



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 662 959

21 Número de solicitud: 201790004

51 Int. Cl.:

C01B 32/182 (2007.01) C08L 101/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A2

(22) Fecha de presentación:

19.03.2015

(30) Prioridad:

09.09.2014 WO PCT/JP2014/073838 27.02.2015 WO PCT/JP2015/055977

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

10.04.2018

(71) Solicitantes:

GRAPHENE PLATFORM CORPORATION (100.0%) 1-15-1, Ebisu-Minami, Shibuya-ku, 150-0022 Tokyo JP

(72) Inventor/es:

HASEGAWA, Shoji y KAMIYA, Nagisa

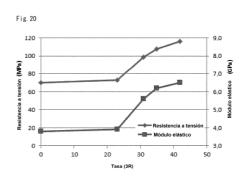
(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: Material de reforzamiento compuesto y procedimiento de obtención

(57) Resumen:

Material de reforzamiento compuesto y método de producción de un material de reforzamiento compuesto, de excelente resistencia mecánica. El método de producción de un material de reforzamiento compuesto comprende una etapa de amasado de al menos un material de carbono a base de grafito y un material de reforzamiento en un material base. El material de carbono basado en grafito comprende una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), en la que la tasa entre la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H) es del 31% o más.



DESCRIPCIÓN

MATERIAL DE REFORZAMIENTO COMPUESTO Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN

Campo técnico

5

10

15

20

25

30

35

La presente invención se refiere a un material de reforzamiento compuesto y a su procedimiento de obtención .

Antecedentes de la técnica

En los últimos años se ha estudiado la adición de diversos nanomateriales para los fines de disminuir el tamaño y ahorrar en el peso en diversos campos. En particular, por problemas ambientales o de recursos, los materiales de carbono tales como el grafeno, CNT (nanotubo de carbono) y fullereno han atraído la atención como nanomateriales no metálicos, y se ha propuesto un material de reforzamiento compuesto de resina en el que se dispersa un material de reforzamiento (una carga) en una resina con el fin de mejorar las propiedades físicas de la resina (resistencia a tracción, módulo elástico, etc.).

Por ejemplo, se ha desvelado un material de reforzamiento compuesto de resina en el que se añade un material de carbono tal como grafito en copos a una resina termoplástica tal como poliolefina (Bibliografía de Patente 1). Además, se ha desvelado un material de reforzamiento compuesto que tiene grafito en copos y una carga inorgánica añadida al mismo con el fin de mejorar las propiedades físicas (módulo elástico de tracción, rigidez y resistencia a impacto) (Bibliografías de Patente 2 y 3).

De estos, el grafeno es superior a otros materiales de carbono en el aspecto de la productividad en masa, la manejabilidad, etc., así como su rendimiento, de forma que se han puesto expectativas en el grafeno en diversos campos. Sin embargo, cuando un material de reforzamiento tal como el grafeno se amasa en una resina es necesario dispersar uniformemente dicho material de reforzamiento para mostrar suficientemente un efecto de mejora de las propiedades físicas.

Para obtener un grafeno de alta calidad que, por ejemplo, tenga menos capas de grafito, se ha considerado un método en el que se aplican ondas de ultrasonidos débiles al grafito natural en un disolvente (NMP) durante un tiempo prolongado (7-10 horas), se retiran después grandes aglomerados que se depositan en el fondo y el sobrenadante se centrifuga para concentrarlo, obteniendo de esta manera una dispersión de grafeno en la que el 20 % o más de los copos son de una única capa, el 40 % o más de los copos son de capas dobles o triples y menos del 40 % de los copos son de 10 capas o más del material de grafito, y se dispersan a aproximadamente 0,5 g/l (Bibliografía de Patente 2).

Lista de Citas

Bibliografía de Patentes

BGP 1: JP-A-2010-254822 ([0032]-[0038])

BGP 2: JP-A-2014-201676 ([0048]-[0064])

BGP 3: JP-A-2014-210916 ([0043])

BGP 4: WO 2014/064432 (Líneas 4-9 en la página 19)

BGP 5: JP-A-2013-079348 ([0083])

BGP 6: JP-A-2009-114435 ([0044])

10

15

20

25

30

35

5

Bibliografía no Patente

BDP 1: Structural Change of Graphite with Griding; autores: Michio INAGAKI, Hisae MUGISHIMA y Kenji HOSOKAWA; 1 de febrero, 1973 (Recibido)

BDP 2: Changes of Probabilities P1, PABA, PABC with Heat Treatment of Carbons; autores: Tokiti NODA, Masaaki IWATSUKI y Michio INAGAKI; 16 de septiembre, 1966 (Recibido)

BDP 3: Spectroscopic and X-ray diffraction studies on fluid deposited rhombohedral graphite from the Eastern Ghats Mobile Belt, India; G.Parthasarathy, Current Science, Vol.90, N.° 7, 10 de abril de 2006

BDP 4: Classification of solid carbon materials and their structural characteristics; Nagoya Institute of Technology; Shinji KAWASAKI

Descripción de la invención

Problema técnico

Sin embargo, los métodos desvelados en las Bibliografías de Patente 1, 2 y 3 usan grafito en copos disponible en el mercado, que difícilmente se dispersa sólo amasando debido a la naturaleza agregante del grafito en copos, de forma que no se obtiene suficientemente el efecto deseado. Sin embargo, incluso cuando el material de grafito (20 % o más de los copos de una única capa, el 40 % o más de los copos de capas dobles o triples y menos del 40 % de los copos de 10 capas o más) obtenido por el método desvelado en la Bibliografía de Patente 4 se mezcló en un disolvente, la cantidad de grafeno dispersada en el disolvente fue pequeña, y solamente se pudo obtener una dispersión de grafeno diluido. Adicionalmente, aunque se considera que un sobrenadante se recoge y se concentra, requiere un tiempo prolongado que los tratamientos repitan las etapas de recoger y concentrar el sobrenadante, lo cual supone un problema de la

eficiencia inferior de producción de una dispersión de grafeno. Como se desvela en la Bibliografía de Patente 4, incluso sometiendo al grafito natural a un tratamiento de ultrasonidos durante un largo tiempo, solamente se exfolian partes débiles de la superficie; otras partes grandes no contribuyen a la exfoliación y se considera como un problema que la cantidad de grafeno exfoliado sea pequeña.

5

10

15

20

25

30

35

Además, para aumentar la resistencia mecánica, se añade generalmente un material de reforzamiento a un material de base tal como un polímero; sin embargo, dependiendo de la cantidad de adición de un material de reforzamiento, las propiedades originales (aspecto exterior) de un polímero pueden verse afectadas (Bibliografía de Patente 5).

En las Bibliografías de Patente 2 y 3 mencionadas anteriormente, las propiedades físicas que contribuyen a la rigidez (dureza), tales como el módulo elástico y la resistencia al impacto, se mejoran añadiendo un material de reforzamiento. Se obtuvieron resultados similares en el Ejemplo 5 de la presente memoria descriptiva (invención sin desvelar antes de realizar la presente solicitud).

Además, con el fin de mejorar la fuerza de la tracción (resistencia a la tracción), se ha añadido un material de reforzamiento (por ejemplo, Bibliografía de Patente 1). En general, para aumentar la resistencia a la tracción, un material de reforzamiento (una carga) es idóneamente un material tipo hilo que incluye fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de celulosa o similares. Se ha propuesto además que el límite elástico de tracción se aumente usando un compatibilizador con el fin de prevenir que un material tipo hilo salga del material de base (Bibliografía de Patente 6). Sin embargo, se ha descubierto que la resistencia mecánica y similares, que incluyen la resistencia a la tracción, etc., no mejoran suficientemente tan sólo añadiendo un material tipo hilo. Se considera que la razón es que el material de base es demasiado blando para que un material de tipo hilo salga junto con el material de base.

Como se ha mencionado anteriormente, el problema es que la cantidad de grafeno que se exfolia es normalmente pequeña procesando el grafito natural sin ningún tratamiento. Sin embargo, como resultado de estudios más recientes, llevando a cabo tratamientos predeterminados al grafito que sirve como fuente de material, se obtiene un material de carbono a base de grafito (un precursor de grafeno), del que el grafeno se exfolia fácilmente, siendo el grafeno capaz de dispersarse a una alta concentración o en un alto grado. Una parte o todo el precursor de grafeno se exfolia por ondas de ultrasonidos, agitando y amasando para producir un material mixto que es "grafito de tipo grafeno", que contiene desde precursor de grafeno hasta grafeno. El tamaño, grosor, etc.

del grafito de tipo grafeno no está limitado, ya que son variables que dependen de la cantidad de adición, del tiempo de proceso, etc. del precursor de grafeno. Sin embargo, se prefiere que el grafito de tipo grafeno esté más en copos. Esto es, en otras palabras, el material de carbono a base de grafito (el precursor de grafeno) es grafito capaz de exfoliarse fácilmente y dispersarse como un grafito de tipo grafeno por procesos o dispositivos de agitación y amasado conocidos.

Se ha descubierto que dispersando una pequeña cantidad del grafito de tipo grafeno junto con un material de reforzamiento en un material de base, podría mejorarse la resistencia mecánica, tal como un módulo de flexión, resistencia a compresión, resistencia a tracción y módulo de Young. Además, se descubrió que el material de reforzamiento compuesto podría producirse sin cambiar sustancialmente el método de producción convencional.

La invención se ha completado centrándose en tales problemas y un objeto de la invención es proporcionar un material de reforzamiento compuesto y un método de obtención de dicho material de reforzamiento excelente en resistencia mecánica.

Otro objeto de la invención es proporcionar un material de reforzamiento compuesto capaz de mostrar las características deseadas incluso aunque la cantidad de grafito de tipo grafeno dispersado/añadido en un material de base sea pequeña.

Otro objeto más de la invención es proporcionar un material de reforzamiento compuesto excelente en resistencia mecánica usando un proceso de producción convencional.

Solución al problema

5

10

15

20

25

30

Para resolver los problemas descritos anteriormente, la presente invención es un procedimiento de obtención de un material de reforzamiento compuesto, que comprende dispersar al menos un material de carbono basado en grafito y un material de reforzamiento en un material de base, exfoliando así una parte o el todo de dicho material de carbono basado en grafito,

teniendo el material de carbono a base de grafito una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), en donde la Proporción (3R) de la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H), basándose en un método de difracción de rayos X que se define por la siguiente Ecuación 1, es del 31 % o más:

Proporción (3R) = $P3/(P3+P4)\times 100 \cdots$ (Ecuación 1) en la que

P3 es la intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito romboédrico (3R) basada en el método de difracción de rayos X, y

P4 es la intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito hexagonal (2H) basada en el método de difracción de rayos X.

En otra realización, la invención es el material de reforzamiento compuesto que se obtiene al dispersar al menos un material de carbono basado en grafito y un material de reforzamiento en un material de base, exfoliando así una parte o el todo de dicho material de carbono basado en grafito, de acuerdo con el método anterior.

Es decir, el material de reforzamiento compuesto de la presente invención comprende grafito de tipo grafeno exfoliado de un material de carbono a base de grafito, y un material de reforzamiento, dispersados en un material de base,

caracterizado el material de carbono a base de grafito por tener una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), en el que la Proporción de la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H), basándose en un método de difracción de rayos X que se define por la siguiente Ecuación 1, es el 31 % o más:

```
Proporción (3R) = P3/(P3+P4)\times 100 \cdots (Ecuación 1) en la que
```

5

10

15

20

25

30

P3 es la intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito romboédrico (3R) sobre la base del método de difracción de rayos X y

P4 es la intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito hexagonal (2H) sobre la base del método de difracción de rayos X.

De acuerdo con la invención, el material compuesto es excelente en resistencia mecánica. Esto es debido a que se especula que el efecto de aumentar el módulo elástico de un material de base en sí mismo y el efecto de prevenir que el material de reforzamiento salga se exhibieron sinérgicamente dispersando grafito de tipo grafeno en un material de base. Entre los parámetros que miden la resistencia mecánica tal como el módulo de flexión, la resistencia a compresión, la resistencia a la tracción y el módulo de Young, el material compuesto es excelente en la resistencia a la tracción, como un ejemplo.

El material de reforzamiento se caracteriza por ser una micropartícula en forma de tipo hilo, linear o de tipo copos.

De acuerdo con la invención, la micropartícula se rodea por el grafito de tipo grafeno. De esta manera puede ejercerse suficientemente una función de reforzamiento de la micropartícula.

La micropartícula se caracteriza por tener una relación de aspecto de 5:1 o más.

ES 2 662 959 A2

De acuerdo con la invención, puede ejercerse además suficientemente una función de reforzamiento de la micropartícula.

La relación en peso de la suma del material de carbono a base de grafito y del grafito a base de grafeno con respecto al material de reforzamiento se caracteriza por ser 1/100 o más y menos de 10.

De acuerdo con la invención, puede ejercerse eficazmente una función de reforzamiento del material de reforzamiento.

El material de base se caracteriza por ser un polímero.

De acuerdo con la invención, puede obtenerse un material de reforzamiento compuesto excelente en resistencia mecánica.

El material de base se caracteriza por ser un material inorgánico.

De acuerdo con la invención, puede obtenerse un material de reforzamiento compuesto excelente en resistencia mecánica.

El material de moldeo se caracteriza por comprender el material de reforzamiento compuesto.

De acuerdo con la invención, puede obtenerse un material de moldeo usado para impresión 3D y similares, excelente en resistencia mecánica.

Breve descripción de las figuras

5

10

15

- 20 {Fig. 1} La Figura 1 muestra la estructura cristalina del grafito, donde (a) se refiere a la estructura cristalina de los cristales hexagonales y (b) se refiere a la estructura cristalina de los cristales romboédricos.
 - {Fig. 2} La Figura 2 muestra el perfil de difracción de rayos X del grafito natural general.
- 25 {Fig. 3} La Figura 3 ilustra el aparato A de producción que usa el molino de chorros y plasma del Ejemplo 1.
 - {Fig. 4} La Figura 4 ilustra el aparato B de producción que usa el molino de bolas y el magnetrón del Ejemplo 1, donde (a) es un diagrama que ilustra el estado de pulverización y (b) es un diagrama que ilustra el estado donde se recogen materiales de carbono a base de grafito (precursores).
 - {Fig. 5} La Figura 5 muestra el perfil de difracción de rayos X del material de carbono a base de grafito de la Muestra 5 producido por el aparato B de producción de acuerdo con el Ejemplo 1.

