

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 343**

51 Int. Cl.:

C08L 101/00 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 292/00 (2006.01)

C08K 5/23 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2013 PCT/JP2013/053470**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14034156**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2013 E 13832631 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 2889334**

54 Título: **Material compuesto de resina y grafito en copos y método para producir el mismo**

30 Prioridad:

27.08.2012 JP 2012186463

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2018

73 Titular/es:

**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
4-4, Nishitemma 2-chome Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-8565, JP**

72 Inventor/es:

**NOZATO, SHOJI;
NAKASUGA, AKIRA y
YOSHITANI, HIROSHI**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 684 343 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material compuesto de resina y grafito en copos y método para producir el mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un material compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido exfoliando grafito o grafito exfoliado primario, y a un método para producir el mismo.

Técnica anterior

10 El grafito es un apilamiento en el que un gran número de grafenos están apilados. Al exfoliar el grafito, se obtiene grafito o grafito exfoliado que tiene un menor número de capas apiladas de grafito que el grafito. Se espera que el grafito exfoliado se aplique a materiales eléctricamente conductores, materiales térmicamente conductores, y similares.

En los últimos años, se han estudiado diversos métodos de injerto de un polímero sobre grafito o grafito exfoliado para aumentar la dispersabilidad del grafito o grafito exfoliado en una resina, y similares. Por ejemplo, el siguiente documento de patente 1 da a conocer un método para producir grafito sobre el que se injerta un polímero, sometiendo el grafito exfoliado y un monómero polimerizable por radicales a polimerización en estado coexistente.

15 **Lista de menciones****Bibliografía de patentes**

Documento de patente 1: US7.659.350 B2

Documento de patente 2: US 2013/296498

20 El documento de patente 2 se refiere a un tratamiento de exfoliación de grafito y a un procedimiento de injerto de un polímero sobre grafito exfoliado simultáneamente.

Sumario de la invención**Problema técnico**

En el método del documento de patente 1, se exfolia previamente grafito, y se usa el grafito exfoliado así obtenido.

25 Sin embargo, en los métodos convencionalmente conocidos para exfoliar grafito, es necesario tratar materia prima de grafito con un ácido, luego calentar el grafito anterior para exfoliar el grafito y además recoger el polvo de grafito obtenido o grafito exfoliado. De esta manera, con el fin de obtener grafito o grafito exfoliado, es necesario exfoliar materia prima de grafito a través de un gran número de etapas complicadas. Además, en métodos convencionales, se obtiene grafito o grafito exfoliado como un polvo, y por tanto, existe el problema de dificultad de manipulación.

30 Un objetivo principal de la presente invención es proporcionar un material compuesto de resina y grafito exfoliado que tiene alta dispersabilidad en resinas y similares y se manipula fácilmente.

Solución al problema

35 Un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención es un material compuesto de resina y grafito exfoliado en el que grafito exfoliado y una resina forman un material compuesto. En un material compuesto de resina y grafito exfoliado según una primera invención en esta solicitud, cuando la cantidad de azul de metileno adsorbida ($\mu\text{mol/g}$) medida mediante el siguiente método es y, y el área de superficie específica BET (m^2/g) es x, la razón y/x es de 0,15 o más, y el área de superficie específica BET es de $25 \text{ m}^2/\text{g}$ o más. La cantidad anterior de azul de metileno adsorbida se mide basándose en la diferencia entre la absorbancia de una disolución en metanol de azul de metileno a una concentración de 10 mg/l y la absorbancia de un líquido sobrenadante obtenido introduciendo el material compuesto de resina y grafito exfoliado en la disolución en metanol de azul de metileno, realizando agitación y luego realizando centrifugación. Este método para medir la cantidad de azul de metileno adsorbida se describirá en detalle en la descripción posterior de las realizaciones.

40 Un material compuesto de resina y grafito exfoliado según una segunda invención en esta solicitud es un material compuesto de resina y grafito exfoliado en el que grafito exfoliado y una resina forman un material compuesto. En el material compuesto de resina y grafito exfoliado, la temperatura de inicio de pirólisis y la temperatura de final de pirólisis de la resina en el material compuesto son mayores que la temperatura de inicio de pirólisis y la temperatura de final de pirólisis de la resina antes de la formación del material compuesto, respectivamente.

En otro aspecto particular del material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, el contenido de la resina es del 1% en masa al 70% en masa.

En otro aspecto particular del material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, la resina

es un polímero de un monómero polimerizable por radicales.

Un método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención es un método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado anterior. En el método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, se proporciona una composición que comprende grafito o grafito exfoliado primario y un polímero, el polímero injertado o adsorbido al grafito o grafito exfoliado primario. El polímero contenido en la composición se piroliza para exfoliar el grafito o grafito exfoliado primario al tiempo que queda parte del polímero.

En un aspecto particular del método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, en la etapa de proporcionar la composición, el polímero se injerta o se adsorbe sobre el grafito o grafito exfoliado primario, y por tanto, el polímero se injerta o se adsorbe al grafito o grafito exfoliado primario.

En la primera realización del método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, la etapa de proporcionar la composición comprende una etapa de proporcionar una mezcla que comprende el grafito o grafito exfoliado primario y un monómero polimerizable por radicales, y una etapa de polimerizar el monómero polimerizable por radicales contenido en la mezcla para formar el polímero en el que el monómero polimerizable por radicales se polimeriza en la mezcla y se injerta el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario.

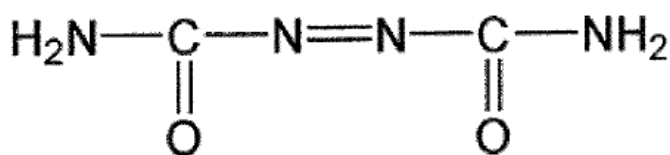
En la segunda realización del método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, en la etapa de proporcionar la composición, el polímero se calienta hasta una temperatura en un intervalo de temperatura de 50°C o superior y 400°C o inferior en presencia del grafito o grafito exfoliado primario para injertar el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario.

Diversos aspectos particulares del método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, incluyendo la primera realización anterior o la segunda realización anterior, se describirán a continuación.

En un aspecto particular del método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, en la etapa de proporcionar la composición, la composición comprende además un agente espumante pirolizable. En este caso, el grafito o grafito exfoliado primario puede exfoliarse mucho más eficazmente. Por tanto, el área de superficie específica del grafito exfoliado obtenido puede aumentarse adicionalmente.

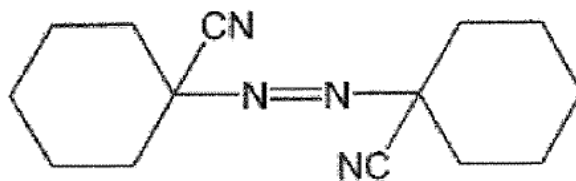
En otro aspecto particular del método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, el agente espumante pirolizable es al menos un agente espumante térmico seleccionado del grupo que consiste en compuestos que tienen estructuras representadas por la siguiente fórmula (1) a fórmula (4).

[Fórmula 1]



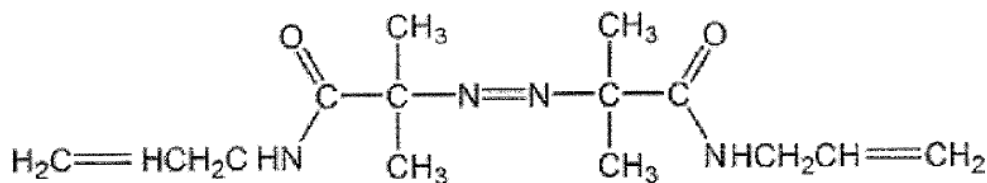
Fórmula (1)

[Fórmula 2]



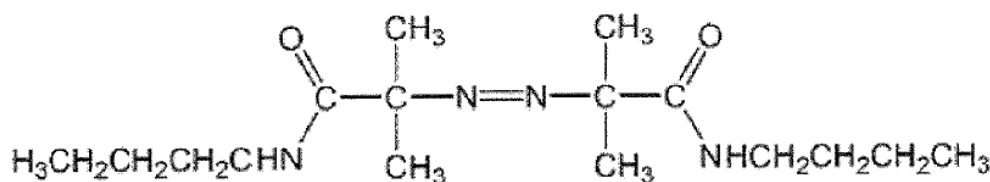
Fórmula (2)

[Fórmula 3]



Fórmula (3)

[Fórmula 4]



Fórmula (4)

5 En otro aspecto particular del método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, en la etapa de someter a pirólisis el polímero para exfoliar el grafito o grafito exfoliado primario, el agente espumante pirolizable contenido en la mezcla se piroliza.

En todavía otro aspecto particular de la primera realización anterior del método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, en la etapa de formar el polímero e injertar el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario, el agente espumante pirolizable contenido en la mezcla se piroliza.

10 En todavía otro aspecto particular de la primera realización anterior del método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, la etapa de formar el polímero e injertar el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario se realiza calentando la mezcla para polimerizar el monómero polimerizable por radicales contenido en la mezcla. En este caso, tanto la polimerización del monómero polimerizable por radicales como la polimerización del polímero pueden realizarse simplemente calentando la mezcla. Por tanto, el grafito o
15 grafito exfoliado primario puede exfoliarse mucho más fácilmente.

En todavía otro aspecto particular del método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, el monómero polimerizable por radicales es un monómero a base de vinilo. Preferiblemente, el monómero a base de vinilo es un monómero de estireno o metacrilato de glicidilo. El monómero de estireno es barato, y por tanto, el coste de producción del material compuesto de resina y grafito exfoliado puede
20 reducirse. En la primera realización descrita anteriormente, como monómero polimerizable por radicales, puede usarse preferiblemente el monómero de estireno. Además, en la segunda realización descrita anteriormente, como polímero anterior, se usa preferiblemente un polímero de metacrilato de glicidilo.

Efectos ventajosos de la invención

25 En el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, la distancia entre grafenos aumenta, y por tanto, el área de superficie específica es grande. Además, el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención tiene una estructura de grafito en la porción central y tiene una estructura exfoliada en la que la distancia entre grafenos aumenta en la porción de borde. Por tanto, el material compuesto de resina y grafito exfoliado se manipula más fácilmente que aleaciones exfoliadas convencionales. Además, el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención comprende una resina y, por tanto, tiene una
30 alta dispersabilidad en otras resinas.

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La figura 1 es un diagrama que muestra los resultados de medición de TG/DATA de poliestireno en el ejemplo 1.

35 [Figura 2] La figura 2 es un diagrama que muestra los resultados de medición de TG/DATA de poli(acetato de vinilo) en el ejemplo 2.

[Figura 3] La figura 3 es un diagrama que muestra los resultados de medición de TG/DATA de polipropilenglicol en el ejemplo 3.

[Figura 4] La figura 4 es un diagrama que muestra los resultados de medición de TG/DATA de un material compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido en el ejemplo 1.

40 [Figura 5] La figura 5 es un diagrama que muestra los resultados de medición de TG/DATA de un material

compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido en el ejemplo 2.

[Figura 6] La figura 6 es un diagrama que muestra los resultados de medición de TG/DATA de un material compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido en el ejemplo 3.

5 [Figura 7] La figura 7 es un diagrama que muestra el espectro de XRD del material compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido en el ejemplo 1.

[Figura 8] La figura 8 es un diagrama que muestra el espectro de XRD del material compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido en el ejemplo 2.

[Figura 9] La figura 9 es un diagrama que muestra el espectro de XRD del material compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido en el ejemplo 3.

10 [Figura 10] La figura 10 es una fotografía del grafito exfoliado obtenido mediante el ejemplo 1 tomada mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM).

[Figura 11] La figura 11 es una fotografía del grafito exfoliado obtenido mediante el ejemplo 2 tomada mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM).

15 [Figura 12] La figura 12 es una fotografía del grafito exfoliado obtenido mediante el ejemplo 3 tomada mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM).

[Figura 13] La figura 13 es un diagrama que muestra los resultados de medición de TG/DATA de un material compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido en el ejemplo de referencia 1.

[Figura 14] La figura 14 es un diagrama que muestra los resultados de medición de TG/DATA de un material compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido en el ejemplo de referencia 2.

20 [Figura 15] La figura 15 es un diagrama que muestra los resultados de medición de TG/DATA de un material compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido en el ejemplo de referencia 3.

[Figura 16] La figura 16 es un diagrama que muestra la relación entre el área de superficie específica BET (m^2/g) y la cantidad de azul de metileno adsorbida ($\mu\text{mol/g}$) en materiales compuestos de resina y grafito exfoliado obtenidos en los ejemplos 4 a 14 y los ejemplos de referencia 4 a 7 y materiales carbonáceos conocidos.

25 [Figura 17] La figura 17 es un diagrama ampliado que muestra el intervalo rodeado por la línea discontinua en la figura 16.

Descripción de realizaciones

A continuación se describirá en detalle un material compuesto de resina y grafito exfoliado y un método para producir el mismo según la presente invención.

30 [Material compuesto de resina y grafito exfoliado]

El material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención es un material en el que grafito exfoliado y una resina forman un material compuesto.

El material compuesto de resina y grafito exfoliado comprende grafito exfoliado y una resina.

