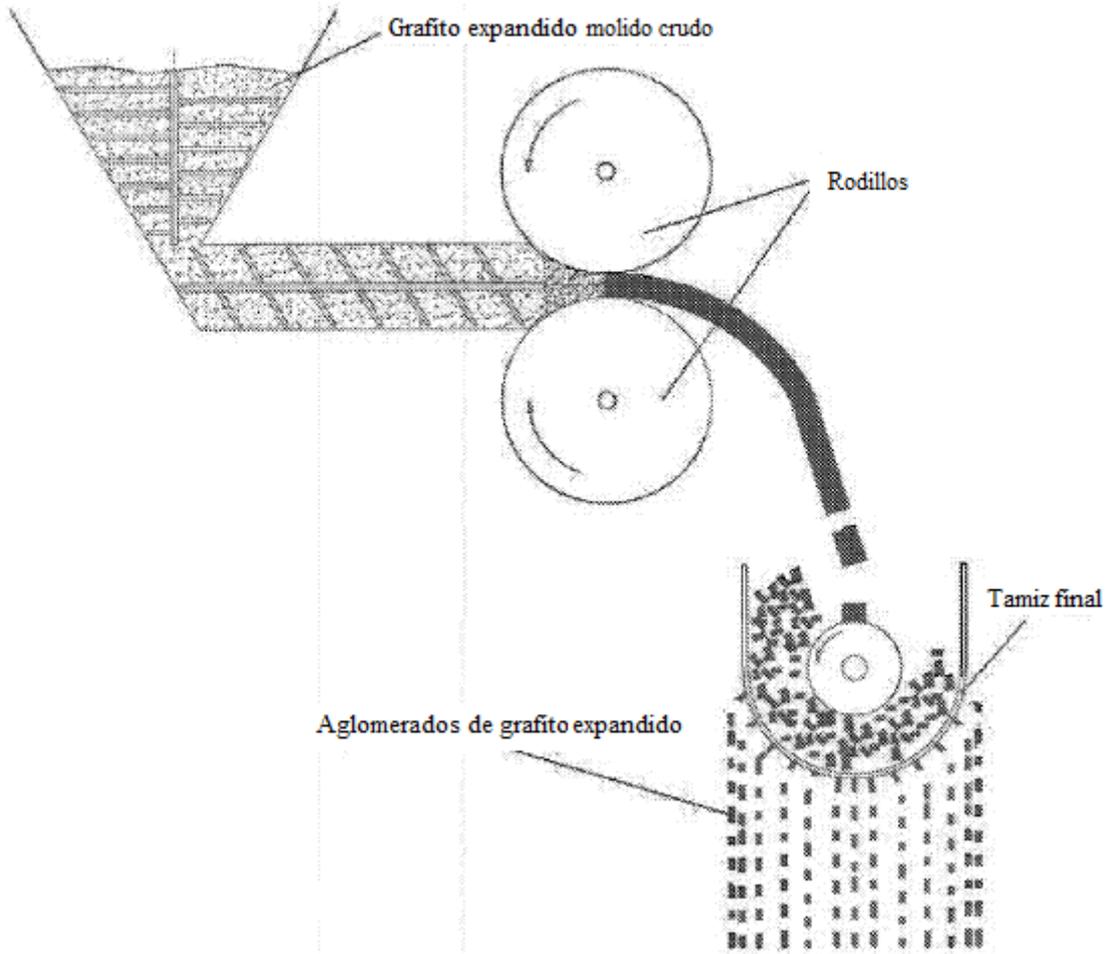
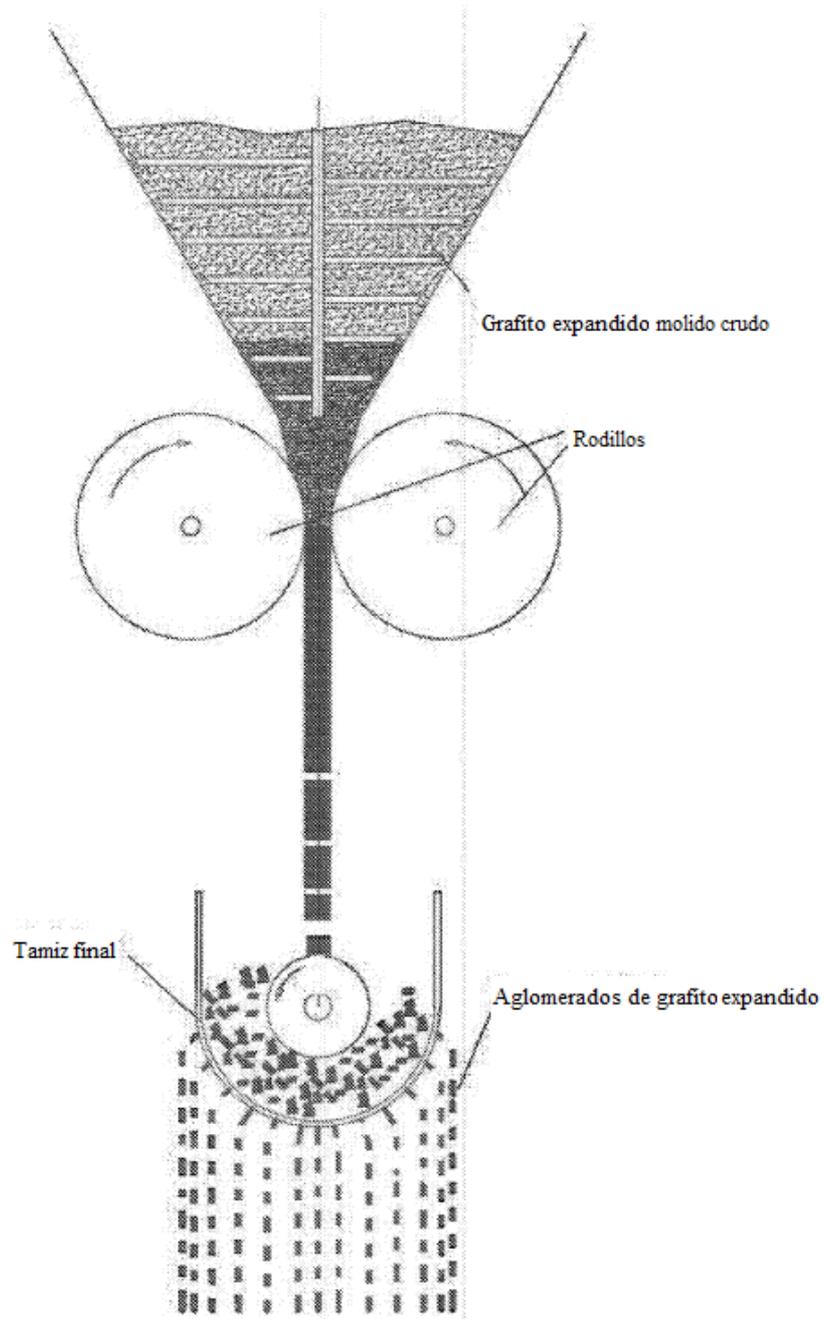
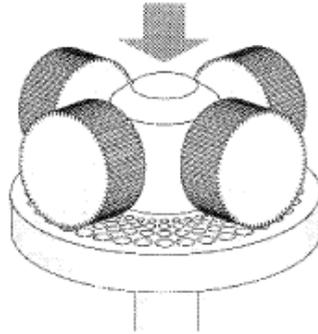