ES 2 662 959 A2

- {Fig. 6} La Figura 6 muestra el perfil de difracción de rayos X del material de carbono a base de grafito de la Muestra 6 producido por el aparato A de producción de acuerdo con el Ejemplo 1.
- {Fig. 7} La Figura 7 muestra el perfil de difracción de rayos X del material de carbono a base de grafito de la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo.

5

10

15

20

- {Fig. 8} La Figura 8 muestra el aparato productor de dispersión que obtiene una dispersión usando un material de carbono a base de grafito como precursor.
- {Fig. 9} La Figura 9 muestra los estados de dispersión de las dispersiones producidas usando los materiales de carbono a base de grafito de la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo, y de la Muestra 5 que se produjo utilizando el aparato B de producción del Ejemplo 1.
- {Fig. 10} La Figura 10 es una imagen de MET de un material de carbono a base de grafito (grafeno) disperso en una dispersión.
- {Fig. 11} La Figura 11 muestra los estados de distribucióndel material de carbono a base de grafito disperso en una dispersión que se produjo usando el material de carbono a base de grafito (precursor) de la Muestra 5, donde (a) es un diagrama que muestra la distribución de tamaños promedio, mientras que (b) es un diagrama que muestra la distribución del número de capas.
- {Fig. 12} La Figura 12 muestra el estado de distribución de un material de carbono a base de grafito dispersado en la dispersión que se produjo usando el material de carbono a base de grafito de la Muestra 1 que indica el ejemplo comparativo, donde (a) es un diagrama que muestra la distribución de tamaños promedio, y (b) es un diagrama que muestra la distribución del número de capas.
- {Fig. 13} La Figura 13 muestra las distribuciones del número de capas de los materiales de carbono a base de grafito cada uno dispersado en dispersiones que se produjeron usando las Muestras 1 a 7 como precursores.
 - {Fig. 14} La Figura 14 muestra las proporciones del grafeno que tiene 10 capas o menos un contenido de cristales romboédricos dispersos en una dispersión.
- {Fig. 15} La Figura 15 muestra el estado de distribución de grafito cuando se varían las condiciones para producir una dispersión usando el material de carbono a base de grafito (precursor) de la Muestra 5 de acuerdo con el Ejemplo 2, donde (a) es un diagrama que muestra la distribución en un caso donde se combinaron un tratamiento de ultrasonidos y un tratamiento con microondas, mientras que (b) es un diagrama que muestra la distribución del número de capas en un caso donde se llevó a cabo un tratamiento sólo con ultrasonidos.

- {Fig. 16} La Figura 16 muestra el valor de resistencia cuando se dispersó el material de carbono a base de grafito del Ejemplo 3 en una tinta conductora.
- {Fig. 17} La Figura 17 muestra la resistencia a la tracción cuando se amasó el material de carbono a base de grafito del Ejemplo 4 con una resina.
- {Fig. 18} La Figura 18 muestra el módulo elástico cuando se amasó el material de carbono a base de grafito del Ejemplo 5 con una resina.
- {Fig. 19} La Figura 19 muestra estados de distribución del material de carbono a base de grafito en una dispersión, dispersado en N-metilpirrolidona (NMP), para proporcionar una descripción suplementaria del estado de dispersión del Ejemplo 5, donde (a) es el estado de distribución de la muestra 12 y (b) es el estado de distribución de la muestra 2.
- {Fig. 20} La Figura 20 muestra la resistencia a la tracción y el módulo de flexión de la pieza de ensayo del Ejemplo 6.
- {Fig. 21} La Figura 21 es una imagen fotografiada de MEB (vista en planta) de un precursor de grafeno.
- {Fig. 22} La Figura 22 es una imagen fotografiada de MEB (vista en perfil) de un precursor de grafeno.
- {Fig. 23} La Figura 23 es una imagen fotografiada de MEB (vista en sección transversal) de una resina en la que se dispersó grafito de tipo grafeno.
- {Fig. 24} La Figura 24 es una imagen lateral fotografiada de MEB (vista en perfil) del grafito de tipo grafeno en la Figura 23.
 - {Fig. 25} La Figura 25 muestra la resistencia a la tracción y el módulo de flexión de la pieza de ensayo del Ejemplo 7.
- {Fig. 26} La Figura 26 muestra la resistencia a la tracción y el módulo de flexión
 de la pieza de ensayo del Ejemplo 8 en el que se cambió una forma de un material de reforzamiento.
 - {Fig. 27} La Figura 27 es una vista esquemática que ilustra la forma del material de reforzamiento del Ejemplo 8, donde (a) es la forma de fibras de vidrio y fibras de carbono, (b) es la forma de talco y (c) es la forma de sílice.
 - {Fig. 28} La Figura 28 muestra la resistencia a la tracción y el módulo de flexión de la pieza de ensayo del Ejemplo 9 en la que se cambió la relación de mezcla de precursor de grafeno a material de reforzamiento.

Descripción de las realizaciones

5

10

15

20

La invención se centra en la estructura cristalina de grafito y, en primer lugar, se explicarán cuestiones relacionadas con dicha estructura cristalina. Es sabido que el grafito natural se clasifica en tres tipos de estructuras cristalinas, a saber, cristales hexagonales, cristales romboédricos y cristales desordenados, dependiendo de la manera en que se superponen las capas. Como se muestra en la Figura 1, los cristales hexagonales tienen una estructura cristalina en la que las capas se disponen en el orden de ABABAB··, mientras que los cristales romboédricos tienen una estructura cristalina en la que las capas se disponen en el orden de ABCABCABC··.

5

10

15

20

25

30

En el grafito natural, casi no hay cristales romboédricos en la etapa en que se excava. Sin embargo, aproximadamente un 14 % de cristales romboédricos existen en general en los materiales naturales de carbono a base de grafito debido que se llevan a cabo pulverización o similares en la etapa de purificación. Además, se sabe que la proporción de cristales romboédricos converge en aproximadamente un 30 % incluso cuando durante la purificación se lleva a cabo una pulverización durante un tiempo prolongado (Bibliografía no Patente 1 y 2).

Además, se ha descrito un método en el que el grafito se expande por calentamiento, en vez de hacerlo con fuerzas físicas tales como la pulverización, rompiendo de esa manera en copos al grafito. Sin embargo, incluso cuando el grafito se trata con una temperatura de aproximadamente 1300 °C (1600 K), la proporción de cristales romboédricos es de aproximadamente el 25 % (Bibliografía no Patente 3). Adicionalmente, la proporción es de hasta aproximadamente el 30 % incluso cuando se aplica al mismo una temperatura extremadamente alta, de 3000 °C (Bibliografía no Patente 2).

Por lo tanto, aunque es posible aumentar la proporción de cristales romboédricos tratando grafito natural con fuerzas físicas o calor, el límite superior es de aproximadamente el 30 %.

Los cristales hexagonales (2H), que existen en el grafito natural en un alto nivel, son muy estables, y la fuerza intercapa de van der Waals entre sus capas de grafeno se muestra en la Ecuación 3 (Bibliografía de Patente 2). Al aplicar una energía que supera esta fuerza, el grafeno se exfolia. La energía requerida para la exfoliación es inversamente proporcional al cubo del espesor. Por lo tanto, en un estado grueso donde se superponen numerosas capas, el grafeno se exfolia por una débil fuerza física, como ondas de ultrasonidos muy débiles. Sin embargo, en el caso donde el grafeno se exfolia a partir de un grafito algo delgado, se requiere una energía muy grande. En otras palabras, incluso si

ES 2 662 959 A2

el grafito se trata durante un tiempo prolongado, solamente se exfolian partes débiles de la superficie, y las partes grandes se quedan sin exfoliar.

Fvdw = H·A/ $(6\pi \cdot t^3)$ ···· Ecuación 3

Fvdw: fuerza de van der Waals

H: Constante de Hamaker

5

10

15

20

25

30

35

A: Área superficial del grafito o el grafeno

t: Espesor del grafito o el grafeno

Los presentes inventores tuvieron éxito en conseguir aumentar la proporción de cristales romboédricos (3R) hasta un 30 % o más llevando a cabo tratamientos predeterminados al grafito natural, como se muestra más adelante. Este porcentaje sólo había llegado al 30 % por tratamientos de pulverización o calentamiento a una temperatura extremadamente alta. Los siguientes descubrimientos se obtuvieron como resultados de experimentos y estudios. Esto es, cuando el contenido de cristales romboédricos (3R) en un material de carbono a base de grafito es mayor, particularmente cuando el contenido es del 31 % o más, hay una tendencia a que el grafeno se exfolie fácilmente mediante el uso de dicho material de carbono a base de grafito como precursor, obteniendo fácilmente de esa manera una dispersión de grafeno altamente concentrada y dispersa. Debido a esta razón, se considera que cuando se aplica una fuerza de cizalla o similar a los cristales romboédricos (3R) ocurre una deformación entre las capas, es decir que la deformación en toda la estructura del grafito se vuelve grande, y el grafeno se exfolia fácilmente independientemente de las fuerzas de van der Waals. En consecuencia, en la invención, un material de carbono a base de grafito a partir del cual se exfolia el grafeno fácilmente llevando a cabo tratamientos predeterminados sobre el grafito natural, y que hace posible dispersar el grafeno en una alta concentración o en un alto grado, se denomina un precursor de grafeno. A continuación en el presente documento y en el mismo orden en los ejemplos, se describirán un método para producir un precursor de grafeno con tratamientos predeterminados, una estructura cristalina del precursor de grafeno y una dispersión de grafeno que usa el precursor de grafeno.

En este punto, en la memoria descriptiva, un grafeno se refiere a un grafeno del tipo copos o del tipo láminas, que es un cristal de un tamaño medio de 100 nm o más, pero que no es un cristal fino de un tamaño medio de varios nanómetros a decenas de nanómetros, y que tiene 10 capas o menos.

Adicionalmente, como el grafeno es un cristal con un tamaño medio de 100 nm o más, cuando el grafito artificial y el negro de humo, que son materiales de carbono

amorfos (microcristalinos) diferentes del grafito natural, se tratan de manera pareja, no puede obtenerse grafeno (Bibliografía no Patente 4).

Además, en la memoria descriptiva, un compuesto de grafeno significa un material compuesto que se produce usando el material de carbono a base de grafito útil como un precursor de grafeno de acuerdo con la invención, es decir un material de carbono a base de grafito que tiene una Proporción (3R) del 31 % o más (por ejemplo Muestras 2-7 del Ejemplo 1, muestras 2, 21, ··· del Ejemplo 5, descritos más adelante).

En lo sucesivo en el presente documento se describirán ejemplos para llevar a cabo el material de reforzamiento compuesto y el material de moldeo de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 1

5

10

15

20

25

30

35

<En cuanto a la producción de un material de carbono a base de grafito útil como un precursor de grafeno>

Se explicará un método para obtener un material de carbono a base de grafito útil como un precursor de grafeno mediante un aparato A de producción que usa el molino de chorros y plasma mostrado en la Figura 3. Como ejemplo, el aparato A de producción se refiere a un caso en que se aplica plasma para un primer tratamiento basado en la fuerza de ondas de radio, y en el que se usa el molino de chorros para un segundo tratamiento basado en fuerzas físicas.

En la Figura 3, el símbolo 1 se refiere a una partícula de 5 mm o menos de un material de grafito natural (grafito en copos ACB-50 fabricado por Nippon Graphite Industries, Ltd.); el símbolo 2 se refiere a una tolva que almacena el material 1 de grafito natural; el símbolo 3 se refiere a una boquilla Venturi que descarga el material de grafito natural 1 desde la tolva 2; el símbolo 4 se refiere a un molino de chorros que inyecta chorros del aire que se ha bombeado desde un compresor 5, dividiéndose en ocho lugares, para permitir de esa manera que el material de grafito natural colisione contra el interior de una cámara por un chorro soplado; y el símbolo 7 se refiere a un generador de plasma que pulveriza un gas 9, tal como oxígeno, argón, nitrógeno o hidrógeno, a través de una boquilla 8 desde un tanque 6 y que aplica un voltaje a una bobina 11, enrollada alrededor de la periferia exterior de la boquilla 8, desde un suministro de energía de alto voltaje 10, generando de esa manera plasma en el interior de la cámara del molino de chorros 4, y se proporciona el generador de plasma en cada uno de los cuatro lugares en el interior de la cámara. El símbolo 13 se refiere a una tubería que conecta entre sí al molino de chorros 4 y un recolector de polvo 14; el símbolo 14 se refiere a un recolector de polvo; el símbolo

15 se refiere a un recipiente de recolección; el símbolo 16 se refiere a un material de carbono a base de grafito (precursor de grafeno); y el símbolo 17 se refiere a un soplador.

A continuación, se explicará el método de producción. Las condiciones para el molino de chorros y el plasma son como sigue.

Las condiciones para el molino de chorros son como sigue.

Presión: 0,5 MPa

5

15

20

25

30

Volumen de aire: 2,8 m³/min

Diámetro interior de la boquilla: 12 mm

Caudal: aproximadamente 410 m/s

10 Las condiciones para el plasma son como sigue.

Potencia: 15 W Voltaje: 8 kV

Especie de gas: Ar (pureza del 99,999 % en volumen)

Caudal del gas: 5 l/min

Se considera que los materiales de grafito natural 1, que se han cargado dentro de la cámara del molino de chorros 4 desde la boquilla Venturi 3, se aceleran a la velocidad del sonido o más en el interior de la cámara, y se pulverizan por el impacto entre los materiales de grafito natural 1 o por el impacto de los mismos contra la pared, y que, simultáneamente, el plasma 12 descarga una corriente eléctrica o excita los materiales de grafito natural 1, actúa directamente sobre los átomos (electrones) y aumenta las deformaciones de los cristales, promoviendo de esa manera la pulverización. Cuando los materiales de grafito natural 1 se convierten en finas partículas de un cierto diámetro de partícula (de aproximadamente 1 a 10 µm), su masa se reduce, la fuerza centrífuga se debilita y, en consecuencia, los materiales de grafito natural 1 se bombean fuera de la tubería 13 que está conectada al centro de la cámara.

Un gas que incluye materiales de carbono a base de grafito (precursores de grafeno), que se ha hecho fluir desde la tubería 13 hacia un recipiente cilíndrico de la cámara del recolector de polvo 14, forma un flujo en espiral, y deja caer los materiales de carbono a base de grafito 16, que colisionan con la pared interna del recipiente, a un recipiente de recolección 15 por debajo, mientras se genera una corriente de aire ascendente en el centro de la cámara debido a una parte ahusada del recipiente en la parte inferior de la cámara, y el gas se emite desde el soplador 17 (denominado efecto ciclón). De acuerdo con el aparato A de producción en este ejemplo, se usan aproximadamente 800 g de un precursor de grafeno a partir de 1 kg de las materias primas, es decir los

materiales de grafito natural 1. Se obtuvo el material de carbono a base de grafito (precursores de grafeno) 16 (eficiencia de recuperación: aproximadamente un 80 %).