35 El grafito exfoliado contenido en el material compuesto de resina y grafito exfoliado es uno en el que al menos una parte de las capas de grafeno de grafito o grafito exfoliado primario que es una materia prima se exfolia. El grafito es un apilamiento de una pluralidad de capas de grafeno y es, por ejemplo, grafito natural, grafito sintético o grafito expandido. Como grafito usado como materia prima, se prefiere grafito expandido. La distancia entre capas de grafeno es mayor en grafito expandido que en el grafito habitual, y por tanto, el grafito expandido puede exfoliarse fácilmente. Por tanto, usando grafito expandido como grafito, el material compuesto de resina y grafito exfoliado puede producirse fácilmente.

40 En el grafito anterior, el número de capas apiladas de grafeno es de aproximadamente 100000 o más a 1000000, y el área de superficie específica BET es un valor de $22 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos. Además, el material compuesto de resina y grafito exfoliado de la presente invención se refiere a uno en el que el número de capas apiladas de grafeno es de 3000 o menos.

45 En un material compuesto de resina y grafito exfoliado según una primera invención en esta solicitud, cuando la cantidad de azul de metileno adsorbida ($\mu\text{mol/g}$) es y, y el área de superficie específica BET (m^2/g) es x, la razón y/x es de 0,15 o más, más preferiblemente de 0,27 o más, y más preferiblemente de 0,39 o más.

La cantidad anterior de azul de metileno adsorbida se obtiene mediante el siguiente método. El material compuesto de resina y grafito exfoliado se introduce en una disolución en metanol de azul de metileno a una concentración de

10 mg/l, y la mezcla se agita. A continuación, la mezcla se centrifuga, y se observa un cambio en la absorbancia del líquido sobrenadante obtenido a la longitud de onda de absorción máxima. El azul de metileno se adsorbe mediante conjugación π sobre las porciones del material compuesto de resina y grafito exfoliado en donde está apilado grafeno. Por otro lado, el azul de metileno emite fluorescencia mediante irradiación con luz. Cuando el azul de metileno se adsorbe sobre el grafeno, no emite fluorescencia. En otras palabras, la intensidad de fluorescencia disminuye. Por tanto, la cantidad de azul de metileno adsorbida puede obtenerse a partir de la cantidad de disminución en la intensidad de fluorescencia obtenida a partir del líquido sobrenadante anterior con respecto a la intensidad de fluorescencia del azul de metileno original.

Por otro lado, existe una correlación entre la cantidad anterior de azul de metileno adsorbida y el área de superficie específica de un material carbonáceo. En partículas de grafito esféricas convencionalmente conocidas, cuando el área de superficie específica (m^2/g) obtenida mediante BET es x , y la cantidad anterior de azul de metileno adsorbida ($\mu\text{mol/g}$) es y , se mantiene la relación $y \approx 0,13x$. Esto indica que cuando mayor es el área de superficie específica, mayor es la cantidad de azul de metileno adsorbida. Por tanto, la cantidad de azul de metileno adsorbida puede ser un indicador que reemplaza al área de superficie específica.

En el material compuesto de resina y grafito exfoliado según primera presente invención, la razón y/x es de 0,15 o más tal como se describió anteriormente. En las partículas de grafito esféricas convencionales, $y \approx 0,13x$. Por otro lado, en la presente invención, y/x es 0,15 o más, y por tanto, el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la primera presente invención se distingue de las partículas de grafito esféricas convencionales. En otras palabras, la cantidad de azul de metileno absorbida es mayor en el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención que en el grafito esférico conocido convencionalmente aunque el área de superficie específica BET sea la misma. Se considera que esto es porque en el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, se produce condensación en algún grado en un estado seco, pero la distancia entre grafenos aumenta en un estado húmedo tal como en metanol en comparación con en el estado seco.

En una segunda invención en esta solicitud, la temperatura de inicio de pirólisis y la temperatura de final de pirólisis de una resina en un material compuesto de resina y grafito exfoliado son mayores que la temperatura de inicio de pirólisis y la temperatura de final de pirólisis de la resina antes de la formación del material compuesto, respectivamente. En la presente invención, la temperatura de inicio de pirólisis y la temperatura de final de pirólisis se refieren a la temperatura de inicio de la descomposición y a la temperatura de punto final de la descomposición dependientes de la medición de TAG, respectivamente.

En los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado según las invenciones primera y segunda en esta solicitud, no sólo aumenta la distancia entre grafenos, sino que la resina forma un material compuesto con el grafito exfoliado. Por tanto, los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado tienen una excelente dispersabilidad cuando se añaden a un material de resina. Además, cuando se añade a una resina, el material compuesto de resina y grafito exfoliado se añade deseablemente en un estado de una dispersión en el que el material compuesto de resina y grafito exfoliado se dispersa en un disolvente orgánico. En la dispersión, la distancia entre grafenos aumenta, y la agregación puede suprimirse. Por tanto, incluso si la cantidad del material compuesto de resina y grafito exfoliado añadida disminuye, el material compuesto de resina y grafito exfoliado puede dispersarse mucho más uniformemente en la resina. Además, el material compuesto de resina y grafito exfoliado es menos probable que precipite en una dispersión o disolución, y por tanto, la vida útil, es decir, el tiempo que puede utilizarse, de la dispersión o disolución puede aumentarse también. Por tanto, preferiblemente, el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención se prepara deseablemente como una dispersión o disolución en la que el material compuesto de resina y grafito exfoliado se dispersa o se disuelve en un disolvente orgánico.

El área de superficie específica BET del material compuesto de resina y grafito exfoliado es de $25 \text{ m}^2/\text{g}$ o más, preferiblemente $35 \text{ m}^2/\text{g}$ o más, más preferiblemente $45 \text{ m}^2/\text{g}$ o más, y más preferiblemente $100 \text{ m}^2/\text{g}$ o más. El valor de límite superior del área de superficie específica BET del material compuesto de resina y grafito exfoliado es habitualmente de $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos.

El grafito exfoliado puede ser uno que usa grafito exfoliado primario como materia prima en lugar de grafito. El grafito exfoliado primario incluye ampliamente, además de grafito exfoliado obtenido exfoliando grafito, y el material compuesto de resina y grafito exfoliado de la presente invención, grafito exfoliado obtenido exfoliando grafito mediante diversos métodos descritos más adelante. El grafito exfoliado primario se obtiene exfoliando grafito, y por tanto, su área de superficie específica es mayor que la del grafito.

La resina contenida en el material compuesto de resina y grafito exfoliado es preferiblemente un polímero de un monómero polimerizable por radicales. La resina puede ser un copolímero de una pluralidad de tipos de monómeros polimerizables por radicales o un homopolímero de un tipo de monómero polimerizable por radicales. El monómero polimerizable por radicales no está particularmente limitado siempre que sea un monómero que tiene un grupo funcional polimerizable por radicales. Los ejemplos del monómero polimerizable por radicales incluyen estireno, α -etilacrilato de metilo, α -bencilacrilato de metilo, α -[2,2-bis(carbometoxi)etil]acrilato de metilo, itaconato de dibutilo, itaconato de dimetilo, itaconato de dicitohexilo, α -metilen- δ -valerolactona, α -metilestireno, acrilatos sustituidos en α que comprenden α -acetoxiestireno, monómeros de vinilo que tienen un grupo glicídilo o un grupo hidroxilo tales como metacrilato de glicídilo, metacrilato de 3,4-epoxyciclohexilmetilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de

5 hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y metacrilato de 4-hidroxibutilo; monómeros de vinilo que tienen un grupo amino tales como alilamina, (met)acrilato de dietilaminoetilo y (met)acrilato de dimetilaminoetilo; monómeros que tienen un grupo carboxilo tales como ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido crotonico, succinato de 2-acrilolioxietilo, succinato de 2-metacrilolioxietilo y ácido 2-metacrilolioxietilfáltico; monómeros que tienen un grupo fosfato tales como Phosmer M, Phosmer CL, Phosmer PE, Phosmer MH y Phosmer PP fabricados por Uni-Chemical Co., Ltd.; monómeros que tienen un grupo alcoxisililo tales como viniltrimetoxisilano y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano; y monómeros a base de (met)acrilato que tienen un grupo alquilo, un grupo bencilo, o similar. Los ejemplos preferidos del monómero polimerizable por radicales incluyen monómeros a base de vinilo. Los ejemplos particulares incluyen un monómero de estireno económico.

10 El contenido de la resina en el material compuesto de resina y grafito exfoliado es preferiblemente del 1% en masa al 70% en masa. Por tanto, mediante la formación del material compuesto de la resina, es posible aumentar la dispersabilidad en una resina de matriz o similar mucho más y aumentar la distancia entre grafenos en la porción de borde de manera más fiable. El contenido es más preferiblemente del 5% en masa al 30% en masa, además preferiblemente del 10% en masa al 20% en masa.

15 El material compuesto de resina y grafito exfoliado de la presente invención se caracteriza por ser relativamente menos propenso a volar. Esto se considera que es debido a que un polímero obtenido polimerizando el monómero polimerizable por radicales anterior no se descompone por completo y permanece en una etapa de pirólisis tal como se describe más adelante. Es decir, se considera que el polímero ubicado en porciones intercaladas entre las capas de grafito en el grafito exfoliado se intercala entre los grafenos en ambos lados y, por tanto, no se piroliza completamente alrededor de la temperatura de pirólisis. Por tanto, el material compuesto de resina y grafito exfoliado de la presente invención se manipula fácilmente.

25 Además, en el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, se aumenta la distancia entre capas entre grafenos, y el área de superficie específica es grande. Además, el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención tiene una estructura de grafito en la parte central y tiene una estructura exfoliada en la porción de borde. Por tanto, el material compuesto de resina y grafito exfoliado se manipula más fácilmente que las aleaciones exfoliadas convencionales. Además, el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención comprende una resina y, por tanto, tiene una alta dispersabilidad en otras resinas. Particularmente, cuando las otras resinas son resinas que tienen una alta afinidad por la resina contenida en el material compuesto de resina y grafito exfoliado, la dispersabilidad del material compuesto de resina y grafito exfoliado en las otras resinas es mayor.

Puede producirse un material compuesto de resina y grafito exfoliado de este tipo, por ejemplo, mediante un método de producción tal como se describe a continuación.

[Método para producir material compuesto de resina y grafito exfoliado]

(Etapa de proporcionar una composición de materia prima)

35 En un método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención, se proporciona en primer lugar una composición que comprende el grafito o grafito exfoliado primario anterior y el polímero anterior, el polímero injertado o adsorbido al grafito o grafito exfoliado primario. Como etapa de proporcionar esta composición, por ejemplo, pueden usarse los siguientes métodos primero y segundo en los que el polímero se injerta sobre el grafito o grafito exfoliado primario para fijar el polímero al grafito o grafito exfoliado primario, y un tercer método en el que el polímero se adsorbe sobre el grafito o grafito exfoliado primario para fijar el polímero al grafito o grafito exfoliado primario.

(Primer método)

45 En el primer método, en primer lugar, se proporciona una mezcla que comprende el grafito o grafito exfoliado primario anterior y el monómero polimerizable por radicales anterior como materia prima. A continuación, el monómero polimerizable por radicales contenido en la mezcla se polimeriza para formar un polímero en el que el monómero polimerizable por radicales anterior se polimeriza en la mezcla y se injerta el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario.

En el primer método, en primer lugar, se proporciona una composición que comprende el grafito o grafito exfoliado primario y el monómero polimerizable por radicales.

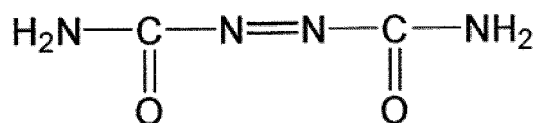
50 La razón de combinación entre el grafito y el monómero polimerizable por radicales no está particularmente limitada y es de manera deseable una proporción de 1:1 a 1:100 en cuanto a una razón en masa. Ajustando la razón de combinación en un intervalo, es posible exfoliar el grafito o grafito exfoliado primario eficazmente para obtener el material compuesto de resina y grafito exfoliado mucho más eficazmente.

55 En la etapa de proporcionar la composición anterior, preferiblemente, se proporciona una composición que comprende además un agente espumante pirolizable que genera un gas en pirólisis. En este caso, el grafito o grafito exfoliado primario puede exfoliarse mucho más eficazmente mediante calentamiento descrito más adelante.

El agente espumante pirolizable anterior no está particularmente limitado siempre que sea un compuesto que se descompone de manera espontánea mediante calentamiento y genera un gas durante la descomposición. Como agente espumante pirolizable anterior, por ejemplo, pueden usarse agentes espumantes a base de ácido azocarboxílico, a base de diazoacetamida, a base de compuesto azonitrilo, a base de bencenosulfonhidracina o a base de compuesto nitroso o similares que generan un gas nitrógeno durante la descomposición, o agentes espumantes que generan monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, aldehído, o similares durante la descomposición. El agente espumante pirolizable anterior puede usarse solo, o puede usarse una pluralidad de tipos de agentes espumantes en combinación.