Figura 16: Disposición vertical del proceso de aglomeración para grafito expandido



**Figura 17:** Proceso de peletización de matriz plana



(las flechas muestran donde el grafito expandido es alimentado)

**Figura 18:** Peletizador de tambor rotatorio

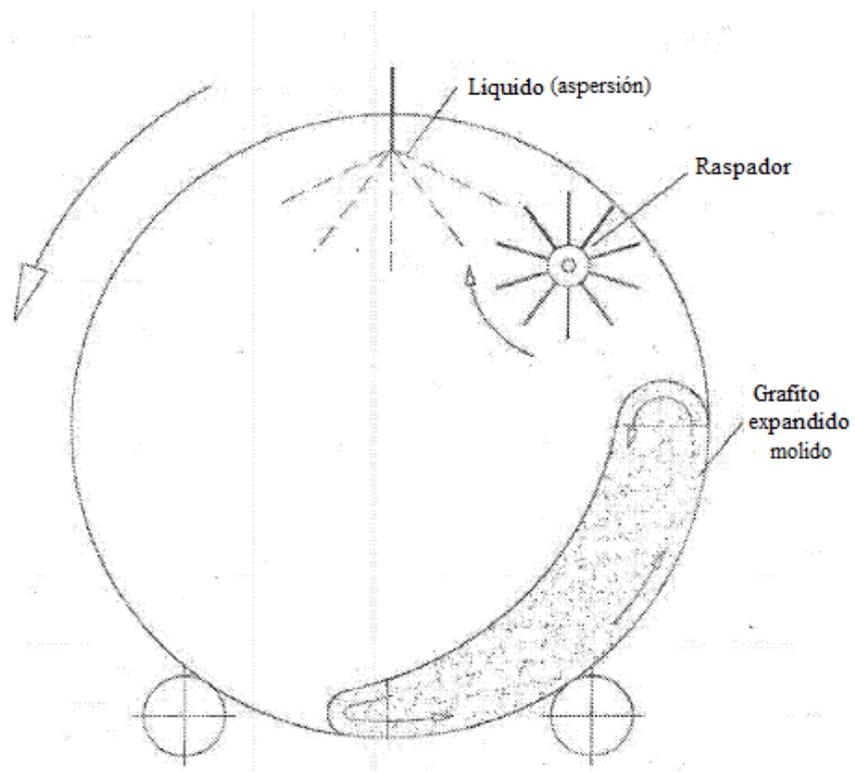


Figura 19: Secador de pulverización de lecho fluidizado