A continuación, basándose en el aparato B de producción que usa el molino de bolas y las microondas mostrado en la Figura 4, se describirá un método para obtener un material de carbono a base de grafito que es útil como precursor de grafeno. El aparato B se refiere, como un ejemplo, a un caso donde se aplican microondas como primer tratamiento basado en fuerzas de ondas de radio y donde se usa un molino de bolas para el segundo tratamiento basado en fuerzas físicas.

En la Figura 4 (a) y (b), el símbolo 20 se refiere al molino de bolas; el símbolo 21 se refiere a un generador de microondas (magnetrón); el símbolo 22 se refiere a una guía de ondas; el símbolo 23 se refiere a una entrada de microondas; el símbolo 24 se refiere a un medio; el símbolo 25 se refiere a partículas de 5 mm o menos de un material de grafito natural (grafito en copos ACB-50 fabricado por Nippon Graphite Industries, Ltd.); el símbolo 26 se refiere a un recipiente de recolección; el símbolo 27 se refiere a un filtro; y el símbolo 28 se refiere a un material de carbono a base de grafito (precursores de grafeno).

A continuación, se explicará el método de producción. Las condiciones para el molino de bolas y el generador de microondas son como sigue.

Las condiciones para el molino de bolas son como sigue.

20 Velocidad de rotación: 30 rpm

Tamaño del medio: φ5 mm

Especie del medio: bolas de circonia

Tiempo de pulverización: 3 horas

Las condiciones para el generador de microondas (magnetrón) son como sigue.

25 Potencia: 300 W

5

10

15

30

Frecuencia: 2.45 GHz

Método de irradiación: Intermitente

Se carga 1 kg de materias primas de carbono de grafito natural 25 y 800 g del medio 24 dentro de la cámara del molino de bolas 20, la cámara se cierra, y la mezcla se trata con una velocidad de rotación de 30 rpm durante 3 horas. Durante el primer tratamiento, se irradia la cámara con microondas de manera intermitente (durante 20 segundos cada 10 minutos). Se considera que la irradiación con microondas actúa directamente sobre los átomos (electrones) de las materias primas, aumentando de esta manera las deformaciones de los cristales. Después del tratamiento, se retiran los medios 24 mediante el filtro 27 y, de esta manera, puede recolectarse un polvo de

aproximadamente 10 µm de materiales (precursores) de carbono a base de grafito 28 en el recipiente de recolección 26.

<En cuanto al perfil de difracción de rayos X de los materiales de carbono a base de grafito (precursores de grafeno)>

Con referencia a las Figuras 5 a 7, se describirán los perfiles de difracción de rayos X y las estructuras cristalinas con respecto a los materiales naturales a base de grafito (Muestras 6 y 5) producidas mediante los aparatos A y B de producción, y el polvo de aproximadamente 10 µm de materiales naturales a base de grafito (Muestra 1: ejemplo comparativo) que se obtuvieron usando sólo el molino de bolas del aparato B de producción.

Las condiciones de medición para el aparato de difracción de rayos X son como sigue.

Fuente : rayos Kα de Cu

Velocidad de barrido : 20° / min Voltaje en el tubo : 40 kV Corriente en el tubo : 30 mA

5

10

15

20

25

30

35

De acuerdo con el método de difracción de rayos X (difractómetro de rayos X multipropósito con montaje horizontal de la muestra modelo Ultima IV fabricado por Rigaku Corporation), cada muestra presenta las intensidades de pico P1, P2, P3 y P4 en los planos (100), (002) y (101) de los cristales hexagonales 2H y en el plano (101) de los cristales romboédricos 3R. En lo sucesivo, se explicarán dichas intensidades de pico.

En este documento, las mediciones del perfil de difracción de rayos X han utilizado los denominados valores estandarizados en el país y el extranjero en los últimos años. Este difractómetro de rayos X multipropósito con montaje horizontal de la muestra modelo Ultima IV fabricado por Rigaku Corporation es un aparato que puede medir el perfil de difracción de rayos X de acuerdo con JIS R 7651:2007 "Measurement of lattice parameters and crystallite sizes of carbon materials". Además, la Proporción (3R) es la relación entre la intensidad de la difracción que se obtiene con la Proporción (3R) = P3 / $(P3 + P4) \times 100$; incluso si se cambia el valor de la intensidad de la difracción, no cambia el valor de la Proporción (3R). Esto significa que la relación de la intensidad de la difracción está estandarizada y su valor no depende de los dispositivos de medición, lo cual se utiliza comúnmente para evitar llevar a cabo la identificación de la sustancia de valor absoluto.

Como se muestra en la Figura 5 y la Tabla 1, la Muestra 5 producida por el aparato B de producción, que aplica un tratamiento con un molino de bolas y un tratamiento con

microondas, tuvo altas proporciones de las intensidades de pico P3 y P1, y una Proporción (3R) definida por la Ecuación 1 que muestra una proporción de P3 para una suma de P3 y P4 del 46 %. Adicionalmente, la relación entre las intensidades P1/P2 fue 0,012.

Proporción (3R) = $P3/(P3+P4)\times100 \cdots$ Ecuación 1 en la que

P1 es la intensidad de pico de un plano (100) de la capa de grafito hexagonal (2H) sobre la base del método de difracción de rayos X,

P2 es la intensidad de pico de un plano (002) de la capa de grafito hexagonal (2H) sobre la base del método de difracción de rayos X,

P3 es la intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito romboédrico (3R) sobre la base del método de difracción de rayos X y

P4 es la intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito hexagonal (2H) sobre la base del método de difracción de rayos X.

{Tabla 1}

	Intensidades de pico [recuentos·grado] (2θ[°])
Cristales hexagonales 2H (100) [P1]	162 (42,33)
Cristales hexagonales 2H (002) [P2]	13157 (26,50)
Cristales romboédricos 3R (101) [P3]	396 (43,34)
Cristales hexagonales 2H (101) [P4]	466 (44,57)

15

20

5

10

De la misma manera, como se muestra en la Figura 6 y la tabla 2, la Muestra 6 producida por el aparato A de producción, que aplica un tratamiento basado en el molino de chorros y un tratamiento basado en plasma, tuvo grandes proporciones de intensidades de pico P3 y P1, y la Proporción (3R) fue del 51 %. Además, la relación de intensidad P1/P2 fue 0,014.

{Tabla 2}

	Intensidades	de	pico	[recuentos	·grado]
	(2θ[°])				
Cristales hexagonales 2H (100) [P1]	66 (42,43)				
Cristales hexagonales 2H (002) [P2]	4675 (26,49)				
Cristales romboédricos 3R (101) [P3]	170 (43,37)				
Cristales hexagonales 2H (101) [P4]	162 (44,63)				

Adicionalmente, como se muestra en la Figura 7 y la tabla 3, la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo sólo con el molino de bolas tuvo una pequeña proporción

de intensidad de pico P3 en comparación con las Muestras 5 y 6, y la Proporción (3R) fue del 23 %. Además, la relación de intensidades P1/P2 fue 0,008.

{Tabla 3}

5

10

15

20

25

,	
	Intensidades de pico [recuentos ·grado]
	$(2\theta[^{\circ}])$
Cristales hexagonales 2H (100) [P1]	120 (42,4)
Cristales hexagonales 2H (002) [P2]	15000 (26,5)
Cristales romboédricos 3R (101) [P3]	50 (43,3)
Cristales hexagonales 2H (101) [P4]	160 (44,5)

Por lo tanto, la Muestra 5 producida por el aparato B de producción del Ejemplo 1, y la Muestra 6 producida por el aparato A de producción del Ejemplo 1 tuvieron Proporciones (3R) del 46 % y el 51 %, respectivamente, y se demostró que sus Proporciones (3R) fueron del 40 % o más, o el 50 % o más, en comparación con el grafito natural mostrado en la Figura 2 y la Muestra 1, que indican un ejemplo comparativo.

A continuación, se produjeron dispersiones de grafeno usando los precursores de grafeno anteriormente producidos, y se evaluó su facilidad en exfoliación de grafeno. <En cuanto a las dispersiones de grafeno>

Se explicará un método para producir una dispersión de grafeno con referencia a la Figura 8. La Figura 8 muestra, como ejemplo, un caso donde se combinan un tratamiento de ultrasonidos y un tratamiento con microondas en un líquido cuando se produce una dispersión de grafeno.

- (1) se cargan 0,2 g de un material de carbono a base de grafito útil como precursor de grafeno y 200 ml de N-metilpirrolidona (NMP) que sirve como medio de dispersión en un vaso de precipitados 40.
- (2) El vaso de precipitados 40 se pone dentro de una cámara 42 de un generador de microondas 43, y se inserta un vibrador 44A de ultrasonidos de una bocina de ultrasonidos 44 dentro del medio de dispersión 41 desde la dirección superior.
- (3) Se activa la bocina 44 de ultrasonidos, y a la misma se aplican ondas de ultrasonidos de 20 kHz (100 W) de manera continua durante 3 horas.
- (4) A la vez que se acciona la anterior bocina de ultrasonidos 44, se activa el generador de microondas 43 para aplicar al mismo microondas de 2,45 GHz (300 W) de manera intermitente (irradiación durante 10 segundos cada 5 minutos).

La Figura 9 se refiere al aspecto de las dispersiones de grafeno producidas de la manera descrita anteriormente cuando han pasado 24 horas.

Aunque se depositó una porción de la dispersión de grafeno 30 usando la Muestra 5 producida por el aparato B de producción, se observó un producto que muestra por completo un color negro. Por esto, se considera que una gran porción de los materiales de carbono a base de grafito que se utilizan como precursores de grafeno se dispersan en un estado donde el grafeno se exfolia de ellos.

5

10

15

20

25

30

En la dispersión 31 usando la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo, se depositó la mayor parte de los materiales de carbono a base de grafito, y se confirmó que una porción de los mismos flotó como un sobrenadante. A partir de los hechos, se considera que el grafeno se exfolió de una pequeña porción de los mismos y que flotó como el sobrenadante.

Además, la dispersión de grafeno producida de la manera anteriormente descrita se diluyó a una concentración observable, se aplicó como recubrimiento sobre un portamuestras (rejilla para MET), y la rejilla se secó. De esa manera, se observó el tamaño y el número de capas de grafeno en la imagen capturada de microscopio electrónico de transmisión (MET), como se muestra en la Figura 10. Además, la rejilla recubierta con el sobrenadante diluido se usó para la Muestra 1. Por ejemplo, en el caso de la Figura 10, el tamaño corresponde a una longitud máxima L de un copo 33, que medía 600 nm, en base a la Figura 10 (a). En lo que se refiere al número de capas, en la Figura 10 (b) se observó la cara final del copo 33, y se contaron las capas de grafeno superpuestas, para calcular de esa manera el número de capas como de 6 capas (una porción indicada por el símbolo 34). De esta manera, se midieron el tamaño y el número de capas con respecto a cada copo ("N" indica el número de copos) y se obtuvieron los números de capas de grafeno y los tamaños que se muestran en las Figuras 11 y 12.

Con referencia a la Figura 11 (a), la distribución de tamaños de partícula (distribución de tamaños) de copos delgados incluidos en la dispersión de grafeno de la Muestra 5 (Proporción (R3) del 46 %) producida mediante el aparato B de producción del Ejemplo 1 tenía un pico en 0,5 µm. Además, en la Figura 11 (b), en lo que respecta al número de capas, se observó una distribución que tenía un pico en 3 capas y en la cual el grafeno con 10 capas o menos era el 68 %.

Con referencia a la Figura 12, la distribución de tamaños de partícula (distribución de tamaños) de copos delgados incluidos en la dispersión de la Muestra 1 (Proporción (R3) del 23 %) del ejemplo comparativo tenía un pico a 0,9 µm. Además, en lo que se refiere al número de capas, se observó una distribución en la cual el grafeno con 30 capas o más ocupaba la mayor porción y en la que el grafeno con 10 capas o menos era el 10 %.

A partir de estos resultados, se reveló que cuando el producto de la Muestra 5 producida mediante el aparato B se usó como precursor de grafeno, puede obtenerse una dispersión de grafeno altamente concentrada que contiene mucho grafeno de 10 capas o menos y de una excelente dispersabilidad.

5

10

15

20

25

30

A continuación, con referencia a la figura 13, se describirá una relación entre la Proporción (3R) del precursor de grafeno y el número de capas en la dispersión de grafeno. Las Muestras 1, 5 y 6 de la Figura 13 son aquellas que se describieron anteriormente. Las Muestras 2, 3 y 4 se produjeron mediante el aparato B de producción que llevó a cabo un tratamiento basado en un molino de bolas y un tratamiento con microondas, y fueron dispersiones de grafeno que se produjeron usando precursores que se habían obtenido haciendo el tiempo de irradiación con microondas más corto que para la Muestra 5. Además, la Muestra 7 se produjo utilizando el aparato A de producción que llevó a cabo un tratamiento basado en un molino de chorros y un tratamiento con plasma, y fue una dispersión de grafeno que se produjo utilizando un precursor que se había obtenido aplicando plasma de una mayor potencia que para la Muestra 6.

Según la Figura 13, en lo que respecta a las Muestras 2 y 3 con Proporciones (3R) del 31 % y el 38 % respectivamente, las distribuciones del número de capas tienen picos en aproximadamente 13 capas; esto es, las formas de las distribuciones son cercanas a las de una distribución normal (dispersiones usando las Muestras 2 y 3). En lo que respecta a las Muestras 4 a 7 que muestran Proporciones (3R) del 40 % o más, las distribuciones del número de capas tienen picos en varias veces el número de capas (grafeno delgado); esto es, las formas de las distribuciones son las de una denominada distribución lognormal. Por otro lado, en lo que respecta a la Muestra 1 que tiene una Proporción (3R) del 23 %, la distribución de la misma tiene un pico en 30 capas o más (la dispersión usando la Muestra 1). Esto es, se entiende lo siguiente: existe una tendencia a que, en los casos donde la Proporción (3R) alcanza un 31 % o más, las formas de las distribuciones del número de capas difieran de las que tienen en los casos donde la Proporción (3R) es menor del 31 %; y además, en los casos donde la Proporción (3R) alcanza un 40 % o más, las formas de la distribuciones del número de capas difieren claramente de aquellas de los casos donde la Proporción (3R) es menor del 40 %. Además, puede entenderse que, en lo que respecta a las proporciones de grafeno de 10 capas o menos, la Proporción (3R) de la dispersión que usa la Muestra 3 es del 38 %, mientras que la Proporción (3R) de la dispersión que usa la Muestra 4 es del 62 %, y que, cuando la Proporción (3R) alcanza un 40 % o más, aumenta rápidamente la proporción del grafeno de 10 capas o menos.