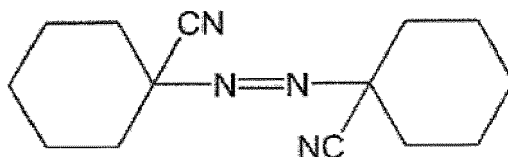
Preferiblemente, como agente espumante pirolizable anterior, pueden usarse azodicarbonamida (ADCA) que tiene una estructura representada por la siguiente fórmula (1) y agentes espumantes que tienen estructuras representadas por las siguientes fórmulas (2) a (4). Estos agentes espumantes se descomponen de manera espontánea mediante calentamiento y generan un gas nitrógeno durante la descomposición.

[Fórmula 5]



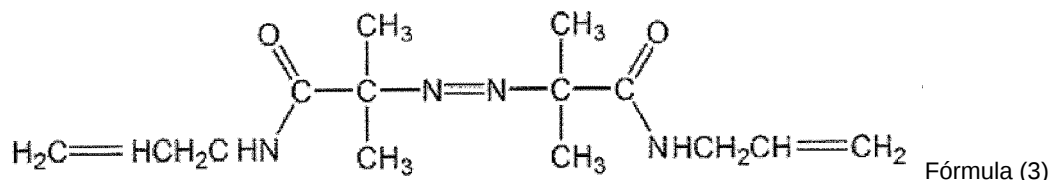
Fórmula (1)

[Fórmula 6]



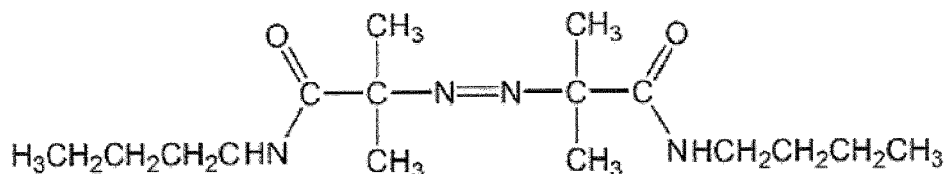
Fórmula (2)

[Fórmula 7]



Fórmula (3)

[Fórmula 8]



Fórmula (4)

La temperatura de pirólisis del agente espumante pirolizable anterior no está particularmente limitada y puede ser más baja o más alta que la temperatura a la que el monómero polimerizable por radicales anterior inicia de manera espontánea la polimerización. Por ejemplo, la temperatura de pirólisis de la ADCA que tiene la estructura representada por la fórmula anterior (1) es de 210°C, que es una temperatura mayor que la temperatura a la que el estireno inicia de manera espontánea la polimerización, 150°C, cuando el monómero polimerizable por radicales anterior es estireno. Las temperaturas de inicio de pirólisis de los agentes espumantes pirolizables que tienen las estructuras representadas por las fórmulas anteriores (2) a (4) son de 88°C, 96°C y 110°C en orden, y estas son temperaturas menores que la temperatura a la que el estireno inicia de manera espontánea la polimerización, 150°C.

La razón de combinación entre el grafito o grafito exfoliado primario anterior y el agente espumante pirolizable anterior no está particularmente limitada, y se combinan preferiblemente de 100 partes en peso a 300 partes en peso del agente espumante pirolizable basándose en 100 partes en peso del grafito o grafito exfoliado primario anterior. Ajustando la cantidad del agente espumante pirolizable anterior combinado en el intervalo anterior, es posible exfoliar el grafito o grafito exfoliado primario anterior mucho más eficazmente para obtener el material compuesto de resina y grafito exfoliado eficazmente.

El método para proporcionar la composición anterior no está particularmente limitado. Los ejemplos del método incluyen un método de dispersión del grafito o grafito exfoliado primario anterior en el monómero polimerizable por radicales anterior usando el monómero polimerizable por radicales anterior como medio de dispersión. Además, la composición anterior que comprende además el agente espumante pirolizable anterior puede proporcionarse disolviendo o dispersando el agente espumante pirolizable anterior en el monómero polimerizable por radicales anterior.

A continuación, se realiza la etapa de polimerización del monómero polimerizable por radicales anterior contenido en la composición anterior para formar un polímero en el que el monómero polimerizable por radicales anterior se polimeriza en la composición anterior.

En este momento, el monómero polimerizable por radicales anterior forma un radical libre, y por tanto, el monómero polimerizable por radicales anterior experimenta polimerización por radicales y, por tanto, se forma el polímero en el que el monómero polimerizable por radicales anterior se polimeriza. Por otro lado, el grafito contenido en la composición anterior es un apilamiento de una pluralidad de capas de grafeno y, por tanto, tiene propiedades de captura de radicales. Por tanto, cuando el monómero polimerizable por radicales anterior se somete a polimerización en la composición anterior que comprende el grafito o grafito exfoliado primario anterior, el radical libre anterior se adsorbe sobre los extremos y las superficies de las capas de grafeno del grafito o grafito exfoliado primario anterior. Por tanto, el polímero anterior o el monómero polimerizable por radicales anterior que tiene el radical libre anterior formado durante la polimerización se injerta sobre los extremos y las superficies de las capas de grafeno del grafito o grafito exfoliado primario anterior.

Los ejemplos del método para polimerizar el monómero polimerizable por radicales anterior contenido en la composición anterior incluyen un método de calentamiento de la composición anterior hasta la temperatura a la que el monómero polimerizable por radicales anterior inicia de manera espontánea la polimerización o superior. Calentando la composición anterior hasta la temperatura anterior o superior, puede formarse un radical libre en el monómero polimerizable por radicales anterior contenido en la composición anterior. Por tanto, pueden realizarse la polimerización y el injerto descritos anteriormente.

Cuando el monómero polimerizable por radicales anterior se polimeriza mediante calentamiento tal como se describió anteriormente, puede realizarse tanto la polimerización del monómero polimerizable por radicales anterior como la pirólisis del polímero anterior descrito más adelante simplemente calentando la composición anterior. Por tanto, la exfoliación del grafito o grafito exfoliado primario es mucho más fácil.

El método de calentamiento anterior no está particularmente limitado siempre que sea un método que pueda calentar la composición anterior hasta la temperatura anterior o superior. La composición anterior puede calentarse mediante un método y aparato apropiados. Además, en el calentamiento anterior, puede realizarse el calentamiento sin sellado, es decir, a presión normal.

Además, con el fin de polimerizar de manera fiable el monómero polimerizable por radicales anterior, después de que se caliente la composición anterior hasta una temperatura igual o mayor que la temperatura a la que el monómero polimerizable por radicales anterior inicia de manera espontánea la polimerización, la temperatura anterior puede mantenerse además durante un tiempo determinado. El tiempo que la composición anterior se mantiene alrededor de la temperatura anterior está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 5 horas aunque dependiendo del tipo y la cantidad del monómero polimerizable por radicales usado.

Después de la etapa de formación del polímero anterior, se realiza la etapa de calentamiento de la composición anterior hasta la temperatura de pirólisis del polímero anterior para pirolizar el polímero anterior al tiempo que permanece parte del polímero. Por tanto, el polímero anterior contenido en la composición anterior, el polímero anterior injertado sobre los extremos y las superficies de las capas de grafeno del grafito o grafito exfoliado primario anterior, y similar se pirolizan. En la presente invención, la temperatura de pirólisis del polímero anterior se refiere a la temperatura de punto final de descomposición dependiente de medición de TAG. Por ejemplo, cuando el polímero es poliestireno, la temperatura de pirólisis del polímero anterior es de aproximadamente 350°C.

En este momento, cuando el polímero anterior injertado sobre los extremos y las superficies de las capas de grafeno del grafito o grafito exfoliado primario anterior, y similar se pirolizan, se produce la fuerza de exfoliación entre las capas de grafeno anteriores. Por tanto, pirolizando el polímero anterior y similar, el grafito o grafito exfoliado primario anterior puede exfoliarse entre las capas de grafeno del grafito o grafito exfoliado primario anterior para obtener grafito exfoliado.

Además, parte del polímero permanece en la composición incluso mediante esta pirólisis. La temperatura de inicio de pirólisis y la temperatura de final de pirólisis de la resina en el material compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido mediante la pirólisis son mayores que la temperatura de inicio de pirólisis y la temperatura de final de pirólisis de la resina antes de la formación del material compuesto, respectivamente.

En la presente invención, el grafito exfoliado es un apilamiento de grafeno tras la exfoliación que se obtiene sometiendo el grafito o grafito exfoliado primario original a tratamiento de exfoliación, y se refiere a un apilamiento de grafeno que tiene un área de superficie específica mayor que el grafito o grafito exfoliado primario original anterior, o

un apilamiento de grafeno en el que el punto final de descomposición del grafito o grafito exfoliado primario original se desplaza hasta una temperatura menor.

El método de calentamiento anterior no está particularmente limitado siempre que sea un método que pueda calentar la composición anterior hasta la temperatura de pirólisis del polímero anterior. La composición anterior puede calentarse mediante un método y aparato apropiados. Además, en el calentamiento anterior, puede realizarse el calentamiento sin sellado, es decir, a presión normal. Por tanto, puede producirse grafito exfoliado de manera económica y fácil. Puede lograrse la pirólisis de modo que la resina permanece ajustando el tiempo de calentamiento. Es decir, acortando el tiempo de calentamiento, la cantidad de la resina que permanece puede aumentarse. Además, reduciendo la temperatura de calentamiento, la cantidad de la resina que permanece también puede aumentarse.

Además, en el segundo método y el tercer método descritos más adelante, en la etapa de calentamiento de la composición anterior para que permanezca parte del polímero, la temperatura de calentamiento y el tiempo de calentamiento pueden ajustarse.

Después de que se caliente la composición anterior hasta una temperatura igual o mayor que la temperatura de pirólisis del polímero anterior, la temperatura anterior puede mantenerse además durante un tiempo determinado, cuando el polímero anterior puede pirolizarse de modo que permanece parte del polímero, mientras que parte del polímero permanece en la composición. El tiempo que la composición anterior se mantiene alrededor de la temperatura anterior está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 5 horas aunque dependiendo del tipo y la cantidad del monómero polimerizable por radicales usado.

Además, cuando el monómero polimerizable por radicales anterior se polimeriza mediante calentamiento en la etapa de formación del polímero anterior, pueden realizarse de manera continua tratamiento térmico en la etapa de formación del polímero anterior, y tratamiento térmico en la etapa de pirólisis del polímero anterior descrito más adelante mediante el mismo método y aparato.

En el calentamiento anterior, en el caso en el que la composición anterior comprenda además un agente espumante pirolizable, cuando la composición anterior se calienta hasta la temperatura de pirólisis del agente espumante pirolizable anterior, el agente espumante pirolizable anterior se piroliza en la composición anterior. Por otro lado, el agente espumante pirolizable anterior genera un gas y se espuma durante la pirólisis. En este momento, cuando el agente espumante pirolizable anterior se piroliza entre las capas de grafeno del grafito o grafito exfoliado primario anterior, el gas anterior generado mediante la pirólisis anterior entra entre las capas de grafeno anteriores, y el espacio entre las capas de grafeno anteriores aumenta. Por tanto, se produce la fuerza de exfoliación entre las capas de grafeno anteriores, y por tanto, el grafito o grafito exfoliado primario anterior puede exfoliarse adicionalmente. Por tanto, usando el agente espumante pirolizable anterior, el área de superficie específica del grafito exfoliado obtenido puede aumentarse mucho más.

En la presente invención, usando el monómero polimerizable por radicales anterior y/o el polímero anterior y el agente espumante pirolizable anterior en combinación, el grafito o grafito exfoliado primario puede exfoliarse mucho más eficazmente. El motivo por el que el grafito o grafito exfoliado primario puede exfoliarse mucho más eficazmente mediante un método de este tipo no es seguro, pero se considera el siguiente motivo. Tal como se describió anteriormente, cuando el monómero polimerizable por radicales anterior forma un radical libre, el polímero anterior o el monómero polimerizable por radicales anterior que tiene el radical libre anterior formado durante la polimerización se injerta sobre los extremos y las superficies de las capas de grafeno del grafito o grafito exfoliado primario anterior. Por tanto, el radical libre anterior se atrapa en las capas de grafeno del grafito o grafito exfoliado primario anterior. Por otro lado, el agente espumante pirolizable anterior tiene la propiedad de alta afinidad por radicales y, por tanto, es atraído al radical libre atrapado en las capas de grafeno del grafito o grafito exfoliado primario anterior en la composición anterior. Por tanto, el agente espumante pirolizable anterior se piroliza fácilmente alrededor de las superficies apiladas de las láminas de grafeno del grafito o grafito exfoliado primario. Por tanto, la fuerza de exfoliación puede aplicarse eficazmente entre las capas de grafeno del grafito o grafito exfoliado primario anterior mediante la pirólisis del agente espumante pirolizable anterior.

No es necesario que la pirólisis del agente espumante pirolizable anterior se realice necesariamente en la etapa de pirólisis del polímero anterior. Por ejemplo, cuando la temperatura de pirólisis del agente espumante pirolizable anterior es menor que la temperatura a la que el monómero polimerizable por radicales anterior inicia de manera espontánea la polimerización, el agente espumante pirolizable anterior puede pirolizarse cuando el monómero polimerizable por radicales anterior se polimeriza mediante calentamiento en la etapa de formación del polímero anterior. Además, la pirólisis del agente espumante pirolizable anterior puede ser antes de la polimerización del monómero polimerizable por radicales, después de la polimerización, o de manera simultánea con la polimerización.

Además, con el fin de pirolizar de manera fiable el agente espumante pirolizable anterior, después de que se caliente la composición anterior hasta una temperatura igual o mayor que la temperatura de pirólisis del agente espumante pirolizable anterior, la temperatura anterior puede mantenerse además durante un tiempo determinado. El tiempo que la composición anterior se mantiene alrededor de la temperatura anterior está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 5 horas aunque dependiendo del tipo y la cantidad del agente espumante pirolizable usado.

(Segundo método)

En el segundo método, en la etapa de proporcionar una composición que comprende grafito o grafito exfoliado primario y un polímero en el que un monómero polimerizable por radicales se polimeriza, el polímero que se injerta sobre el grafito o grafito exfoliado primario, el polímero se calienta hasta una temperatura en el intervalo de temperatura de 50°C o más y 400°C o menos en presencia del grafito o grafito exfoliado primario para injertar el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario. Es decir, en el primer método, se polimeriza un monómero polimerizable por radicales en presencia de grafito o grafito exfoliado primario para formar un polímero y promover el injerto del polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario, mientras que en el segundo método, mediante calentamiento de un polímero previamente obtenido hasta el intervalo de temperatura particular anterior en presencia de grafito o grafito exfoliado primario, puede injertarse directamente un radical de polímero formado pirolizando el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario.

Como polímero en el segundo método, puede usarse un polímero de formación de radicales pirolíticamente apropiado.

La mayoría de los polímeros orgánicos generan radicales a la temperatura de descomposición. Por tanto, como polímeros que forman radicales alrededor de la temperatura de descomposición anterior, pueden usarse muchos polímeros orgánicos. Sin embargo, preferiblemente, se usan preferiblemente polímeros de monómeros polimerizables por radicales tales como monómeros a base de vinilo. Los ejemplos de tales monómeros a base de vinilo, es decir, monómeros que contienen grupo vinilo, incluyen monómeros tales como acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de bencilo. Los ejemplos preferidos incluyen estireno y metacrilato de glicidilo. Además, los ejemplos de polímeros obtenidos polimerizando los monómeros anteriores que contienen grupo vinilo pueden incluir ésteres de (met)acrilato de alquilo, polipropileno, polivinilfenol, poli(sulfuro de fenileno) y poli(fenilen éter).

Además, también pueden usarse polímeros que contienen elementos de halógeno tales como cloro, tales como poli(cloruro de vinilo), resinas de cloruro de vinilo cloradas, resinas de fluoruro de etileno, resinas de fluoruro de vinileno y resinas de cloruro de vinileno, y similares. También pueden usarse copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), polivinilacetato, polivinilpirrolidona, y copolímeros de los mismos. También pueden usarse polímeros obtenidos mediante polimerización catiónica tales como poliisobutileno y polialquilen éteres.

También pueden usarse poliuretanos, resinas epoxídicas, resinas de silicona modificada, resinas de silicona, y similares obtenidas reticulando oligómeros.

Puede usarse polialilamina, y en este caso, puede injertarse un grupo amino sobre el grafito o grafito exfoliado primario. Pueden usarse polivinilfenol y polifenoles, y en este caso, puede injertarse OH fenólico sobre el grafito o grafito exfoliado primario. Además, cuando se usa un polímero que tiene un grupo fosfato, el grupo fosfato puede injertarse.

Además, pueden usarse polímeros de condensación tales como poliésteres y poliamidas. En este caso, la concentración de radicales obtenida a la temperatura de descomposición es baja, pero se injertan productos de descomposición.

Como polímero proporcionado previamente, se usan preferiblemente homopolímeros de metacrilato de glicidilo, poliestireno, poli(acetato de vinilo), polipropilenglicol, polibutiral, y similares. Usando estos polímeros, el grafito o grafito exfoliado primario puede exfoliarse mucho más eficazmente.

En el segundo método, la razón de combinación entre el grafito o grafito exfoliado primario anterior y el polímero anterior no está particularmente limitada y es de manera deseable una proporción de 1:5 a 1:20 en cuanto a una razón en peso. Ajustando la razón de combinación en este intervalo, es posible exfoliar el grafito o grafito exfoliado primario más eficazmente para obtener el material compuesto de resina y grafito exfoliado eficazmente.

Además, en el segundo método, como en el caso del primer método, en la etapa de proporcionar la composición, preferiblemente, se desea que contenga adicionalmente un agente espumante pirolizable en la composición. Como en el caso del primer método, el grafito o grafito exfoliado primario puede exfoliarse mucho más eficazmente mediante calentamiento que provoca la pirólisis del polímero descrito más adelante.

Los agentes espumantes pirolizables que pueden usarse son similares a aquellos en el caso del primer método. Por tanto, preferiblemente, se desea usar los agentes espumantes que tienen las estructuras representadas por las fórmulas (1) a (4) descritas anteriormente.

Además en el segundo método, la razón de combinación entre el grafito o grafito exfoliado primario y el agente espumante pirolizable no está particularmente limitada, y el agente espumante pirolizable se combina preferiblemente en la proporción de 100 a 300 partes en peso basándose en 100 partes en peso del grafito o grafito exfoliado primario. Cuando la razón de combinación está en este intervalo, el grafito o grafito exfoliado primario puede exfoliarse mucho más eficazmente.

Además, en el segundo método, el método específico para proporcionar la composición no está limitado. Los ejemplos del método específico incluyen un método de introducir el polímero anterior y grafito o grafito exfoliado primario en un disolvente o medio de dispersión apropiado y calentar la mezcla.

5 El polímero se injerta sobre el grafito o grafito exfoliado primario mediante el calentamiento anterior. Esta temperatura de calentamiento está de manera deseable en el intervalo de 50°C o más y 400°C o menos. Ajustando la temperatura de calentamiento en este intervalo de temperatura, el polímero puede injertarse eficazmente sobre el grafito. Por tanto, el grafito o grafito exfoliado primario puede exfoliarse mucho más eficazmente. El motivo de esto se considera que es el siguiente.

10 Al calentar el polímero obtenido polimerizando el monómero polimerizable por radicales anterior, parte del polímero se descompone, y se atrapa un radical en las capas de grafeno del grafito o grafito exfoliado primario. Por tanto, el polímero se injerta sobre el grafito o grafito exfoliado primario. Entonces, cuando el polímero se descompone y se quema en una etapa de calentamiento descrita más adelante, se aplica una gran tensión a la superficie de injerto del polímero en donde el polímero se injerta sobre el grafito o grafito exfoliado primario. Por tanto, se considera que la fuerza de exfoliación actúa a partir del punto de injerto, y la distancia entre las capas de grafeno aumenta eficazmente.

(Tercer método)

Los ejemplos del tercer método pueden incluir un método de disolver o dispersar el grafito anterior y el polímero anterior en un disolvente apropiado. Como disolvente de este tipo, pueden usarse tetrahidrofurano, metil etil cetona, tolueno, acetato de etilo, y similares.

20 Además, cuando se usa el agente espumante pirolizable, el agente espumante pirolizable puede añadirse adicionalmente y dispersarse o disolverse en el disolvente anterior.

Además, en el tercer método, como la composición anterior, una composición en la que un polímero se adsorbe en grafito o grafito exfoliado primario se proporciona en un disolvente. El método para adsorber el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario no está particularmente limitado. El polímero tiene propiedades de adsorción sobre grafito, y por tanto, puede usarse un método de mezclado del grafito o grafito exfoliado primario con el polímero en el disolvente descrito anteriormente. Preferiblemente, con el fin de adsorber el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario más eficazmente, se lleva a cabo de manera deseable tratamiento con ultrasonidos. El método de tratamiento con ultrasonidos no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede usarse un método de irradiación con ondas de ultrasonidos a aproximadamente 100 W y una frecuencia de oscilación de aproximadamente 28 kHz usando un aparato de tratamiento con ultrasonidos adecuado.

Además, el tiempo de tratamiento con ultrasonidos tampoco está particularmente limitado y puede ser igual a o mayor que el tiempo requerido para que el polímero se adsorba sobre el grafito. Por ejemplo, con el fin de adsorber poli(acetato de vinilo) sobre el grafito, el tratamiento con ultrasonidos puede mantenerse preferiblemente durante aproximadamente 30 minutos o 60 minutos, más preferiblemente durante aproximadamente 120 minutos.

35 Se considera que la adsorción del polímero se debe a la interacción de la energía superficial del grafito con el polímero.

(Etapas de exfoliación de grafito mediante pirólisis de polímero)

En todos del primer método, segundo método y tercer método anteriores, después de que la composición se proporcione tal como se describió anteriormente, el polímero contenido en la composición se piroliza sin sellado. Por tanto, el grafito o grafito exfoliado primario se exfolia mientras parte del polímero permanece, y puede obtenerse el material compuesto de resina y grafito exfoliado. Con el fin de realizar la pirólisis del polímero en este caso, la composición anterior puede calentarse hasta la temperatura de pirólisis del polímero o superior. Más específicamente, la composición anterior se calienta hasta la temperatura de pirólisis del polímero o superior, y el polímero se quema adicionalmente. En este momento, el polímero se quema hasta el punto en el que el polímero permanece en la composición. Por tanto, puede obtenerse el material compuesto de resina y grafito exfoliado. Por ejemplo, la temperatura de pirólisis de poliestireno es de aproximadamente 380°C a 450°C, la temperatura de pirólisis de poli(metacrilato de glicidilo) es de aproximadamente 400°C a 500°C, y la temperatura de pirólisis de polibutiral es de aproximadamente 550°C a 600°C en el aire.

50 Se considera que el material compuesto de resina y grafito exfoliado puede obtenerse mediante la pirólisis del polímero anterior sin sellado por el motivo descrito anteriormente, es decir, porque cuando el polímero injertado en el grafito se quema, actúa una gran tensión en el punto de injerto, y por tanto, la distancia entre los grafenos aumenta.

En el primer método, se ha descrito que el calentamiento para polimerizar el monómero polimerizable por radicales y la pirólisis del polímero anterior pueden llevarse a cabo de manera continua en la misma etapa de calentamiento. Además en el segundo método, la etapa de calentamiento para injertar el polímero anterior sobre el grafito o grafito exfoliado primario y la etapa de calentamiento de pirólisis del polímero anterior pueden llevarse a cabo de manera continua.

Además, se desea llevar a cabo tanto el primer método como el segundo método una pluralidad de veces. Por ejemplo, es posible proporcionar una composición mediante el primer método, después pirolizar el polímero para obtener grafito exfoliado en el que no está contenido sustancialmente ningún polímero, y después repetir adicionalmente el primer método una o más veces usando el grafito exfoliado obtenido como grafito exfoliado primario que es una materia prima en el primer método, para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado que tiene un área de superficie específica mucho mayor. De manera similar, es posible proporcionar una composición mediante el segundo método, después pirolizar el polímero para obtener grafito exfoliado en el que no está contenido sustancialmente ningún polímero, y después llevar a cabo adicionalmente el segundo método y la pirólisis del polímero usando el grafito exfoliado obtenido como grafito exfoliado primario que es una materia prima en el segundo método, para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado. Además en estos casos, puede obtenerse un material compuesto de resina y grafito exfoliado que tiene un área de superficie específica mucho mayor. Por ejemplo, es posible proporcionar una composición mediante el primer método, después pirolizar el polímero para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado, y después repetir adicionalmente el primer método una o más veces usando el material compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido como grafito exfoliado primario que es una materia prima en el primer método, para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado que tiene un área de superficie específica mucho mayor. De manera similar, es posible proporcionar una composición mediante el segundo método, después pirolizar el polímero para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado, y después llevar a cabo el segundo método y la pirólisis del polímero usando el material compuesto de resina y grafito exfoliado obtenido como grafito exfoliado primario que es una materia prima en el segundo método, para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado.

Además, es posible calentar una composición proporcionada mediante el primer método para obtener grafito exfoliado en el que no está contenido sustancialmente ningún polímero, y después, usando el grafito exfoliado como grafito exfoliado primario como materia prima en el segundo método, obtener posteriormente grafito exfoliado como en el segundo método. Por el contrario, es posible calentar una composición obtenida mediante el segundo método para obtener grafito exfoliado en el que no está contenido sustancialmente ningún polímero, después proporcionar posteriormente una composición como en el primer método usando el grafito exfoliado como grafito exfoliado primario que es una materia prima en el primer método y pirolizar adicionalmente el polímero mediante calentamiento, para obtener grafito exfoliado. Repitiendo la exfoliación mediante el método de producción de la presente invención una o más veces usando además el grafito exfoliado anterior en el que no está contenido sustancialmente ningún polímero obtenido mediante pirólisis, como grafito exfoliado primario como materia prima, de esta manera, puede obtenerse un material compuesto de resina y grafito exfoliado que tiene un área de superficie específica mucho mayor.