A partir de estos hechos, puede considerarse que el grafeno de 10 capas o menos se exfolia fácilmente en los casos donde la Proporción (3R) es del 31 % o más, y que, a medida que la Proporción (3R) aumenta hasta un 40 %, 50 % y 60 %, el grafeno de 10 capas o menos se exfolia más fácilmente. Además, enfocándose en la relación de intensidad P1/P2, las Muestras 2 a 7 muestran valores dentro de un intervalo comparativamente estrecho de 0,012 a 0,016, y todos ellos son preferibles porque los mismos exceden 0,01, donde se considera que el grafeno se exfolia fácilmente ya que las estructuras cristalinas se deformarán.

Además, los resultados que se obtienen al comparar las Proporciones (3R) y las proporciones de grafeno de 10 capas o menos incluidas en los mismos se muestran en la Figura 14. Con referencia a la figura 14, se reveló que cuando la Proporción (3R) alcanzó un 25 % o más, alrededor del 31 %, el grafeno de 10 capas o menos comenzó a aumentar (mostrando una pendiente siempre creciente). Además, se reveló que, en aproximadamente el 40 %, el grafeno de 10 capas o menos aumentaba rápidamente (en lo que se refiere a las proporciones de grafeno de 10 capas o menos, mientras la Proporción (3R) de la dispersión en la que se usó la Muestra 3 fue del 38 %, la Proporción (3R) de la dispersión en la que se usó la Muestra 4 fue del 62 %, y la proporción del grafeno de 10 capas o menos aumentó rápidamente en un 24 % cuando la Proporción (3R) aumentó en un 4 %), y que el porcentaje de grafeno de 10 capas o menos frente al total de grafeno fue del 50 % o más. Además, los puntos de cuadrados negros en la Figura 14 corresponden cada uno a muestras diferentes, y allí se incluyen las Muestras 1 a 7 descritas anteriormente y otras muestras.

A partir de estos hechos, cuando se usa una muestra que presenta una Proporción (3R) del 31 % o más como un precursor de grafeno para producir una dispersión de grafeno, la proporción de grafeno distribuido de 10 capas o menos comienza a aumentar; además, cuando se usa una muestra que presenta una Proporción (3R) del 40 % o más como un precursor de grafeno para producir una dispersión de grafeno, se produce un 50 % o más de grafeno de 10 capas o menos. En otras palabras, puede obtenerse una dispersión de grafeno en la cual el grafeno está altamente concentrado y altamente disperso. Adicionalmente, como los materiales de carbono a base de grafito (precursores) incluidos en la dispersión que se describió anteriormente casi no se depositan, puede obtenerse fácilmente una dispersión concentrada de grafeno. De acuerdo con este método, puede producirse incluso una dispersión de grafeno cuya concentración de grafeno excede el 10 % sin concentrarla. Particularmente, la Proporción (3R) es preferiblemente del 40 %

o más desde un punto de vista de que la proporción de grafeno disperso de 10 capas o menos se aumenta bruscamente hasta un 50 % o más.

La anterior descripción aclara lo siguiente: cuando la Proporción (3R) es del 31 % o más, preferiblemente el 40 % o más, y además preferiblemente del 50 % o más, en muchos casos la separación en grafeno de 10 capas o menos y materiales delgados de carbono a base de grafito de aproximadamente 10 capas ocurre en una mayor proporción; y en el caso donde estos materiales de carbono a base de grafito se usan como precursores de grafeno, puede obtenerse una dispersión altamente concentrada de grafeno que tiene una excelente dispersabilidad del grafeno. Incluso adicionalmente, el Ejemplo 5 que se describirá más adelante aclara que, en el caso donde la Proporción (3R) es del 31 % o más, los materiales de carbono a base de grafito son útiles como precursores de grafeno.

Además, se considera que un límite superior para la Proporción (3R)no define particularmente dicho límite superior. Sin embargo, es preferible que se defina el límite superior de tal manera que la relación de intensidad P1/P2 satisfaga simultáneamente 0,01 o más, porque los precursores de grafeno se exfolian fácilmente cuando se produce una dispersión o similar. Además, en los casos de métodos de producción que usan aparatos A y B de producción, el límite superior es de aproximadamente el 70 %, desde un punto de vista de que el grafeno se produzca fácilmente. Además, es más preferible un método que combine un tratamiento basado en el molino de chorros del aparato A de producción y un tratamiento con plasma, porque se puede obtener fácilmente un precursor de grafeno que tenga una mayor Proporción (3R). Adicionalmente, la Proporción (3R) siempre que alcance el 31 % o más, combinando el tratamiento basado en fuerzas físicas y el tratamiento basado en fuerzas de ondas de radio.

25 Ejemplo 2

5

10

15

20

30

En el Ejemplo 1 se explica un caso en que se combinaron el tratamiento de ultrasonidos y el tratamiento con microondas para obtener una dispersión de grafeno. En el Ejemplo 2, se llevó a cabo sólo un tratamiento de ultrasonidos mientras que no se llevó a cabo un tratamiento con microondas, y las otras condiciones fueron las mismas que las del Ejemplo 1.

La Figura 15 (b) muestra la distribución de un número de capas con respecto a la dispersión de grafeno que se obtuvo llevando a cabo un tratamiento de ultrasonidos usando el precursor de grafeno de la Muestra 5 (Proporción (3R) = 46 %) que se produjo mediante el aparato B de producción. Además, la Figura 15 (a) es la misma que la

distribución mostrada en la Figura 11 (b) de la Muestra 5 producida mediante el aparato B de producción del Ejemplo 1.

Como resultado, aunque la tendencia de la distribución del número de capas era casi similar, la proporción de grafeno de 10 capas o menos fue del 64 %, reducida ligeramente en comparación con el 68 % del Ejemplo 1. A partir de este hecho, se reveló que era más eficaz llevar a cabo simultáneamente los dos tratamientos basados en una fuerza física y una fuerza impuesta por las ondas de radio para producir una dispersión de grafeno.

10 Ejemplo 3

5

En el Ejemplo 3, se describirá un ejemplo usado para una tinta conductora.

Se usaron la Muestra 1 (Proporción (3R) = 23 %), Muestra 3 (Proporción (3R) = 38 %), Muestra 5 (Proporción (3R) = 46 %) y Muestra 6 (Proporción (3R) = 51 %) del Ejemplo 1 como precursores de grafeno en una solución mezclada de agua y un alcohol de número de carbonos de 3 o menos, que sirvió como agente para conferir conductividad, en concentraciones adaptadas para tintas conductoras, produciendo de esta manera: TINTA1, TINTA3, TINTA5 y TINTA6, y se compararon sus valores de resistencia. En base a los resultados, a medida que las Proporciones (3R) se incrementaron, los valores de la resistencia fueron menores.

20

15

Ejemplo 4

En el Ejemplo 4, se explicará un ejemplo en que se amasó un precursor de grafeno con una resina.

Cuando se produjo una hoja de resina, en la cual se dispersó grafeno, la resistencia a la tracción fue muy superior aunque se añadieran fibras de vidrio a la misma. Por lo tanto, se estudió un factor para esto y, en consecuencia, se pudo descubrir que el agregado simultáneo de un compatibilizante con las fibras de vidrio contribuía a la formación de grafeno a partir del precursor. Por lo tanto, se estudiaron los productos obtenidos mezclando en una resina agentes dispersantes y un compatibilizante.

30

35

25

Se añadió un 1 % en peso de la Muestra 5 (Proporción (3R) = 46 %) del Ejemplo 1 como precursor directamente a LLDPE (polietileno), y la mezcla se amasó mientras se aplicaba cizalla (una fuerza de cizalla) a la misma con una amasadora, una amasadora de dos ejes (extrusora) o similares.

Es de conocimiento público que, cuando un material de carbono a base de grafito se convierte en grafeno, estando altamente disperso en una resina, se aumenta la resistencia a la tracción. Por lo tanto, al medir la resistencia a la tracción de la resina, pueden estimarse relativamente los grados de exfoliación para dar grafeno y de dispersión. La resistencia a la tracción se midió con una máquina de ensayos de banco de propósito general exacta (AUTOGRAPH AGS-J) fabricada por Shimadzu Corporation en condiciones de velocidad de ensayo de 500 mm/min.

Además, para comparar el grado de exfoliación para dar grafeno y la dispersabilidad en función de la presencia o ausencia de aditivos, se llevaron a cabo las siguientes comparaciones de tres tipos; (a), (b) y (c).

(a) Sin aditivos

5

10

15

20

25

30

35

- (b) un agente dispersante general (estearato de cinc)
 - (c) un compatibilizante (un polímero modificado por injerto)

Los resultados se explicarán haciendo referencia a la Figura 17 que muestra los resultados de la medición. Además, en la Figura 17, los círculos se refieren a materiales de resina que usan la Muestra 1 del ejemplo comparativo, y los cuadrados se refieren a los materiales de resina que usan la Muestra 5 del Ejemplo 1.

En el caso (a) donde no se añadió aditivo, la diferencia entre las resistencias a la tracción fue pequeña.

En el caso (b) donde se añadió agente dispersante, se descubrió que en el precursor de grafeno de la Muestra 5 la formación de grafeno fue estimulada en cierta medida.

En el caso (c) donde se añadió el compatibilizante, se descubrió que se promovió significativamente la formación de grafeno en el precursor de grafeno de la Muestra 5. Esto es porque se considera que, además de los efectos de dispersión del grafeno, el compatibilizante aglutina a los cuerpos unidos a la capa de grafeno y la resina, y actúa sobre ellos de manera tal que los cuerpos unidos a la capa de grafeno son arrancados de la misma, cuando se aplica cizalla en dicho estado.

El estearato de cinc se ha explicado anteriormente como ejemplo de agente dispersante. Sin embargo, pueden seleccionarse aquellos que sean apropiados para los compuestos. Como ejemplos de agente dispersante pueden mencionarse los tensioactivos aniónicos (anión), tensioactivos catiónicos (catión), tensioactivos zwitteriónicos y tensioactivos no iónicos. En particular, para el grafeno son preferibles los tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos. Los más preferibles son los tensioactivos no iónicos. Ya que los tensioactivos no iónicos son tensioactivos que no se disocian en iones y que muestran propiedades hidrófilas debido a enlaces de hidrógeno con el agua, como se observa en los grupos oxietileno, grupos hidroxilo, cadenas de carbohidratos tales como glucósido, y similares, presentan la ventaja de que se les puede utilizar en disolventes no

polares aunque no posean el fuerte carácter hidrófilo de los tensioactivos iónicos. Además, esto es debido a que, al variar las longitudes de cadena de sus grupos hidrófilos, sus propiedades pueden cambiarse libremente de propiedades lipófilas a propiedades hidrófilas. Como tensioactivos aniónicos, son preferibles las sales de ácidos X (ejemplos de ácido X ácido cólico y ácido desoxicólico), por ejemplo, SDC: desoxicolato de sodio, y ésteres fosfato. Además, como tensioactivos no iónicos son preferibles los ésteres de ácido graso de glicerol, ésteres de ácido graso de sorbitán, etoxilatos de alcohol graso, polioxietileno alquil fenil éter, alquil glicósidos y similares.

Ejemplo 5

5

10

15

20

25

30

Para verificar adicionalmente que los productos que se obtienen cuando la proporción (3R) es del 31 % o mayor son beneficiosos como precursores de grafeno, como se describe anteriormente en el Ejemplo 1, en el Ejemplo 5 se explicará adicionalmente un ejemplo en el cual se amasó un precursor de grafeno con una resina. Lo que sigue explica los módulos elásticos de los artículos moldeados en resina en los cuales se utilizaron como precursores los materiales de carbono a base de grafito que contenían las Muestras 1 a 7 del Ejemplo 1, que tenían las Proporciones (3R) representadas en la Figura 14.

- (1) Usando el material de carbono a base de grafito descrito anteriormente como precursor, se mezclaron 5 % en peso de LLDPE (polietileno: 20201J producido por Prime Polymer Co., Ltd.) y 1 % en peso de un dispersante (tensioactivo no iónico) en agua de intercambio iónico, y el dispositivo descrito anteriormente ilustrado en la Figura 8 se accionó en las mismas condiciones, con lo cual se obtuvieron dispersiones de grafeno que contenían un 5 % en peso de grafeno y materiales de carbono a base de grafito.
- (2) se amasaron inmediatamente 0,6 kg de la dispersión de grafeno que se obtuvo en (1) dentro de una resina de 5,4 kg usando una amasadora (tipo presión WDS7-30 producida por Moriyama Co., Ltd.), con lo cual se produjeron gránulos. Las condiciones del amasado se describirán a continuación. Nótese que la relación de mezcla entre la resina y la dispersión se seleccionó de manera tal que la cantidad del grafeno y de los materiales de carbono a base de grafito que se mezclaron fuese finalmente del 0,5 % en peso.
- (3) Los gránulos producidos en (2) formaron una pieza de ensayo de acuerdo con JIS K7161 1A (longitud: 165 mm, ancho: 20 mm, espesor: 4 mm) mediante una máquina de moldeo por inyección.

(4) El módulo elástico (MPa) de la pieza de ensayo que se produjo en (3) se midió en condiciones de una velocidad de ensayo de 500 mm/min de acuerdo con JIS K7161 usando una máquina de pruebas universal de precisión de tipo banco producida por Shimadzu Corporation (AUTOGRAPH AGS-J).

Las condiciones del amasado fueron como sigue.

Temperatura del amasado: 135 °C

5

10

15

20

25

30

35

Velocidad de rotación del rotor: 30 rpm

Tiempo de amasado: 15 minutos

Presurización en horno: aplicando 0,3 MPa durante 10 minutos después del inicio, y despresurizando a presión atmosférica después de transcurridos los 10 minutos.