Es posible calentar una composición proporcionada mediante el primer método para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado, y después, usando el material compuesto de resina y grafito exfoliado como grafito exfoliado primario como materia prima en el segundo método, obtener posteriormente un material compuesto de resina y grafito exfoliado como en el segundo método. Por el contrario, es posible calentar una composición obtenida mediante el segundo método para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado, después proporcionar posteriormente una composición como en el primer método usando el material compuesto de resina y grafito exfoliado como grafito exfoliado primario que es una materia prima en el primer método, y pirolizar adicionalmente el polímero mediante calentamiento, para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado. Repitiendo la exfoliación mediante el método de producción de la presente invención una o más veces usando además un material compuesto de resina y grafito exfoliado como grafito exfoliado primario como materia prima de esta manera, puede obtenerse un material compuesto de resina y grafito exfoliado que tiene un área de superficie específica mucho mayor.

(Otras modificaciones)

En la presente invención, se obtiene un material compuesto de resina y grafito exfoliado pirolizando un polímero en una composición que tiene una estructura en la que un polímero en el que se polimeriza un monómero polimerizable por radicales se injerta sobre grafito o grafito exfoliado primario, tal como se describió anteriormente. En la presente invención, además, la etapa de exfoliación de grafito puede realizarse mediante otro método. Por ejemplo, otro método para exfoliar grafito tal como se conoce de manera convención puede llevarse a cabo además usando un material compuesto de resina y grafito exfoliado como materia prima tal como se describió anteriormente. Alternativamente, el método para producir un material compuesto de resina y grafito exfoliado según la presente invención puede llevarse a cabo usando como materia prima grafito exfoliado primario obtenido mediante otro método para exfoliar grafito. Además en estos casos, puede obtenerse un material compuesto de resina y grafito exfoliado que tiene un área de superficie específica mucho mayor. Como otro método para exfoliar grafito, por ejemplo, puede usarse un método para exfoliar grafito mediante tratamiento electroquímico, o un método de adsorción-pirólisis.

La presente invención se aclarará a continuación proporcionando ejemplos específicos y ejemplos comparativos. La presente invención no está limitada a los siguientes ejemplos.

(Ejemplo 1)

Se mezclaron 10 g de grafito expandido (fabricado por TOYO TANSO CO., LTD., nombre comercial "PF Powder 8"), 20 g de ADCA que tiene la estructura representada por la fórmula anterior (1) (fabricada por EIWA CHEMICAL IND. CO., LTD, nombre comercial "AC#R-K3", temperatura de pirólisis 210°C) como agente espumante pirolizable y 200 g de un monómero de estireno (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) como monómero polimerizable por radicales, para proporcionar una mezcla. A continuación, se sometió la mezcla anterior a tratamiento con ultrasonidos a 100 W y una frecuencia de oscilación de 28 kHz durante 120 minutos usando un aparato de tratamiento con ultrasonidos (fabricado por Honda Electronics Co., Ltd.). Por tanto, se obtuvo una composición en la que el grafito expandido anterior se dispersó en el monómero de estireno anterior.

A continuación, se calentó la composición anterior hasta una temperatura de 120°C, se mantuvo durante 1 hora y se mantuvo adicionalmente a una temperatura de 150°C durante 1 hora. Por tanto, se polimerizó el monómero de estireno en la composición anterior.

A continuación, se calentó adicionalmente la composición anterior hasta una temperatura de 230°C y se mantuvo a la temperatura de 230°C durante 1 hora. Por tanto, se pirolizó y se espumó la ADCA anterior en la composición anterior.

Entonces, se calentó adicionalmente la composición anterior hasta una temperatura de 430°C y se mantuvo a la temperatura de 430°C durante 2 horas. Por tanto, se pirolizó el polímero en el que se polimerizó el monómero de estireno en la composición anterior para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado en el que se exfolió el grafito anterior.

(Ejemplo 2)

Se mezclaron 1000 mg de grafito expandido (fabricado por TOYO TANSO CO., LTD., nombre comercial "PF Powder 8", área de superficie específica BET = 22 m²/g), 2 g de ADCA que tiene la estructura representada por la fórmula anterior (1) (fabricada por EIWA CHEMICAL IND. CO., LTD, nombre comercial "AC#R-K3", temperatura de pirólisis 210°C) como agente espumante pirolizable, 10 g de un polímero de acetato de vinilo (SN-04T, fabricado por DENKA) como monómero polimerizable por radicales y 20 g de tetrahidrofurano, para proporcionar una mezcla. A continuación, se sometió la mezcla anterior a tratamiento con ultrasonidos a 100 W y una frecuencia de oscilación de 28 kHz durante 120 minutos usando un aparato de tratamiento con ultrasonidos (fabricado por Honda Electronics Co., Ltd.). Por tanto, se obtuvo una composición en la que se dispersó el grafito expandido anterior en el polímero de acetato de vinilo anterior.

A continuación, se sometió la composición anterior a tratamiento de secado a 80°C durante 2 horas y se calentó adicionalmente hasta una temperatura de 110°C para secar completamente la disolución de THF. Se mantuvo adicionalmente la composición anterior a una temperatura de 230°C durante 2 horas. Por tanto, se pirolizó y se espumó la ADCA anterior en la composición anterior.

Entonces, se calentó adicionalmente la composición anterior hasta una temperatura de 500°C y se mantuvo durante 2 horas. Por tanto, se pirolizó el polímero de acetato de vinilo en la composición anterior para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado en el que se exfolió el grafito anterior.

(Ejemplo 3)

Se mezclaron 6 g de grafito expandido (fabricado por TOYO TANSO CO., LTD., nombre comercial "PF Powder 8", área de superficie específica BET = 22 m²/g), 12 g de ADCA que tiene la estructura representada por la fórmula anterior (1) (fabricada por EIWA CHEMICAL IND. CO., LTD, nombre comercial "AC#R-K3", temperatura de pirólisis 210°C) como agente espumante pirolizable, 120 g de polipropilenglicol PPG, fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd., número de producto: SANNIX GP-3000, peso molecular promedio en número = 3000) y 120 g de tetrahidrofurano como disolvente, para proporcionar una composición de materia prima. A continuación, se irradió la composición de materia prima con ondas de ultrasonidos a 100 W y una frecuencia de oscilación de 28 kHz durante 2 horas usando un aparato de tratamiento con ultrasonidos (fabricado por Honda Electronics Co., Ltd.). Se adsorbió el polipropilenglicol sobre el grafito expandido mediante este tratamiento con ultrasonidos. De esta manera, se proporcionó una composición en la que se adsorbió el polipropilenglicol sobre el grafito expandido.

Tras la irradiación con ultrasonidos anterior, se moldeó la composición anterior mediante un método de colada en disolución, se mantuvo a una temperatura de secado de 80°C durante 2 horas, luego se mantuvo a una temperatura de 110°C durante 1 hora, se mantuvo adicionalmente a una temperatura de 150°C durante 1 hora y se mantuvo adicionalmente a una temperatura de 230°C durante 2 horas. Por tanto, se pirolizó y se espumó la ADCA anterior en la composición anterior.

A continuación, se llevó a cabo la etapa de calentamiento de mantener la composición anterior a una temperatura de 450°C durante 1,5 horas. Por tanto, se pirolizó el polipropilenglicol anterior para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado.

(Ejemplo de referencia 1)

Se obtuvo una composición en la que se dispersó grafito expandido en un monómero de estireno como en el ejemplo 1.

5 A continuación, se calentó la composición anterior como en el ejemplo 1 para pirolizar y espumar la ADCA en la composición.

Entonces, se mantuvo la composición anterior a una temperatura de 450°C durante 2 horas a diferencia del ejemplo 1. Por tanto, se pirolizó el polímero en el que se polimerizó el monómero de estireno en la composición para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado en el que se exfolió el grafito.

(Ejemplo de referencia 2)

10 Se obtuvo una composición en la que se dispersó grafito expandido en un polímero de acetato de vinilo como en el ejemplo 2. A continuación, se pirolizó y se espumó la ADCA en la composición como en el ejemplo 2.

Después de eso, se calentó la composición anterior hasta una temperatura de 500°C y se mantuvo adicionalmente durante 2 horas. Por tanto, se pirolizó el polímero de acetato de vinilo en la composición anterior para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado en el que se exfolió el grafito anterior.

15 (Ejemplo de referencia 3)

Se proporcionó una composición en la que se adsorbió polipropilenglicol sobre grafito expandido como en el ejemplo 3.

Como en el ejemplo 3, tras la irradiación con ultrasonidos, se moldeó la composición mediante un método de colada en disolución y se calentó adicionalmente para pirolizar y espumar la ADCA en la composición.

20 Después de eso, se llevó a cabo la etapa de calentamiento de mantener la composición a una temperatura de 400°C durante 24 horas en el ejemplo de referencia 3. Por tanto, se pirolizó el polipropilenglicol para obtener grafito exfoliado.

[Evaluación de ejemplos y ejemplos de referencia]

1) Medición de TG/DTA

25 a) Se realizó una prueba de combustión en la que los polímeros polimerizados o usados en los ejemplos 1 a 3 se calentaron desde 30°C hasta 1000°C a una velocidad de 10°C/min bajo una atmósfera de aire. En las figuras 1 a 3 se muestran los resultados de medición de TG/DTA bajo esta prueba de combustión.

30 b) Se realizó una prueba de combustión en la que los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado obtenidos mediante los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos de referencia 1 a 3 se calentaron desde 30°C hasta 1000°C a una velocidad de 10°C/min bajo una atmósfera de aire. En las figuras 4 a 6 y las figuras 13 a 15 se muestran los resultados de medición de TG/DTA bajo esta prueba de combustión.

35 A partir de la comparación de las figuras 1 a 3 con las figuras 4 a 6, se encuentra que las temperaturas de inicio de pirólisis y temperaturas de final de pirólisis de las resinas en los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado son mayores que las temperaturas de inicio de pirólisis y temperaturas de final de pirólisis de las resinas antes de la formación del material compuesto, respectivamente.

Además, a alrededor de 570°C en todas las curvas de TG en las figuras 4 a 6, se observan puntos de inflexión en las curvas de TG anteriores. Por tanto, se considera que los polímeros permanecen a temperaturas inferiores a los puntos de inflexión anteriores.

40 Además, la temperatura de punto final de descomposición del grafito expandido original en todas las curvas de DTA en las figuras 4 a 6 disminuye, y por tanto, se considera que avanza la exfoliación como un todo.

Además, tal como queda claro a partir de la figura 13 a la figura 15, se encuentra que en los ejemplos de referencia 1 a 3, los polímeros se pirolizan completamente y no permanecen.

2) Medición del área de superficie específica BET

45 Para los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado obtenidos mediante los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos de referencia 1 a 3, se midió el área de superficie específica BET mediante un aparato de medición del área de superficie específica ASAP-2000 fabricado por SHIMADZU CORPORATION usando un gas nitrógeno. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

[Tabla 1]

	Área de superficie específica BET (m ² /g)
Ej. 1	59
Ej. 2	119
Ej. 3	137
Ej. de referencia 1	37
Ej. de referencia 2	28
Ej. de referencia 3	37

Tal como queda claro a partir de la tabla 1, se encuentra que en comparación con los ejemplos de referencia 1 a 3 en los que no permanece la resina, en los ejemplos 1 a 3, el área de superficie específica BET puede aumentarse porque parte de la resina permanece. Es decir, se encuentra que el efecto de exfoliación de grafito aumenta por la descomposición de manera que parte de la resina permanece.

3) Medición de XRD

Los espectros de XRD de los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado obtenidos mediante los ejemplos 1 a 3 se muestran en las figuras 7 a 9.

Tal como queda claro a partir de las figuras 7 a 9, se encuentra que la intensidad del pico de cristalización de la estructura de grafito del grafito expandido original disminuye al realizar el tratamiento de exfoliación.

4) Observación mediante SEM

Los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado obtenidos mediante los ejemplos 1 a 3 se aumentaron 1000 veces y se fotografiaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), y se observaron las fotografías así obtenidas. En las figuras 10 a 12 se muestran las fotografías de SEM anteriores de los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado obtenidos mediante los ejemplos 1 a 3.

Tal como queda claro también a partir de las figuras 10 a 12, se encuentra que se obtuvieron materiales compuestos de resina y grafito exfoliado que eran finos y tenían un área de superficie específica grande mediante los métodos de producción de los ejemplos según la presente invención.

(Ejemplos 4 a 8)

Se obtuvo el material compuesto de resina y grafito exfoliado del ejemplo 4 como en el ejemplo 3 siendo la razón de combinación entre los componentes la misma y la del ejemplo 3 pero excepto porque disminuyó la cantidad total en un 20% en peso.

En cada uno del ejemplo 5 al ejemplo 8, se llevaron a cabo las mismas etapas de tratamiento que en el ejemplo 4 para obtener un material compuesto de resina y grafito exfoliado como en el ejemplo 4. Es decir, los ejemplos 5 a 8 corresponden a ejemplos en los que se repite el ejemplo 4. Sin embargo, al aumentar la cantidad total en un 20% en peso, realmente, el modo en el que se quema varió parcialmente en el horno de quemado aunque temperatura de quemado y el tiempo de quemado fueron los mismos. Es decir, por motivos operativos, la temperatura de quemado varió en el intervalo de $\pm 10^\circ\text{C}$.

(Ejemplos 9 a 12)

Se obtuvo el material compuesto de resina y grafito exfoliado del ejemplo 9 como en el ejemplo 2 siendo la razón de combinación entre los componentes la misma y la del ejemplo 2 pero excepto porque aumentó la cantidad total tres veces en peso.

Además, en los ejemplos 10 a 12, se llevaron a cabo las mismas etapas de tratamiento que en el ejemplo 9 para obtener los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado de los ejemplos 10 a 12. Es decir, los ejemplos 10 a 12 corresponden a ejemplos en los que se repite el ejemplo 9. Sin embargo, al aumentar la cantidad total en un 20% en peso, realmente, el modo en el que se quema varió parcialmente en el horno de quemado aunque la temperatura de quemado y el tiempo de quemado fueron los mismos. Es decir, por motivos operativos, la temperatura de quemado varió en el intervalo de $\pm 10^\circ\text{C}$.

(Ejemplos 13 to 14)

En cada uno del ejemplo 13 al ejemplo 14, se llevó a cabo cada etapa de tratamiento como en el ejemplo 4 excepto porque la temperatura de quemado y el tiempo de quemado en la etapa final se cambiaron a 400°C y 10 horas.

Para los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado de los ejemplos 4 a 8, ejemplos 9 a 12 y ejemplos 13 y 14, se midió la cantidad de azul de metileno adsorbida mediante el siguiente procedimiento.

Medición de la cantidad de azul de metileno adsorbida

Se prepararon disoluciones en metanol de azul de metileno a concentraciones de 10 mg/l, 5,0 mg/l, 2,5 mg/l y 1,25 mg/l en matraces aforados. Como azul de metileno, se usó azul de metileno que era un reactivo de calidad especial fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC. Usando un espectrofotómetro de ultravioleta-visible (número de producto UV-1600) fabricado por SHIMADZU CORPORATION, se midió la absorbancia de los cuatro tipos anteriores de disoluciones de azul de metileno proporcionadas, y se preparó una curva de calibración.

A continuación, se colocaron 0,005 g del azul de metileno en un matraz aforado de 50 ml, y se añadió metanol como disolvente de medición para preparar una disolución de azul de metileno de 100 mg/l. Se diluyó esta disolución de azul de metileno 10 veces usando el disolvente de medición para obtener una disolución de azul de metileno de 10 mg/l.

Se añadieron una barra de agitación, una muestra de carbono que iba a medirse (de 0,05 a 0,005 g, cambiado según el valor de BET de la muestra) y 50 ml de la disolución de azul de metileno de 10 mg/l anterior a un matraz en forma de berenjena de 100 ml, y entonces, se sometió la mezcla a tratamiento con ultrasonidos durante 15 minutos usando una máquina de limpieza por ultrasonidos. Tras dispersarse la muestra de carbono de esta manera, se agitó la dispersión en un baño de enfriamiento a una temperatura de 25°C durante 60 minutos.

Tras alcanzarse el equilibrio de adsorción, se separaron la muestra de carbono y el líquido sobrenadante mediante centrifugación. Se midieron la absorbancia de la disolución de azul de metileno de 10 mg/l que era el blanco y la absorbancia del líquido sobrenadante anterior usando el espectrofotómetro de ultravioleta-visible anterior.

Se calculó la diferencia entre la absorbancia de la disolución de azul de metileno de blanco anterior y la absorbancia del líquido sobrenadante anterior, es decir, la cantidad de disminución de la absorbancia. A partir de esta cantidad de disminución de la absorbancia y la pendiente de la curva de calibración descrita anteriormente, se obtuvo la cantidad de disminución de la concentración de la disolución de azul de metileno. A partir de esta cantidad de disminución de la concentración de la disolución de azul de metileno, se obtuvo la cantidad de azul de metileno adsorbida sobre la superficie de carbono mediante la siguiente fórmula.

La cantidad adsorbida (mol/g) = {la cantidad de disminución de la concentración de la disolución de azul de metileno (g/l) x el volumen del disolvente de medición (l)} / {el peso molecular del azul de metileno (g/mol) x la masa de la muestra de carbono cargada (g)}

Además, se obtuvieron las áreas de superficie específica BET de los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado obtenidos en los ejemplos 4 a 14 anteriores.

Además, se obtuvieron las razones de injerto de la resinas en los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado obtenidos en los ejemplos 4 a 14 mediante el siguiente método.

Medición de la razón de injerto de resina (%) sobre grafito exfoliado

Se disolvieron de 1 a 10 g de una muestra que contenía un material de carbono tratado por reacción de calentamiento a alta presión en un peso de 50 veces de un buen disolvente. Se sometió la disolución a tratamiento de dispersión a 45 kHz y una salida de 100 W a temperatura normal durante 30 minutos usando un aparato de ultrasonidos.

Se filtró la disolución obtenida usando un filtro PTFE-T300A090C fabricado por Advantec que tenía un diámetro de poro de 3 µm al tiempo que se realizaba succión usando un aspirador. Además, se añadió la misma cantidad de un disolvente que la cantidad de la disolución, se filtró de nuevo la mezcla y se lavó y filtró el polímero que no reaccionó con el grafito.

Se secó la muestra sobre el papel de filtro en un horno para eliminar el disolvente contenido. Se obtuvo la cantidad de la resina que permanece a partir de los resultados de medición de TG/DTA usando la muestra, y se tomó como la razón de injerto.

En la siguiente tabla 2 se muestran la cantidad de azul de metileno adsorbida obtenida tal como se describió anteriormente, el área de superficie específica BET y la razón de injerto de resina obtenida a partir del área de superficie específica BET.

[Tabla 2]

	Área de superficie específica BET (m ² /g)	Razón de injerto (%)	Cantidad adsorbida (µmol/g)
Ej. 4	75	13	44,1
Ej. 5	87	13	43,9
Ej. 6	101	11	53,0
Ej. 7	111	17	46,1
Ej. 8	130	23	71,1
Ej. 9	103	62	55,9

Ej. 10	107	62	47,2
Ej. 11	115	64	45,1
Ej. 12	109	58	71,1
Ej. 13	49	2	15,4
Ej. 14	64	7	18,1
Ej. de referencia 4	25,4	0	6,2
Ej. de referencia 5	113	0	14,7
Ej. de referencia 6	800	0	103,4
Ej. de referencia 7	1270	0	170,9

Además, la relación entre el área de superficie específica BET anterior y la cantidad de azul de metileno adsorbida se muestra en la figura 16.

En la figura 16 y figura 17, además de los ejemplos 4 a 14 anteriores, se muestra conjuntamente la relación entre el área de superficie específica BET y la cantidad de azul de metileno adsorbida medidas tal como se describió anteriormente para materiales carbonáceos conocidos. En la figura 16 y figura 17, el punto P1 (ejemplo de referencia 4) muestra el resultado de grafito esférico (fabricado por The Association of Powder Process Industry and Engineering, JAPÓN, número de producto: RPSA-2). El punto P2 (ejemplo de referencia 5) muestra el resultado de grafito esférico (fabricado por The Association of Powder Process Industry and Engineering, JAPÓN, número de producto: RPSA-3). El punto P3 (ejemplo de referencia 6) muestra el resultado de grafito esférico (Lion Corporation, número de producto: EC-300J, diámetro de partícula promedio 40 nm). El punto P4 (ejemplo de referencia 7) muestra el resultado de grafito esférico (Lion Corporation, número de producto: EC-600JD, diámetro de partícula promedio 34 nm). En la figura 16, sólo se representan gráficamente los cuatro puntos anteriores (ejemplos de referencia 4 a 7) como materiales de grafito conocidos, pero se ha confirmado que también en otros materiales carbonáceos conocidos, los resultados se representan gráficamente próximos a $y = 0,13x$ en donde $r^2 = 0,99$ mostrados en la figura 16 y figura 17.

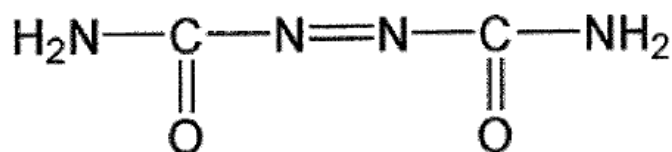
Por otro lado, se encuentra que en los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado de los ejemplos 4 a 14, la cantidad de azul de metileno adsorbida es considerablemente mayor que $y = 0,13x$ tal como se muestra en la figura 16 y figura 17. Es decir, $y > 0,13x$ e y/x es 0,15 o más. Cuando se obtuvo la relación entre y y x en los ejemplos 4 a 14 mostrados en la figura 16 y figura 17, se obtuvo el resultado $y = 0,47x$ en donde $r^2 = 0,86$.

Es decir, se encuentra que en los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado de los ejemplos 4 a 14 anteriores, la cantidad de azul de metileno adsorbida que se mide en húmedo es mucho mayor que el área de superficie específica BET que se mide en seco. Por tanto, se encuentra que cuando cada uno de los materiales compuestos de resina y grafito exfoliado de los ejemplos 4 a 14 anteriores se añade a una resina en un estado de una dispersión en la que el material compuesto de resina y grafito exfoliado se dispersa en metanol, la dispersabilidad en la resina puede aumentarse mucho más.

REIVINDICACIONES

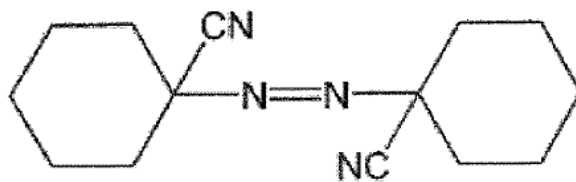
1. Material compuesto de resina y grafito exfoliado en el que grafito exfoliado y una resina forman un material compuesto, en el que
 cuando la cantidad de azul de metileno adsorbida por g del material compuesto de resina y grafito exfoliado ($\mu\text{mol/g}$) es y, la cantidad de azul de metileno adsorbida tal como se mide basándose en la diferencia entre la absorbancia de una disolución en metanol de azul de metileno a una concentración de 10 mg/l y la absorbancia de un líquido sobrenadante obtenido introduciendo el material compuesto de resina y grafito exfoliado en la disolución en metanol de azul de metileno y realizando centrifugación, y el área de superficie específica BET (m^2/g) del material compuesto de resina y grafito exfoliado es x, la razón y/x es de 0,15 o más, y el área de superficie específica BET es de $25 \text{ m}^2/\text{g}$ o más.
2. Material compuesto de resina y grafito exfoliado en el que grafito exfoliado y una resina forman un material compuesto, en el que
 la temperatura de inicio de pirólisis y la temperatura de final de pirólisis de la resina en el material compuesto de grafito exfoliado son mayores que la temperatura de inicio de pirólisis y la temperatura de final de pirólisis de la resina antes de la formación del material compuesto, respectivamente.
3. Material compuesto de resina y grafito exfoliado según la reivindicación 1 ó 2, en el que el contenido de la resina es del 1% en masa al 70% en masa.
4. Material compuesto de resina y grafito exfoliado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la resina es un polímero de un monómero polimerizable por radicales.
5. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas de:
 proporcionar una composición que comprende grafito o grafito exfoliado primario y un polímero, estando el polímero injertado o adsorbido al grafito o grafito exfoliado primario; y
 someter a pirólisis el polímero contenido en la composición sin sellar para exfoliar el grafito o grafito exfoliado primario al tiempo que permanece parte del polímero.
6. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la reivindicación 5, en el que en la etapa de proporcionar la composición, el polímero se injerta o se adsorbe sobre el grafito o grafito exfoliado primario, y por tanto, el polímero se fija al grafito o grafito exfoliado primario.
7. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la reivindicación 6, en el que la etapa de proporcionar la composición comprende
 una etapa de proporcionar una mezcla que comprende el grafito o grafito exfoliado primario y un monómero polimerizable por radicales, y
 una etapa de polimerizar el monómero polimerizable por radicales contenido en la mezcla para formar el polímero en el que el monómero polimerizable por radicales se polimeriza en la mezcla y se injerta el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario.
8. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la reivindicación 7, en el que en la etapa de proporcionar la mezcla, la mezcla comprende además un agente espumante pirolizable.
9. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la reivindicación 8, en el que el agente espumante pirolizable es al menos un agente espumante térmico seleccionado del grupo que consiste en compuestos que tienen estructuras representadas por la siguiente fórmula (1) a fórmula (4)

[Fórmula 1]



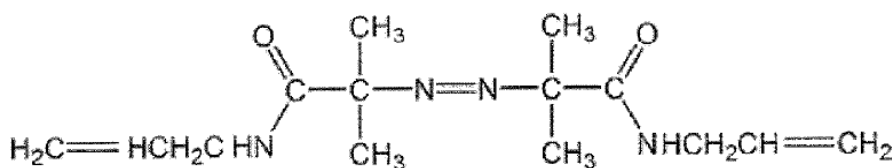
Fórmula (1)

[Fórmula 2]



Fórmula (2)

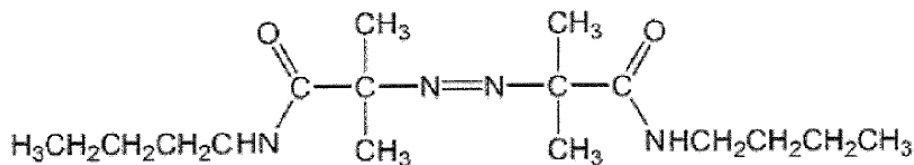
[Fórmula 3]



Fórmula (3)

5

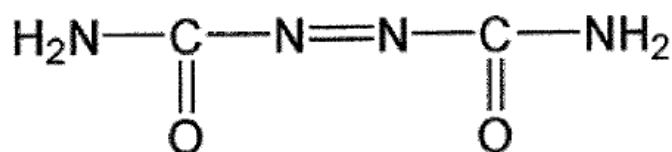
[Fórmula 4]



Fórmula (4).