En este punto, la dispersión de la dispersión de grafeno anteriormente descrita dentro de una resina se considera como sigue. Como el punto de fusión de la resina generalmente es de 100 °C o mayor, el agua se evapora en la atmósfera, pero en una amasadora de tipo presión el interior del horno se puede presurizar. En el interior del horno, el punto de ebullición del agua se eleva de tal manera que la dispersión se mantiene en forma líquida, por lo que puede obtenerse una emulsión de la dispersión y la resina. Después de aplicar presión durante un tiempo predeterminado, el interior se despresuriza gradualmente, lo que provoca que el punto de ebullición del agua disminuya, permitiendo de esa manera que el agua se evapore. En este punto, el grafeno confinado en el agua se deja en la resina. Esto provoca que el grafeno y los materiales de carbono a base de grafito se dispersen en la resina con una alta concentración.

Además, ya que el grafeno y los materiales de carbono a base de grafito tienden a precipitar en la dispersión de grafeno a medida que transcurre el tiempo, preferiblemente la dispersión de grafeno se amasa dentro de la resina inmediatamente después de obtener la dispersión de grafeno.

Nótese que lo siguiente puede usarse como un medio para obtener la emulsión de la dispersión y la resina, diferente de la amasadora de presión: un propulsor de productos químicos; una mezcladora vorticial; una homomezcladora; una homogeneizadora de alta presión; una máquina de hidrocizalla; una mezcladora de chorro de flujo; un molino de chorros hidráulico; y un generador de ultrasonidos.

Además, los siguientes pueden usarse como disolvente para la dispersión, diferentes de agua: 2-propanol (IPA); acetona; tolueno; N-metilpirrolidona (NMP); y N,N-dimetil formamida (DMF).

La tabla 4 ilustra la relación entre las Proporciones (3R) de aproximadamente un 30 % y los módulos elásticos de los artículos moldeados en resina. Nótese que la Muestra

00 de la tabla 4 es una muestra de blanco en la que no se amasó ningún precursor, las Muestras 11 y 12 tienen Proporciones (3R) entre la de la Muestra 1 y la de la Muestra 2, y la Muestra 21 tiene una Proporción (3R) entre la de la Muestra 2 y la de la Muestra 3.

{Tabla 4}

{14014 4}					•			
N.º de la Muestra	00	1	11	12	2	21	3	4
P3/(P3+P4)	-	23 %	25 %	28 %	31%	35 %	38 %	42 %
Módulo elástico								
(MPa) (Promedio	175	197	196	199	231	249	263	272
de 5 veces)								
Diferencia del		12 4 0/	12 0 0/	12 0 0/	21.7.0/	42 1 0/	50.0.0/	55 6 0/
blanco	-	12,4 %	12,0 %	13,9 %	31,7 %	42,1 %	30,0 %	33,0 %
Menos de 10								
capas al								
dispersarse en	-	10 %	12 %	25 %	25 %	30 %	38 %	62 %
NMP								
(Referencia)								

5

10

15

La Figura 18 y la tabla 4 prueban que la diferencia del módulo elástico con respecto al de la Muestra 00 (blanco) (relación de aumento del módulo elástico) es aproximadamente uniforme y alrededor del 10 % hasta que la Proporción (3R) alcanza un 31 %; después de que la Proporción (3R) alcanza un 31 %, la diferencia aumenta bruscamente hasta el 32 %; mientras que la Proporción (3R) aumenta del 31 % al 42 %, la diferencia aumenta de manera monótona al 50 %; y después de que la Proporción (3R) alcanza el 42 %, la diferencia aumenta ligeramente y converge a aproximadamente un 60 %. De esta manera, cuando la Proporción (3R) es del 31 % o mayor, puede obtenerse un artículo moldeado en resina que tiene un excelente módulo elástico. Además, ya que la cantidad de grafeno y materiales de carbono a base de grafito contenidos en un artículo moldeado en resina es del 0,5 % en peso, que es poco, la influencia sobre las propiedades que la resina posee originalmente es pequeña.

20

Se considera que esta tendencia se atribuye a un acentuado aumento en un material delgado de carbono a base de grafito que contiene grafeno que tiene 10 o menos capas en contacto con la resina después de que la Proporción (3R) alcance el 31 %. En este punto, en el Ejemplo 5, es imposible determinar el número de capas del grafeno por una observación con MET debido a las influencias del dispersante que se utiliza para obtener la dispersión en agua. Por lo tanto, sólo como referencia, se considera que la razón del

brusco aumento que se describió anteriormente se basa en la distribución de los números de capas del material de carbono a base de grafito que se ilustra en la tabla 4 al dispersarse en NMP. Se compararon la Muestra 12 y la Muestra 2 entre sí, y se descubrió que ambas proporciones de grafeno (el número de capas es de 10 o menos) fueron del 25 %. Por otro lado, como se ilustra en la Figura 19, en lo que respecta a la Muestra 2, la proporción entre los materiales delgados con menos de 15 capas fue mayor en comparación con la Muestra 12; en otras palabras, el material de carbono a base de grafito disperso como un precursor tenía una mayor área superficial, lo que significa que el área del mismo en contacto con la resina se aumentó bruscamente.

De esta manera, el Ejemplo 5 indica claramente que cuando la Proporción (3R) es del 31 % o mayor, un material de carbono a base de grafito usado como precursor de grafeno tiende a separarse en grafeno que tiene 10 o menos capas y un material delgado de carbono a base de grafito.

15 Ejemplo 6

5

10

20

30

En el Ejemplo 5 donde se dispersó sólo grafito de tipo grafeno, se aumentó un módulo elástico, sin embargo, no se observó un aumento significativo de una resistencia a la tracción.

Por ello se realizaron experimentos añadiendo el precursor de grafeno producido por los métodos anteriores y una fibra de vidrio a una resina.

<Diversas condiciones>

Resina: PP (polipropileno) J707G fabricada por Prime Polymer Co., Ltd.,

Compatibilizador: KAYABRID (006PP fabricado por Kayaku Akzo Corp. PP modificado con anhídrido maleico)

Fibra de vidrio (GF): ECS03-631K fabricado por Central Glass Fiber Co., Ltd. (diámetro de 13 μm, longitud de 3 mm),

Material de carbono a base de grafito: precursor de grafeno (obtenido por el método anterior),

Mezclador: Mezclador de tambor (fabricado por SEIWA GIKEN Co., Ltd.),

< Condición de mezcla 1: velocidad de rotación 25 rpm x 1 min>,

Amasador: extrusor de dos ejes (HYPERKTX 30 fabricado por Kobe Steel, Ltd.),

<Condición de amasado 1: Temperatura del cilindro de 180 °C, velocidad de rotación del rotor de 100 rpm, velocidad de descarga de 8 kg/h>

Pieza de ensayo: JIS K7139 (170 mm x 20 mm x t4 mm),

Dispositivo de medición: máquina de ensayo de propósito general de banco exacta AUTOGRAPH AGS-J fabricada por Shimadzu Corp.

<Procedimientos experimentales>

5

10

15

20

Etapa 1. Un 40 % en peso de una fibra de vidrio (GF), un 4 % en peso de un compatibilizador y un 56 % en peso de una resina se pre-mezclan en un mezclador de tambor en la condición de mezclado 1, y después se amasan con un extrusor de dos ejes en la condición de amasado 1 para obtener un lote maestro 1.

Etapa 2. Un 12 % en peso de un precursor de grafeno que tiene una proporción (3R) diferente como se muestra en la Tabla 5 y un 88 % en peso de una resina se premezclan con un mezclador de tambor en la condición de mezclado 1, y después se amasan con un extrusor de dos ejes en la condición de amasado 1 para obtener un lote maestro 2.

Etapa 3. Un 25 % en peso del lote maestro 1, un 25 % en peso del lote maestro 2 y un 50 % en peso de una resina se pre-mezclan con un mezclador de tambor en la condición de mezclado 1, y después se amasan con un extrusor de dos ejes en la condición de amasado 1.

Etapa 4. Una mezcla amasada obtenida en la Etapa 3 se formó para dar una pieza de ensayo con una máquina de moldeo por inyección y se observaron los cambios en la resistencia mecánica de la misma a una velocidad de ensayo de 500 mm/min de acuerdo con JIS K7139.

Para confirmar un efecto del grafito de tipo grafeno se realizaron experimentos con una proporción (3R) del 23 % (Muestra 1), 31 % (Muestra 2), 35 % (Muestra 21) y 42 % (Muestra 4) con una relación de mezcla mostrada en la Tabla 5.

Módulo de flexión (GPa)							3,9	5,6	6,2	6,5		1,2		3,8			2,5	
	Resistencia a tracción (MPa)							99	108	116		25		70			27	
			proporción	(3R) =42 % (Muestra 4)		(Muestra 4)	-	I	I	3		I		1			1	
	do grofono	ac grancino	proporción	(3K)	=55 %	(Iviuesura 21)	ı	ı	3	-		ı		1			ı	
cla (% en peso)	Dragameor	r recursor de graneiro	proporción	(3R)	=31 %	(Muestra 2)	ı	3	ı	-		ı		1			æ	
Relación de mezcla (% en peso)			proporción	proporción (3R) =23 %		=23 % (Muestra 1)		ı	ı	1		1		ı			ı	
Re		GF			10	10	10	10		ı		10			ı			
		Compatibilizador					1	1	1	1		1		1			1	
				PP			98	98	98	98		100		68			96	
	1						Ejemplo 6-1	Ejemplo 6-2	Ejemplo 6-3	Ejemplo 6-4	Ejemplo	Comparativo	0-1 Fiemplo	Comparativo	6-2	Ejemplo	Comparativo	6-3

Según la Tabla 5 y la Figura 20, se observó que la resistencia a la tracción en los Ejemplos 6-2, 6-3 y 6-4 fue mayor que en el Ejemplo 6-1 y los Ejemplos Comparativos 6-1, 6-2 y 6-3. En particular, cuando la proporción (3R) del precursor de grafeno alcanzaba el 31 % o más, se observó una tendencia notable en una resistencia a la tracción, que aumentó un 30 % o más en comparación con los casos en que la proporción (3R) era del 0 % (Ejemplo comparativo 6-2) y la proporción (3R) era del 23 % (Ejemplo 6-1).

5

10

15

20

25

30

35

En realidad, los casos del Ejemplo 6-2 no denotan una Proporción (3R) =0%. Como no se añadió el precursor del grafeno, el dato del 0% no debería mostrarse en el mismo gráfico; sin embargo, se muestran por conveniencia. De aquí en adelante, el 0% tiene ese mismo significado.

Nótese que los datos de los ejemplos Comparativos 6-1 y 6-3, en los que GF no se incluye, no se representan en la Figura 20.

Además, de forma similar en el caso de la resistencia a la tracción, se observó que el módulo de flexión en los Ejemplos 6-2, 6-3 y 6-4 fue mayor que en el Ejemplo 6-1 y los Ejemplos Comparativos 6-1, 6-2 y 6-3. En particular, cuando la proporción (3R) del precursor de grafeno alcanzaba el 31 % o más, se observó una tendencia notable en el módulo de flexión, que aumentó un 40 % o más en comparación con los casos en que la proporción (3R) era del 0 % (Ejemplo comparativo 6-2) y la proporción (3R) era del 23 % (Ejemplo 6-1).

Cuando los precursores de grafeno que tienen una proporción (3R) del 31 % o más (Ejemplos 6-2, 6-3 y 6-4) se usan junto con GF, la resistencia a la tracción y el módulo de flexión aumentan. Esto es porque se especula que el grafito de tipo grafeno que tiene un grosor de 0,3 a varias decenas de nm y un tamaño de varios nm a 1 µm se dispersó en PP, aumentando de esta manera un módulo elástico del PP en sí mismo, y al mismo tiempo, el grafito de tipo grafeno se puso en contacto con GF, que estaba estrechamente unida al PP en virtud de un compatibilizador saliendo de esta manera difícilmente del PP, se lleva a cabo una denominada acción de cuña en la GF. Como resultado, se aumentaron tanto la resistencia a la tracción como el módulo de flexión mediante un efecto sinérgico de aumentar un módulo elástico del PP en sí mismo y llevando a cabo una acción de cuña. Esta situación puede expresarse mediante la siguiente parábola: después de hincar una estaca con pinchos en la tierra, puede salir fácilmente de una tierra embarrada, pero puede salir difícilmente de una tierra bien pisada. Como otro factor que provoca esto, se especula que la adición del compatibilizador promueve la exfoliación del grafito de tipo grafeno, etc. del material de carbono a base de grafito, provocando de esta manera que el grafito de tipo grafeno en copos esté presente en una cantidad mayor.

Cuando la proporción (3R) es menos del 31 %, (Ejemplo 6-1), se considera que la cantidad del grafito de tipo grafeno que se dispersa es demasiado pequeña, de tal manera que no se ejerce suficientemente un efecto de añadir un precursor de grafeno.

Cuando la proporción (3R) es el 35 % o más (Ejemplos 6-3 y 6-4), el módulo de flexión y la resistencia a la tracción son excelentes en comparación con los casos en que la proporción (3R) es igual o menor que esa. Se considera que la razón es que la cantidad de grafito de tipo grafeno que provoca un aumento de un módulo elástico del PP aumenta en comparación con el caso en que la proporción (3R) es del 31 % (Ejemplo 6-2).

Como referencia, se da una explicación en las imágenes fotografiadas de los precursores de grafeno tomadas mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB). Los precursores de grafeno obtenidos en el ejemplo 1 son un laminado de grafito en copos que tiene una longitud de 7 μ m y un grosor de 0,1 μ m, como se muestra por ejemplo en las Figuras 21 y 22.

Además, el grafito de tipo grafeno dispersado en una resina puede observarse mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) y similares después de formarse en una pieza de ensayo y cortarse mediante una sierra de precisión de alta velocidad (TechCut5 fabricada por Allied High Tech Products, Inc.) y similares. Por ejemplo, la Figura 23 muestra una sección transversal de una resina en la que se dispersan un nanotubo de carbono y un grafito de tipo grafeno, donde el nanotubo de carbono se representa por una parte lineal y el grafito de tipo grafeno se representa por una parte con punto en blanco. El grafito de tipo grafeno es un laminado de grafito en copos que tiene un grosor de 3,97 nm, como se muestra por ejemplo en la Figura 24.

Ejemplo 7

5

10

15

20

30

25 Se realizaron experimentos para obtener un artículo moldeado en resina usando el precursor de grafeno producido en los métodos anteriores.