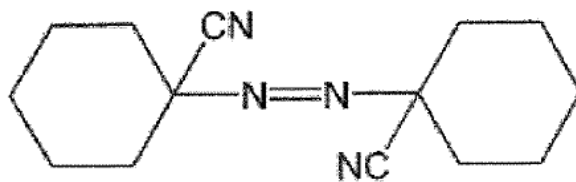
10. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la reivindicación 8 ó 9, en el que en la etapa de someter a pirólisis el polímero para exfoliar el grafito o grafito exfoliado primario, el agente espumante pirolizable contenido en la mezcla se piroliza.
- 10 11. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la reivindicación 8 ó 9, en el que en la etapa de formar el polímero e injertar el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario, el agente espumante pirolizable contenido en la mezcla se piroliza.
12. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la etapa de formar el polímero e injertar el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario se realiza calentando la mezcla para polimerizar el monómero polimerizable por radicales contenido en la mezcla.
- 15 13. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la reivindicación 8, en el que en la etapa de proporcionar la composición, el polímero se calienta hasta una temperatura en un intervalo de temperatura de 50°C o superior y 400°C o inferior en presencia del grafito o grafito exfoliado primario para injertar el polímero sobre el grafito o grafito exfoliado primario.
- 20 14. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la reivindicación 6 ó 10, en el que en la etapa de proporcionar la composición, la composición comprende además un agente espumante pirolizable.
- 25 15. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la reivindicación 14, en el que el agente espumante pirolizable es al menos un agente espumante térmico seleccionado del grupo que consiste en compuestos que tienen estructuras representadas por las siguiente fórmula (1) a fórmula (4).

[Fórmula 5]



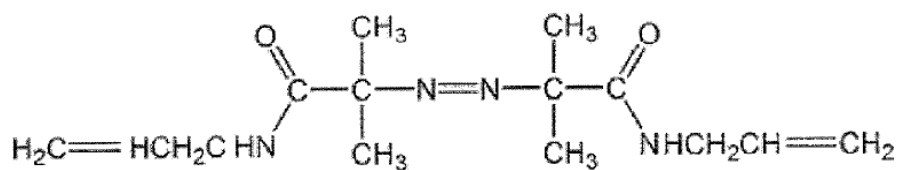
Fórmula (1)

[Fórmula 6]



Fórmula (2)

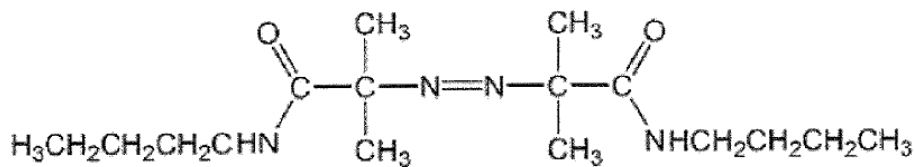
[Fórmula 7]



Fórmula (3)

5

[Fórmula 8]

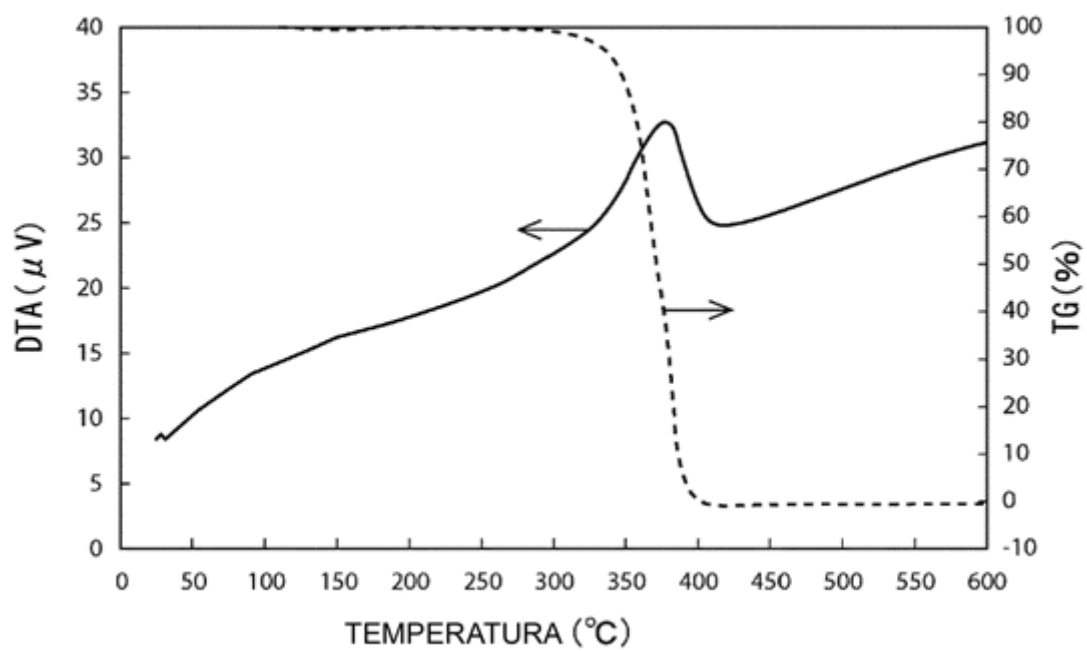


Fórmula (4).

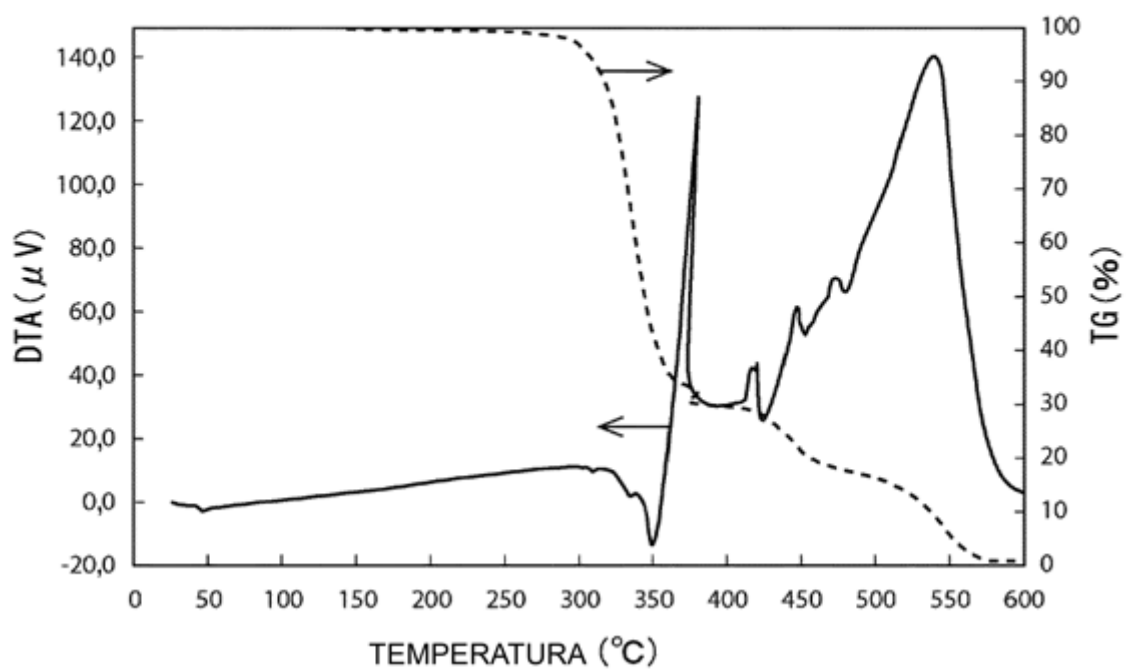
16. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la reivindicación 14 ó 15, en el que en la etapa de someter a pirólisis el polímero para exfoliar el grafito o grafito exfoliado primario, el agente espumante pirolizable contenido en la composición se piroliza.
- 10 17. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15, en el que el monómero polimerizable por radicales es un monómero a base de vinilo.
18. Método para producir el material compuesto de resina y grafito exfoliado según la reivindicación 17, en el que el monómero a base de vinilo es estireno o metacrilato de glicidilo.

15

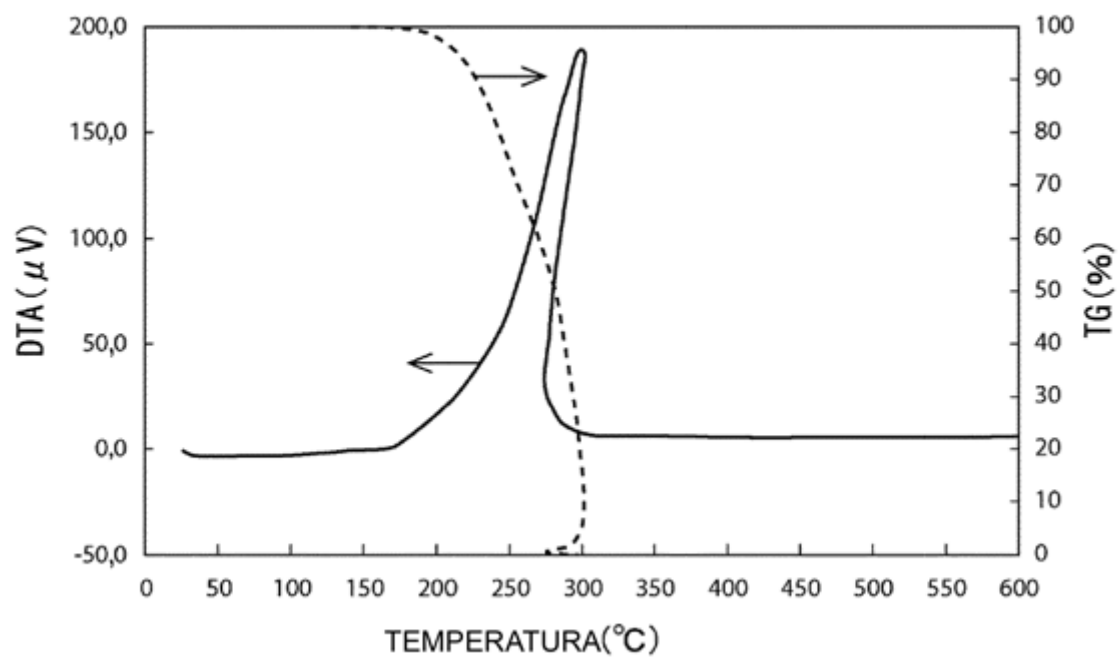
[FIG. 1]



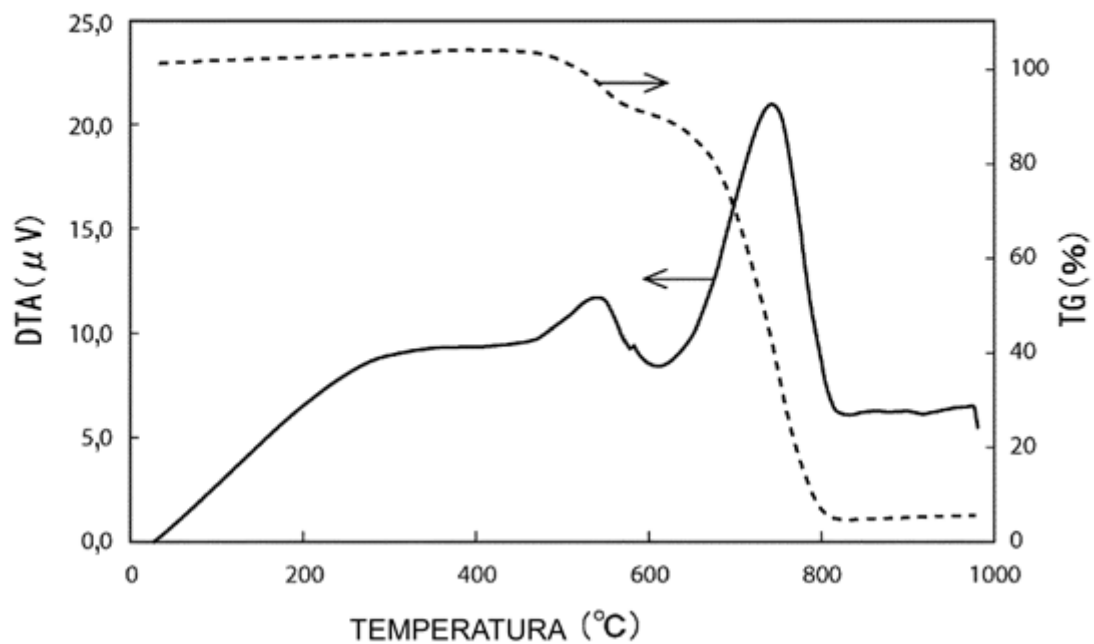
[FIG. 2]