<Diversas condiciones>

Resina: PA66 (nailon 66) 1300S fabricada por Asahi Kasei Corp.,

Compatibilizador: KAYABRID (006PP fabricado por Kayaku Akzo Corp. PP modificado con anhídrido maleico)

Fibra de vidrio (GF): ECS03-631K (diámetro de 13 µm, longitud de 3 mm) fabricado por Central Glass Fiber Co., Ltd.,

Material de carbono a base de grafito: precursor de grafeno (obtenido por los métodos anteriores),

35 Mezclador: Mezclador de tambor (fabricado por SEIWA GIKEN Co., Ltd.),

ES 2 662 959 A2

< Condición de mezclado 1: velocidad de rotación 25 rpm x 1 min>,

Amasador: extrusor de dos ejes (HYPERKTX 30 fabricado por Kobe Steel, Ltd.),

<Condición de amasado 2: Temperatura del cilindro de 280 °C, velocidad de rotación del rotor de 200 rpm, velocidad de descarga de 12 kg/h>,

Pieza de ensayo: JIS K7139 (170 mm x 20 mm x t4 mm),

Dispositivo de medición: máquina de ensayo de propósito general de banco exacta AUTOGRAPH AGS-J fabricada por Shimadzu Corp.

<Procedimientos experimentales>

5

10

15

20

25

Etapa 1. Un 40 % en peso de una fibra de vidrio (GF), un 4 % en peso de un compatibilizador y un 56 % en peso de una resina se pre-mezclan en un mezclador de tambor en la condición de mezclado 1, y después se amasan con un extrusor de dos ejes en la condición de amasado 2 para obtener un lote maestro 1.

Etapa 2. Un 12 % en peso de un precursor de grafeno que tiene una proporción (3R) diferente como se muestra en la Tabla 6 y un 88 % en peso de una resina se premezclan con un mezclador de tambor en la condición de mezclado 1, y después se amasan con un extrusor de dos ejes en la condición de amasado 2 para obtener un lote maestro 2.

Etapa 3. Un 37,5 % en peso del lote maestro 1, un 25 % en peso del lote maestro 2 y un 37,5 % en peso de una resina se pre-mezclan con un mezclador de tambor en la condición de mezclado 1, y después se amasan con un extrusor de dos ejes en la condición de amasado 2.

Etapa 4. La mezcla amasada obtenida en la Etapa 3 se formó para dar una pieza de ensayo con una máquina de moldeo por inyección y se observaron los cambios en la resistencia mecánica de la misma a una velocidad de ensayo de 500 mm/min de acuerdo con JIS K7139.

Para confirmar un efecto del grafito de tipo grafeno se realizaron experimentos con una proporción (3R) del 23 % (Muestra 1), 31 % (Muestra 2), 35 % (Muestra 21) y 42 % (Muestra 4) con una relación de mezcla mostrada en la Tabla 6.

_			Módulo de flexión (GPa)	4,9	6,2	9,9	6,8	2,7	4,8	3,3
			Resistencia a tracción (MPa)	111	138	143	146	57	107	06
			proporción (3R) =42 % (Muestra 4)	-	ı	ı	3	1	1	1
		le grafeno	(3R) =35 % (Muestra	-	ı	3	1	1	1	1
	cla (% en peso	Precursor de grafeno	proporción (3R) =31 % (Muestra 2)	1	3	ı	ı	1	1	3
	Relación de mezcla (% en peso)		proporción (3R) =23 % (Muestra 1)	3	ı	ı	ı	1	1	1
	R		GF	15	15	15	15	1	15	I
			Compati- bilizador	1,5	1,5	1,5	1,5	1	1,5	1,5
		PA66			80,5	80,5	80,5	100	83,5	95,5
{Tabla 6}				Ejemplo 7-1	Ejemplo 7-2	Ejemplo 7-3	Ejemplo 7-4	Ejemplo Comparativo 7-1	Ejemplo Comparativo 7-2	Ejemplo Comparativo 7-3

Según la Tabla 6 y la Figura 25, se observó que la resistencia a la tracción en los Ejemplos 7-2, 7-3 y 7-4 fue mayor que en el Ejemplo 7-1 y los Ejemplos Comparativos 7-1, 7-2 y 7-3. En particular, cuando la proporción (3R) del precursor de grafeno alcanzaba el 31 % o más, se observó una tendencia notable en la resistencia a la tracción, que aumentó un 20 % o más en comparación con los casos en que la proporción (3R) era del 0 % (Ejemplo comparativo 7-2) y la proporción (3R) era del 23 % (Ejemplo 7-1). Nótese que los datos de los ejemplos Comparativos 7-1 y 7-3, en los que no se incluye GF, no se representan en la Figura 25.

Además, de forma similar en el caso de la resistencia a la tracción, se observó que el módulo de flexión en los Ejemplos 7-2, 7-3 y 7-4 fue mayor que en el Ejemplo 7-1 y los Ejemplos Comparativos 7-1, 7-2 y 7-3. En particular, cuando la proporción (3R) del precursor de grafeno alcanzaba el 31 % o más, se observó una tendencia notable en un módulo de flexión, que aumentó un 20 % o más en comparación con los casos en que la proporción (3R) era del 0 % (Ejemplo comparativo 7-2) y la proporción (3R) era del 23 % (Ejemplo 7-1).

Se considera que la resistencia a la tracción y el módulo de flexión se mejoran por la misma razón que se explica en el Ejemplo 6.

Según los Ejemplos 6 y 7, se observó que la resistencia a la tracción y el módulo de flexión mejoraron independientemente de que una resina sirviera como material de base. Se da una explicación en un caso donde se añade un precursor de grafeno junto con GF. Cuando los precursores de grafeno tenían la Proporción (3R) del 23 % (Ejemplos 6-1 y 7-1), se observó que una resistencia a la tracción y un módulo de flexión mejoraron ligeramente con independencia de que una resina sirviera como un material de base en comparación con casos donde no se añadió un precursor de grafeno (Ejemplos Comparativos 6-2 y 7-2), mientras que cuando los precursores de grafeno usados tenían la Proporción (3R) del 31 % o más, se observó que la resistencia a la tracción y el módulo de flexión se mejoraron de forma acentuada (un 10 % o más).

Ejemplo 8

5

10

15

20

25

30

35

Los experimentos se realizaron añadiendo el precursor de grafeno producido en los métodos anteriores y un material de reforzamiento a una resina.

En el Ejemplo 8 se usaron una fibra de vidrio (GF), una fibra de carbono (CF), talco y sílice como un material de reforzamiento para confirmar un efecto provocado por una forma de un material de reforzamiento. Excepto por el material de reforzamiento, las condiciones experimentales y similares son las mismas que en el Ejemplo 6.

Como se muestra en la Figura 27, GF y CF, que funcionan como un material de reforzamiento, tienen un diámetro de varias decenas de µm y una longitud de varios cientos de µm en una forma tipo hilo o lineal. El talco tiene una longitud representativa de varios µm a varias decenas y un grosor de varios cientos de nm en una forma tipo copo, mientras que la sílice tiene un diámetro de varios nm a varias decenas en una forma particulada.

{Tabla 7}

5

10

		Relac							
	PP	Compatibilizador	GF	CF	Talco	Sílice	Precursor de grafeno proporción (3R) =31 % (Muestra 2)	Resistencia a tracción (MPa)	Módulo de flexión (GPa)
Ejemplo 6-2	86	1	10	-	-	-	3	99	5,6
Ejemplo 8-1	86	1	-	10	-	-	3	168	6,7
Ejemplo 8-2	86	1	-	-	10	•	3	45	4,0
Ejemplo 8-3	86	1	-	-	-	10	3	33	3,8
Ejemplo Comparativo 6-2	89	1	10	-	-	-	-	70	3,8
Ejemplo Comparativo 8-1	89	1	-	10	-	-	-	130	5,2
Ejemplo Comparativo 8-2	89	1	-	-	10	-	-	35	3,5
Ejemplo Comparativo 8-3	89	1	-	-	-	10	-	32	1,9
Ejemplo Comparativo 6-1	100		-	-	-	-	-	25	1,2

Como se muestra en la Tabla 7 y la Figura 26, la resistencia a la tracción y el módulo de flexión se mejoran en todos los casos donde se añade un material de reforzamiento en comparación con el Ejemplo Comparativo 6-1 donde no se añade un material de reforzamiento. Se hizo una comparación entre los casos donde se añadieron un material de reforzamiento y un precursor de grafeno (Ejemplos 6-2, 8-1, 8-2 y 8-3) y casos donde se añadió sólo un material de reforzamiento (Ejemplos Comparativos 6-2, 8-

1, 8-2 y 8-3). Cuando se añadió GF como un material de reforzamiento junto con un precursor de grafeno, tanto la resistencia a la tracción como el módulo de flexión mejoraron 1,4 veces y 1,4 veces, respectivamente (una tasa de cambio observada en el Ejemplo 6-2 con respecto al ejemplo comparativo 6-2). De forma similar, la resistencia a la tracción y el módulo de flexión mejoraron 1,3 veces y 1,3 veces respectivamente en el caso de CF, 1,3 veces y 1,1 veces respectivamente en el caso del talco, y 1,0 y 2,0 veces respectivamente en el caso de sílice. A partir de esto se descubrió que el uso de un material de reforzamiento en una forma tipo hilo, lineal o tipo copos junto con un precursor de grafeno mejoró la resistencia a la tracción y el módulo de flexión un 10 % o más, siendo por ello preferible. Se especula que un material de nano-reforzamiento en una forma tipo hilo, lineal o tipo copo, al tener un área superficial amplia por unidad de masa debido a su forma, es altamente eficaz mejorando la resistencia a la tracción, así como capaz de aumentar un módulo de flexión, por lo tanto tiene alta compatibilidad con el material de tipo grafeno. También se reveló que, como material de reforzamiento en una forma tipo hilo, lineal o tipo copos, el que tiene una relación de aspecto de 5:1 o más es particularmente preferible. En contraste, un material de reforzamiento que tiene una relación de aspecto de 5:1 o menos, tal como sílice, dio como resultado el aumento solamente del módulo de flexión. Nótese que puede obtenerse la relación de aspecto de un material que tiene una forma tipo copos calculando la relación de un grosor medio a una longitud de la parte más larga. La relación de aspecto mencionada en el presente documento puede calcularse usando el valor medio de un diámetro o un grosor y el valor promedio de una longitud, descritos en un catálogo y similares de un material de reforzamiento. Especialmente, cuando no están disponibles un catálogo y similares, un material se observa por un microscopio electrónico tal como MEB en un número arbitrario para obtener valores medios de longitud y grosor del mismo, a partir de los que se calcula una relación de aspecto.

Ejemplo 9

A continuación, se realizaron experimentos para obtener un artículo moldeado en resina usando el precursor de grafeno producido en los métodos anteriores.

Los experimentos se realizaron con una relación de mezcla del precursor de grafeno que tenía la proporción (3R) del 31 % a un material de reforzamiento en las condiciones mostradas en la Tabla 8. Las condiciones experimentales y similares son las mismas que en el Ejemplo 6.

35

5

10

15

20

25

{Tabla 8}

5

10

{ Tabla 6}	Relación de mezcla (% en peso)					
	PP	Compati- bilizador	GF	Precursor de grafeno Proporción (3R) =31 % (Muestra 2)	Resistencia a tracción (MPa)	Módulo de flexión (GPa)
Ejemplo 9-1	88	1	10	1	87	4,7
Ejemplo 6-2	86	1	10	3	99	5,6
Ejemplo 9-2	84	1	10	5	107	6,3
Ejemplo 9-3	81	1	10	8	116	6,9
Ejemplo 9-4	79	1	10	10	120	7,1
Ejemplo 9-5	74	1	10	15	121	7,2
Ejemplo 9-6	88,5	1	10	0,5	80	4,5
Ejemplo 9-7	88,7	1	10	0,3	79	4,2
Ejemplo 9-8	88,9	1	10	0,1	73	4,0
Ejemplo Comparativo 6-1	100	-	-	-	25	1,2
Ejemplo Comparativo 6-2	89	1	10	-	70	3,8

Como se muestra en la Tabla 8 y la Figura 28, cuando la relación de mezcla del precursor de grafeno al material de reforzamiento se hizo mayor de 1 (Ejemplo 9-4), se observó que la resistencia a la tracción y el módulo de flexión se mantuvieron casi en los mismos valores y sus características se saturaron. Además, cuando la relación de mezcla del precursor de grafeno es 10 o más, se hace significativo un impacto en las propiedades de un material de base. Por otro lado, cuando la relación de mezcla fue 1/100 (Ejemplo 9-8), se observó que la resistencia a la tracción y el módulo de flexión aumentaron un 4 % o más y un 10 % o más, respectivamente, en comparación con el Ejemplo comparativo 6-2 donde no se añadió un precursor de grafeno. Además, se observó que la resistencia a la tracción aumentó de forma brusca cuando la relación de mezcla fue 1/10 (Ejemplo 6-2) o

más, mientras que el módulo de flexión aumentó de forma brusca cuando la relación de mezcla fue 1/3 (Ejemplo 9-1) o más.

Basándose en esto, el límite inferior de la relación de mezcla es 1/100 o más, preferiblemente 1/10 o más, y el límite superior de la misma es 10 o menos, preferiblemente 1 o menos.

5

10

15

20

25

30

35

Nótese que los datos del Ejemplo comparativo 6-1 donde GF no se incluye no se representan en la Figura 28.

En el Ejemplo 6-9, el precursor de grafeno se produce por un primer tratamiento basado en fuerzas de ondas de radio y/o un segundo tratamiento basado en fuerza física como se ha descrito anteriormente, de esta manera no es necesario realizar un tratamiento de oxidación/reducción. Además, ya que no es necesario un tratamiento de reducción para producir una pieza de ensayo, no se requiere alta temperatura, como resultado la producción de una pieza de ensayo se realiza fácilmente.

Lo anterior explicó las realizaciones de la presente invención usando figuras, sin embargo, ha de entenderse que las constituciones específicas no están restringidas del todo a estas realizaciones, y también se incluyen cambios y adiciones en la presente invención sin apartarse de la esencia de la presente invención.

Los ejemplos de un material de base para dispersar un material de reforzamiento y un material de carbono a base de grafito incluyen los siguientes. Nótese que una relación de mezcla de un material de base puede ser menor que la de un material de reforzamiento o un material de carbono a base de grafito. Además, un material de base puede anihilarse por combustión, oxidación, vaporización, evaporación y similares cuando está en uso. Por ejemplo, cuando un material de base como un agente de revestimiento y similares es un disolvente volátil, el material de base se carboniza por combustión, como en el caso de un compuesto C/C.

Los ejemplos de una resina incluyen resinas termoplásticas tales como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), resinas ABS (ABS), ácido poliláctico (PLA), resinas acrílicas (PMMA), poliamida/nailon (PA), poliacetal (POM), policarbonato (PC), polietilen tereftalato (PET), poliolefina cíclica (COP), sulfuro de polifenileno (PPS), politetrafluoroetileno (PTFE), polisulfona (PSF), poliamida-imida (PAI), poliimida termoplástica (PI), poliéter éter cetona (PEEK), polímeros cristalinos (LCP) y similares. Además, entre las resinas sintéticas como resinas termofraguables o resinas de curado por ultravioleta se incluyen las resinas epoxi (EP), resinas fenólicas (PF), resinas de melamina (MF), poliuretanos (PUR) y resinas de poliéster insaturado (UP) y similares; como polímeros conductores se incluyen PEDOT,

politiofeno, poliacetileno, polianilina, polipirrol y similares; como fibras se incluyen nailon fibroso, poliésteres, acrílico, vinalón, poliolefina, poliuretano, rayón y similares; como elastómeros se incluyen cauchos de isopreno (IR), cauchos de butadieno (BR), cauchos de estireno/butadieno (SBR), cauchos de cloropreno (CR), cauchos de nitrilo (NBR), cauchos de poliisobutileno/cauchos de butilo (IIR), cauchos de etileno propileno (EPM/EPDM), polietileno clorosulfonado (CSM), cauchos acrílicos (ACM), cauchos de epiclorhidrina (CO/ECO), y similares; como elastómeros a base de resinas termofraguable se incluyen algunos cauchos de uretano (U), cauchos de silicona (Q), cauchos que contienen flúor (FKM) y similares; y, como elastómeros termoplásticos, se incluyen elastómeros basados en estireno, olefina, cloruro de polivinilo, uretano y amida.

5

10

15

20

25

30

Los ejemplos de un material inorgánico incluyen hormigón, cerámicas, yeso, polvos metálicos y similares.

Los ejemplos de un material de reforzamiento incluyen los siguientes.

Como un material metálico se incluyen nanopartículas de plata, nanopartículas de cobre, nanohilos de plata, nanohilos de cobre, plata en copos, cobre en copos, polvos de hierro, óxido de cinc, metal fibroso (boro, tungsteno, alúmina y carburo de silicio) y similares.

Como materiales de carbono se incluyen negro de humo, fibras de carbono, CNT, grafito, carbón activado y similares.

Como un material no metálico excepto por el carbono se incluyen fibras de vidrio, nanocelulosas, nanoarcilla (mineral de arcilla tal como montmorillonita), fibras de aramida, fibras de polietileno y similares.

Además, como un ejemplo de grafito natural para producir un material de carbono a base de grafito útil como precursor de grafeno se han descrito anteriormente partículas de 5 mm o menos de un material de grafito natural (grafito en copos ACB-50 fabricado por Nippon Graphite Industries, Ltd.). Sin embargo, en lo que se refiere al grafito natural, los productos preferibles son grafito en copos que están pulverizados hasta 5 mm o menos, y que tienen una Proporción (3R) de menos del 25 % y una relación de intensidad P1/P2 menor de 0,01, desde la perspectiva de que son fácilmente obtenibles. Correspondiendo al desarrollo reciente de la tecnología, puede sintetizarse artificialmente grafito tipo grafito natural (en el que los cristales se apilan en capas), de esta manera las materias primas para el grafeno y el grafito tipo grafeno no se limitan a grafito natural (mineral). Se usa preferiblemente grafito artificial que tiene un alto grado de pureza con el fin de controlar un contenido metálico. Además, siempre que la Proporción (3R) sea el 31 % o

más, puede usarse grafito artificial, que no se produce por el tratamiento basado en fuerzas físicas o el tratamiento basado en fuerzas de ondas de radio descritos anteriormente.

Nótese que un material de carbono a base de grafito útil como un precursor de grafeno se denomina generalmente grafeno, un precursor de grafeno, una nanoplaqueta de grafeno (GNP), grafeno de pocas capas (FLG), nanografeno y similares, sin embargo, no se limita particularmente a los mismos.

Aplicabilidad industrial

5

10

20

25

30

35

La presente invención abarca un material de reforzamiento compuesto que tiene resistencia, y no está limitado un campo de aplicación del mismo. Por ejemplo, los siguientes campos se incluyen en la presente invención.

- (1) Ejemplos en los que un material de base es un material orgánico (resinas y plásticos)
 - (1-1) Medio de transporte para transportes

Aviones, automóviles (coches de pasajeros, camiones, autobuses, etc.), barcos, carcasas para juguetes, etc., miembros de estructuras tales como partes (para miembros de estructuras, resinas compuestas, resinas modificadas, resinas reforzadas con fibras y similares)

(1-2) Artículos de fines generales

Muebles, electrodomésticos, artículos domésticos, carcasas para juguetes, etc., miembros de estructuras tales como partes.

(1-3) Impresoras 3D

Diversas clases de materiales de moldeo, tales como filamentos de resina y resinas de curado por UV, usados en el modelado por deposición fundida (FDM), estereolitografía (SLA), laminación de fijación de polvo, sinterizado con láser selectivo (SLS) y modelado multi inyección (MJM, modelado de inyección de tinta).

(1-4) Agentes de recubrimiento

Un material de reforzamiento compuesto, junto con una resina, se dispersa en un disolvente orgánico y se usa para recubrir una superficie de objetos pulverizando o pintando, etc. Un agente de recubrimiento de este tipo mejora la resistencia de los objetos y también tiene efectos de repelencia del agua, resistencia a la corrosión, resistencia a rayos ultravioleta, etc. Los ejemplos de aplicación incluyen uso para recubrimiento externo e interno de construcciones (pilares de puentes, edificios, paredes, carreteras, etc.), automóviles, aviones, etc., y para artículos moldeados en resina, tales como cascos y protectores.

(2) Ejemplos en los que un material de base es un material inorgánico

Miembros de estructuras reforzadas por fibras, tales como cemento (hormigón, mortero), paneles de fibroyeso, cerámicas y compuestos C/C (materiales compuestos de carbono reforzados con fibra de carbono). Productos fabricados dispersando grafito de tipo grafeno y un material de reforzamiento en estos materiales inorgánicos como un material de base.

(3) Materiales metálicos como un material de base

5

10

Miembros de estructuras, tales como aluminio, acero inoxidable, titanio, latón, bronce, acero blando, aleación de níquel y carburo de tungsteno (para miembros de estructuras, metal reforzado con fibras y similares). Productos que están fabricados dispersando grafito de tipo grafeno y un material de reforzamiento en estos materiales metálicos como un material de base.

REIVINDICACIONES

1.- Un material de reforzamiento compuesto, caracterizado por que comprende al menos un material de carbono a base de grafito y un material de reforzamiento dispersados en un material de base,

teniendo el material de carbono a base de grafito una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), en donde la Proporción (3R) de la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H), basándose en un método de difracción de rayos X que se define por la siguiente Ecuación 1, es del 31 % o más:

10 Proporción (3R) = $P3/(P3+P4)\times100\cdots$ (Ecuación 1) en la que

caracterizado por que el material de base es un polímero.

P3 es la intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito romboédrico (3R) basada en el método de difracción de rayos X, y

P4 es la intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito hexagonal (2H) basada en el método de difracción de rayos X.

2.- El material de reforzamiento compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el material de reforzamiento es una micropartícula que tiene una forma de hilo, lineal o de tipo copos.

20

15

5

3.- El material de reforzamiento compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que la micropartícula tiene una relación de aspecto de 5:1 o más.

25 2

4.- El material de reforzamiento compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la relación de peso del material de carbono a base de grafito al material de reforzamiento es 1/100 o más, y menos de 10.

30

6.- El material de reforzamiento compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el material de base es un material inorgánico.

5.- El material de reforzamiento compuesto de acuerdo con la reivindicación 1,

ES 2 662 959 A2

7. Un procedimiento de obtención de un material de reforzamiento compuesto, caracterizado por que comprende dispersar al menos un material de carbono basado en grafito y un material de reforzamiento en un material de base, exfoliando así una parte o el todo de dicho material de carbono basado en grafito,

teniendo el material de carbono a base de grafito una capa de grafito romboédrico (3R) y una capa de grafito hexagonal (2H), en donde la Proporción (3R) de la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H), basándose en un método de difracción de rayos X que se define por la siguiente Ecuación 1, es del 31 % o más:

Proporción (3R) = $P3/(P3+P4)\times 100 \cdots$ (Ecuación 1)

10 en la que

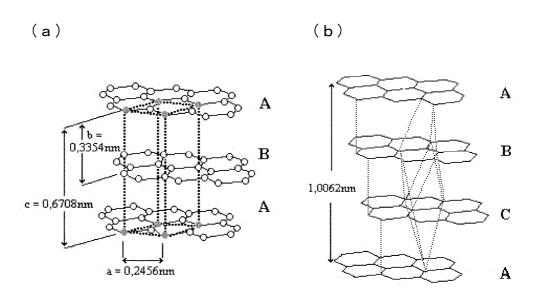
P3 es la intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito romboédrico (3R) basada en el método de difracción de rayos X, y

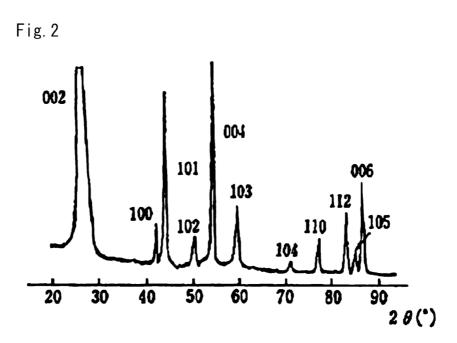
P4 es la intensidad de pico de un plano (101) de la capa de grafito hexagonal (2H) basada en el método de difracción de rayos X.

15

5

Fig. 1





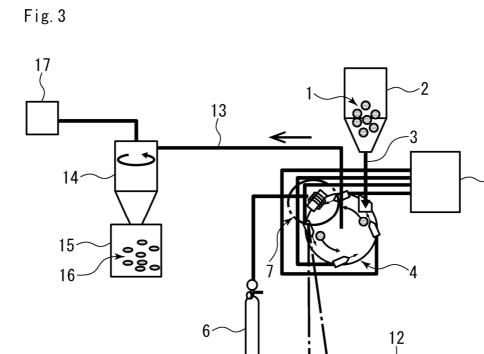
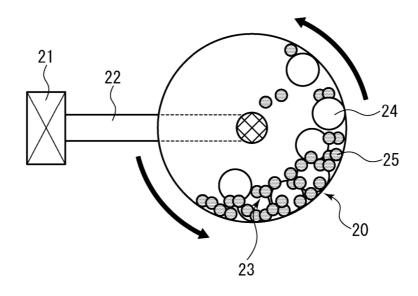


Fig. 4 (a)



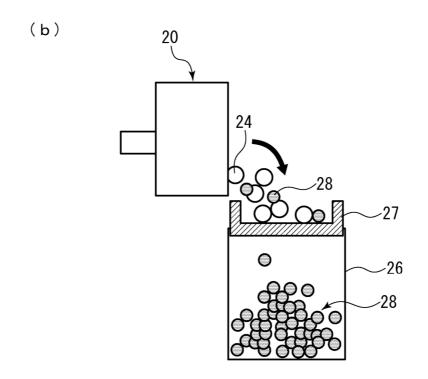
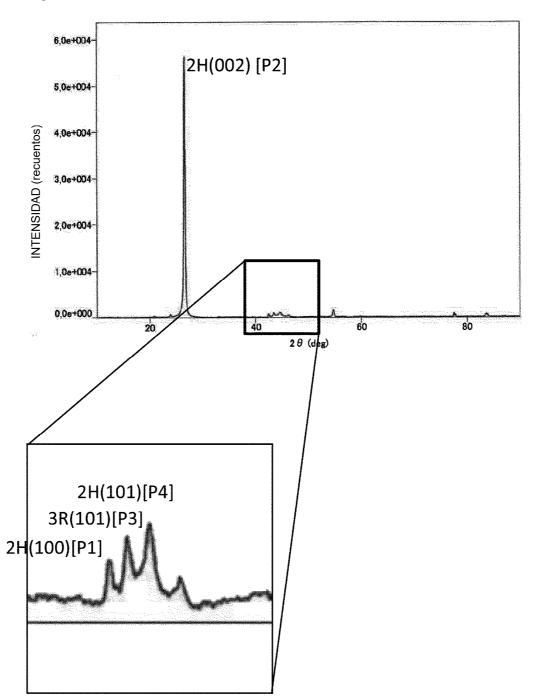


Fig. 5



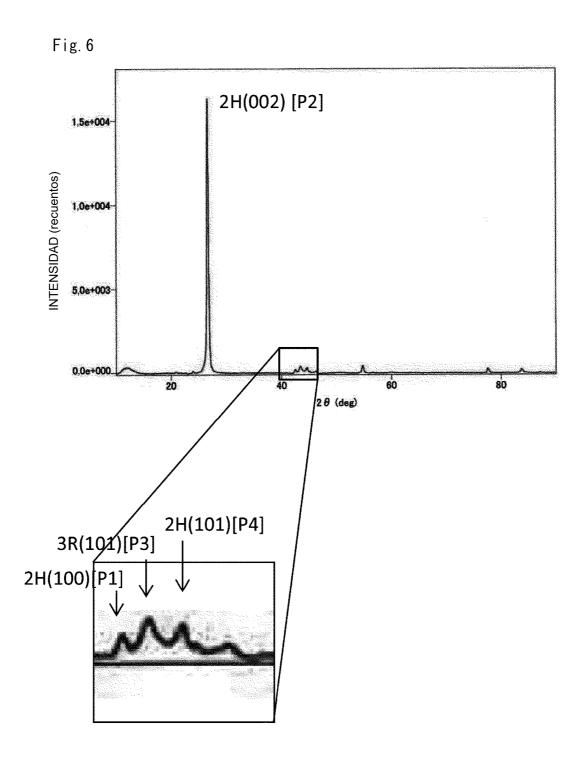


Fig. 7

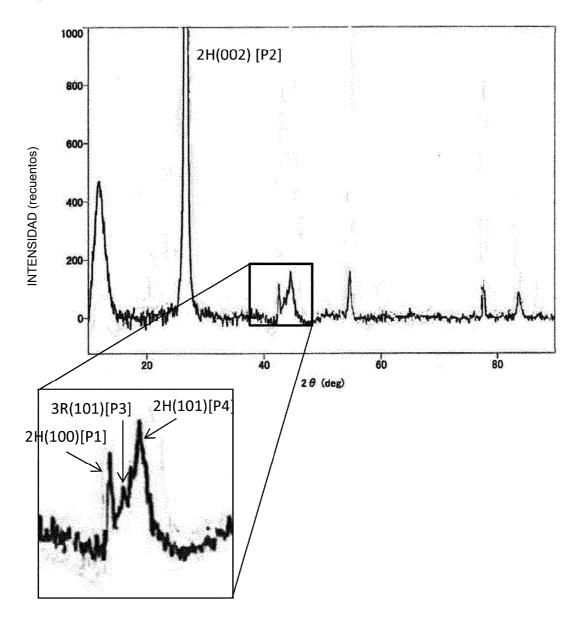


Fig. 8

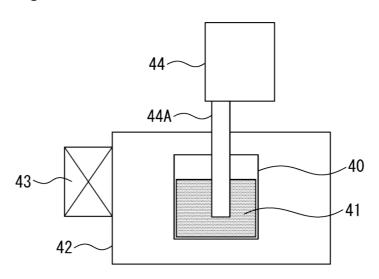
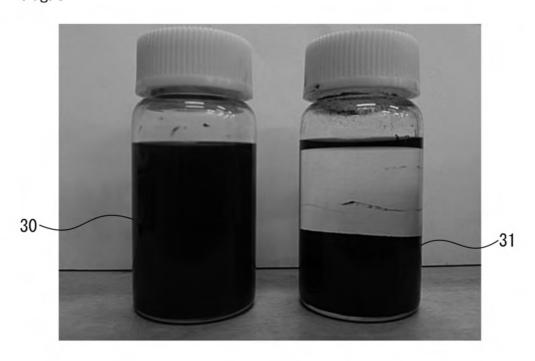


Fig. 9



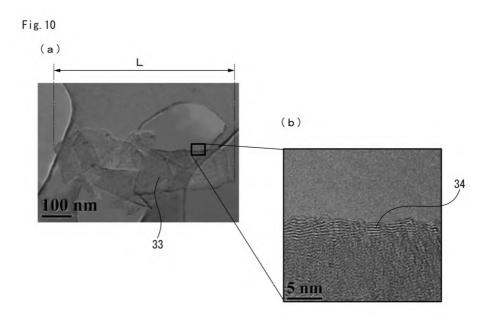
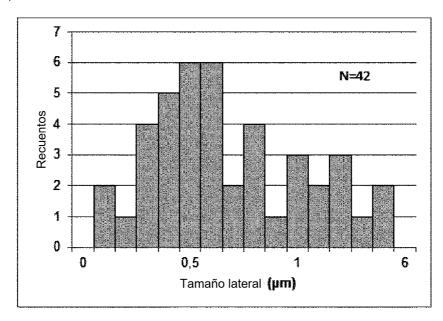


Fig. 11 (a)



(b)

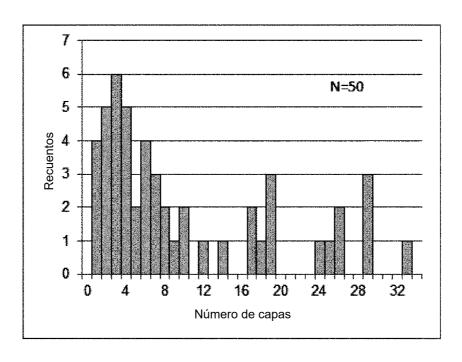
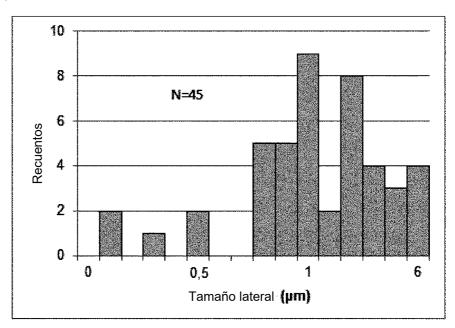


Fig. 12 (a)



(b)

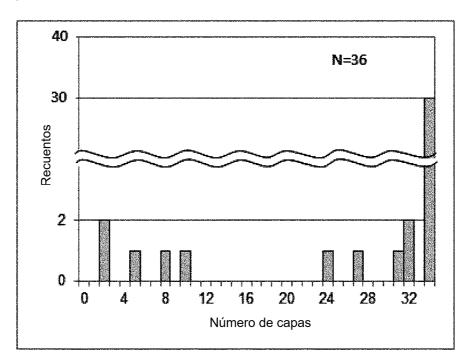
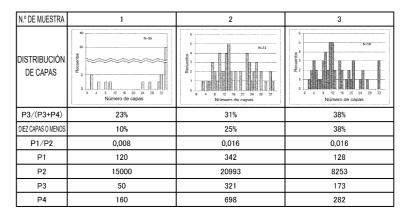


Fig. 13



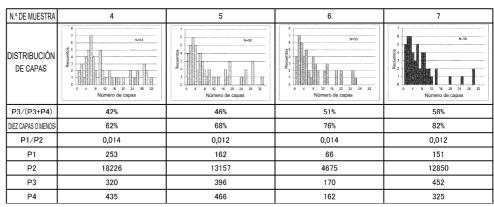


Fig. 14

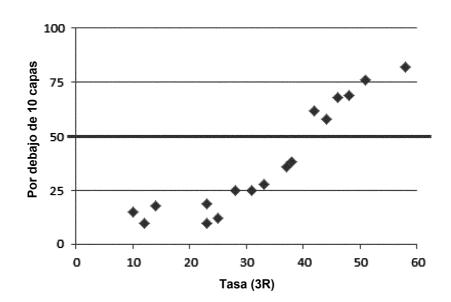
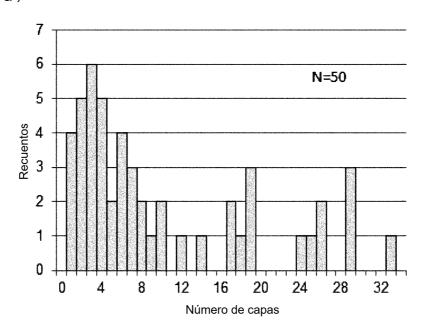


Fig. 15 (a)





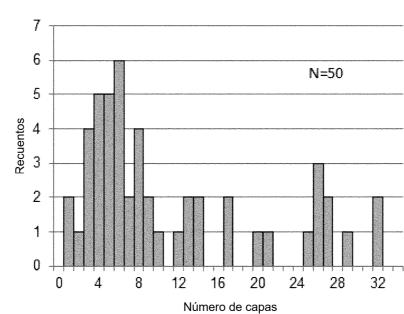


Fig. 16

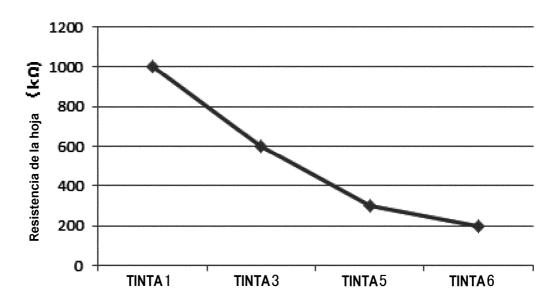
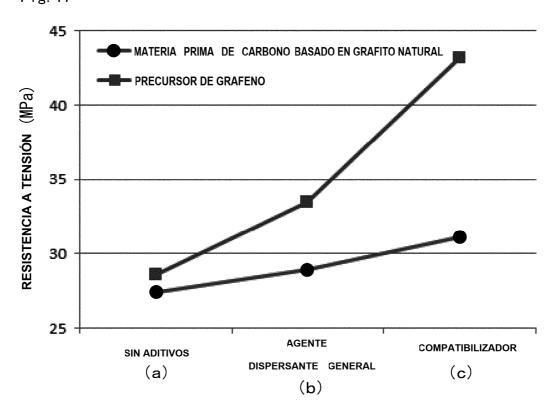


Fig. 17



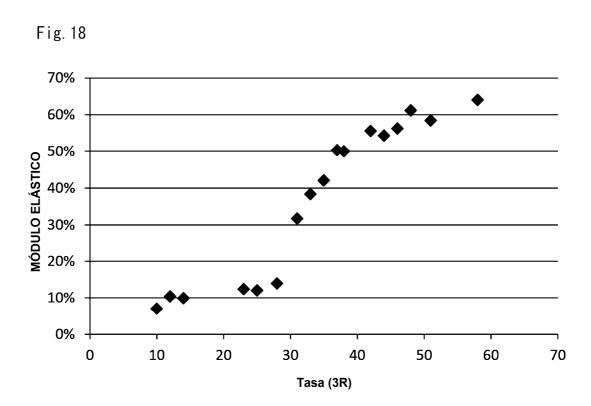
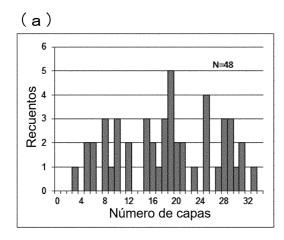
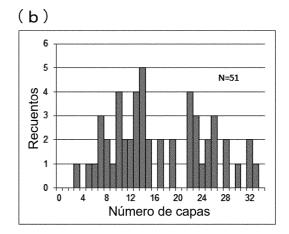


Fig. 19



P3/(P3+P4)=28%
DIEZ CAPAS O MENOS: 25%



P3/(P3+P4)=31%
DIEZ CAPAS O MENOS: 25%



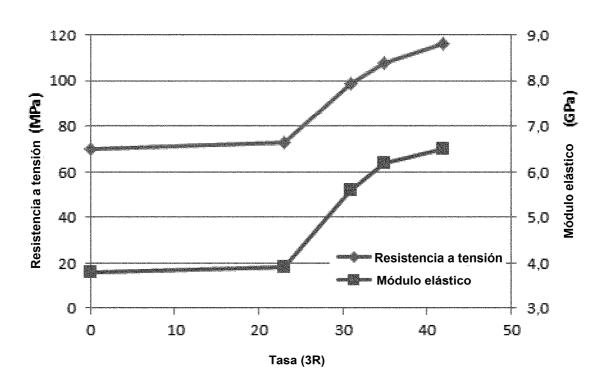


Fig. 21

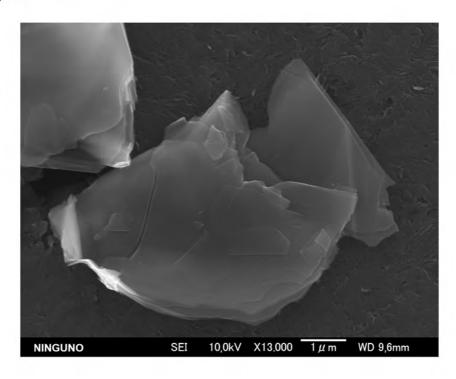


Fig. 22

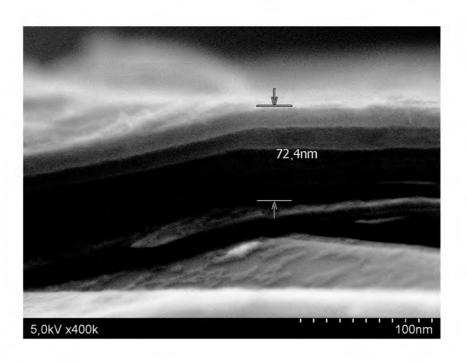


Fig. 23

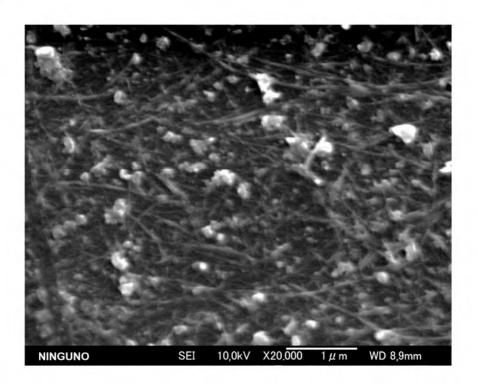
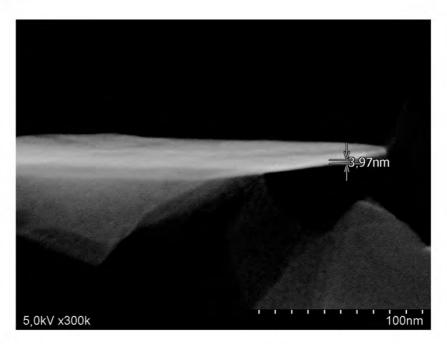


Fig. 24



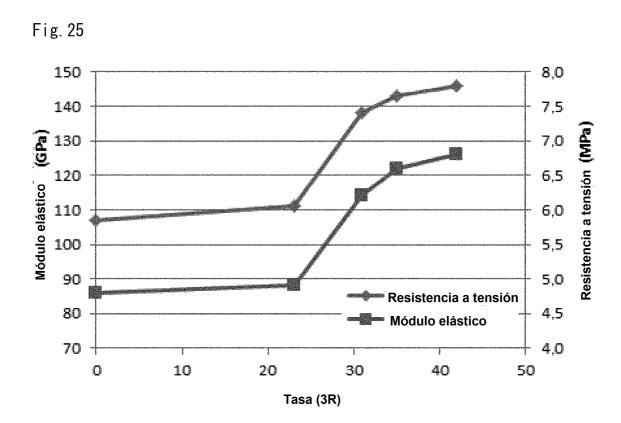


Fig. 26

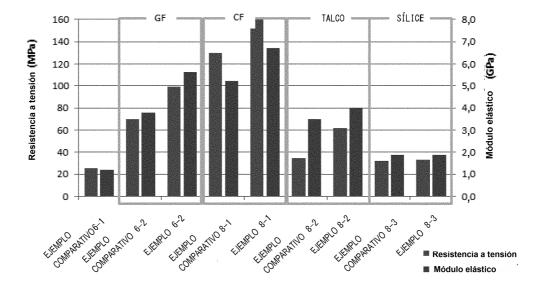
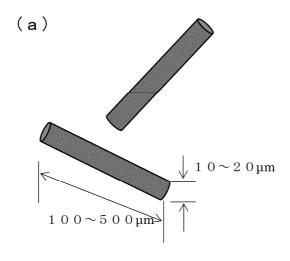
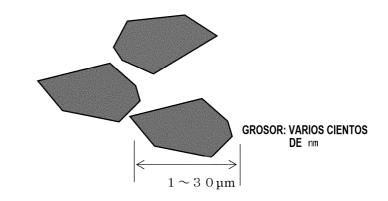


Fig. 27



(b)



(c)