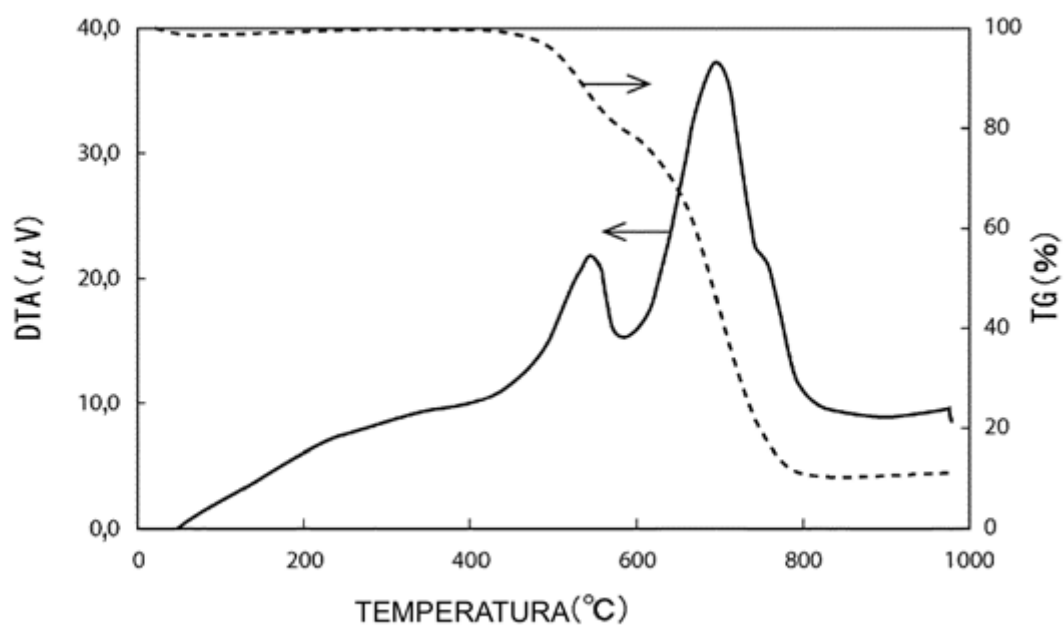
[FIG. 3]



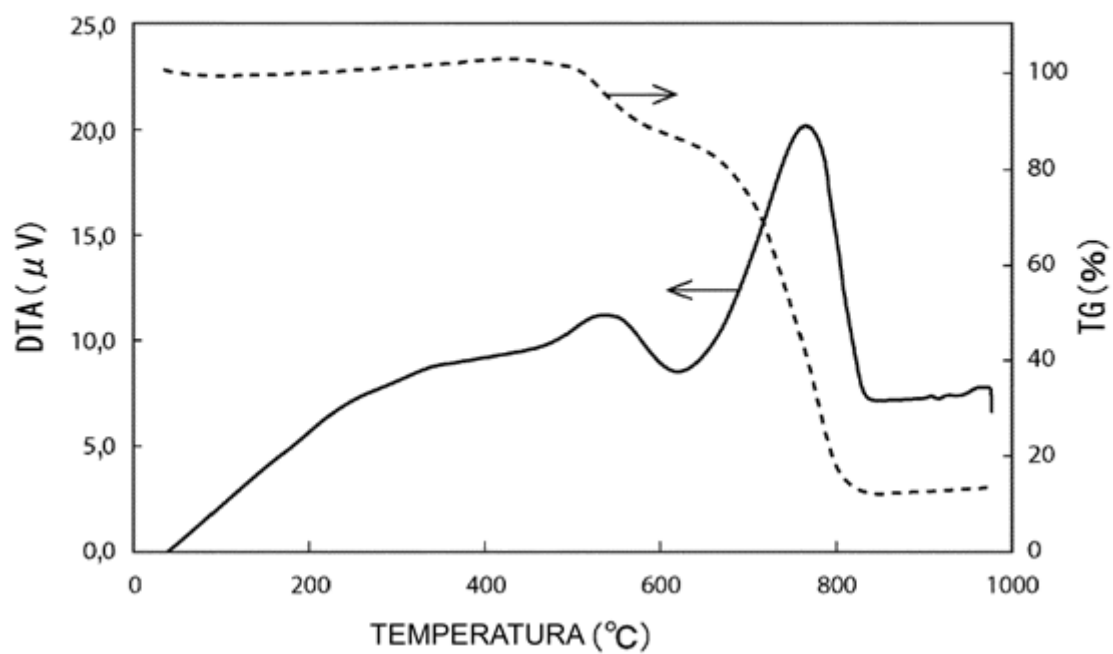
[FIG. 4]



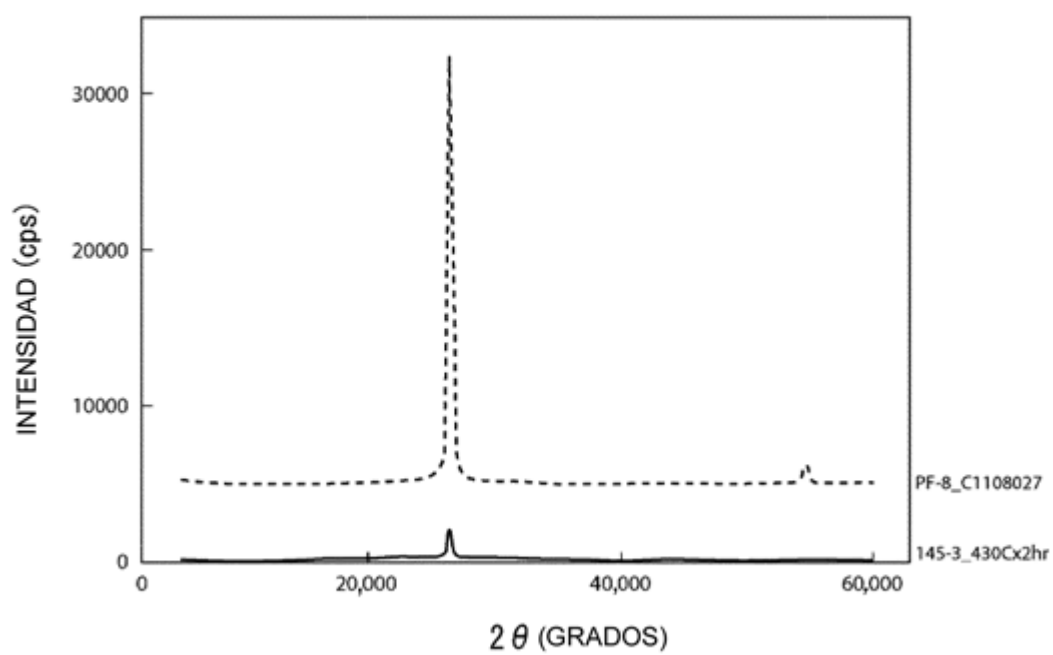
[FIG. 5]



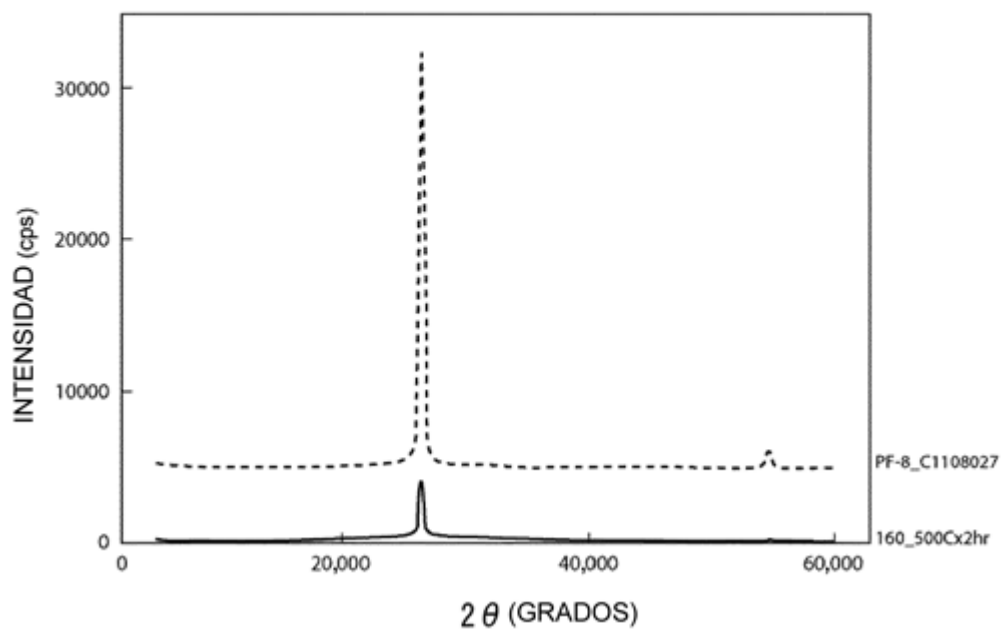
[FIG. 6]



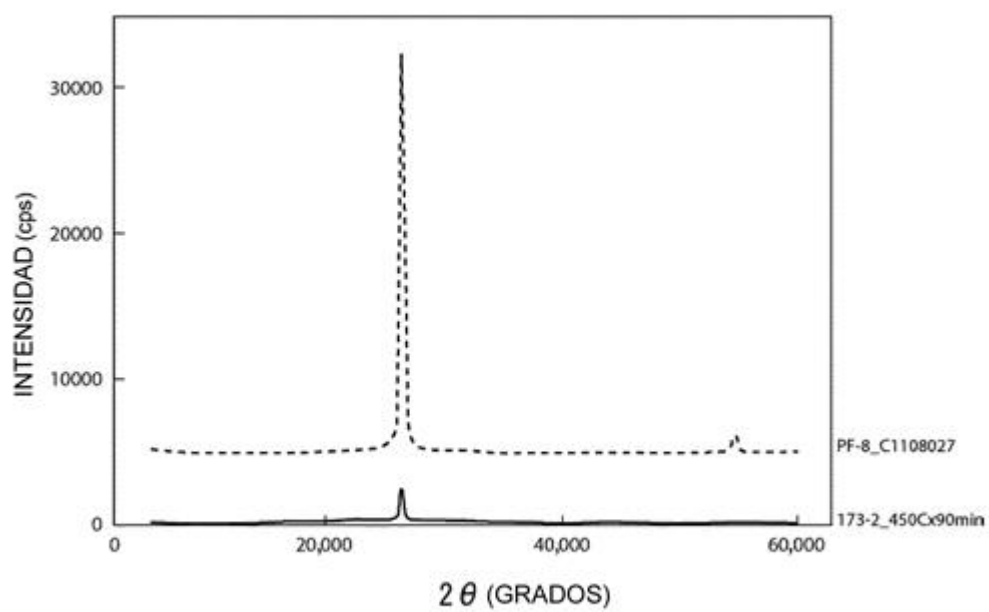
[FIG. 7]



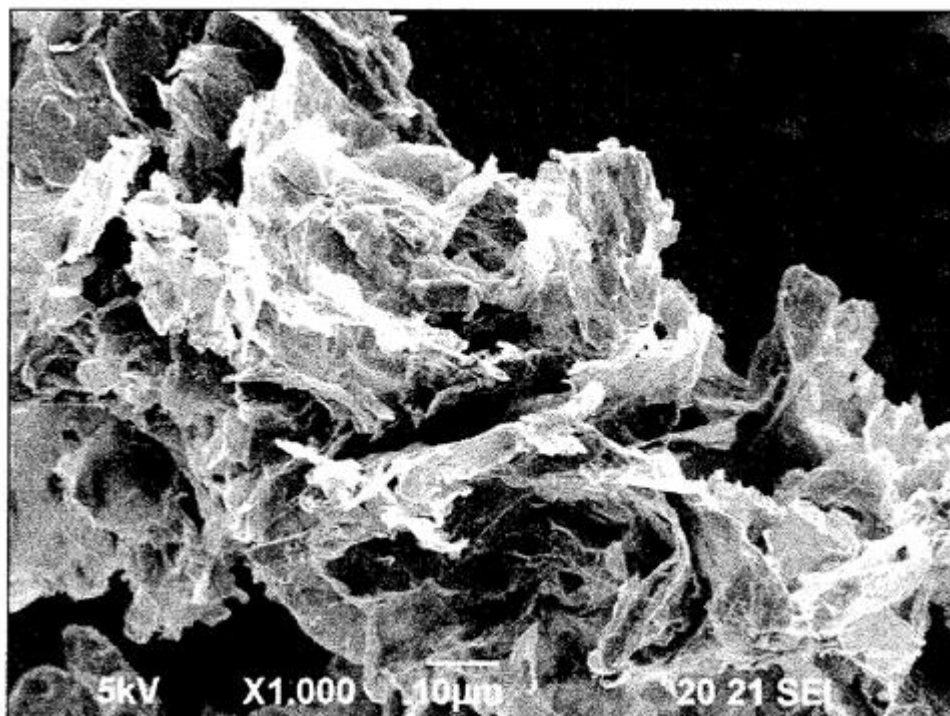
[FIG. 8]



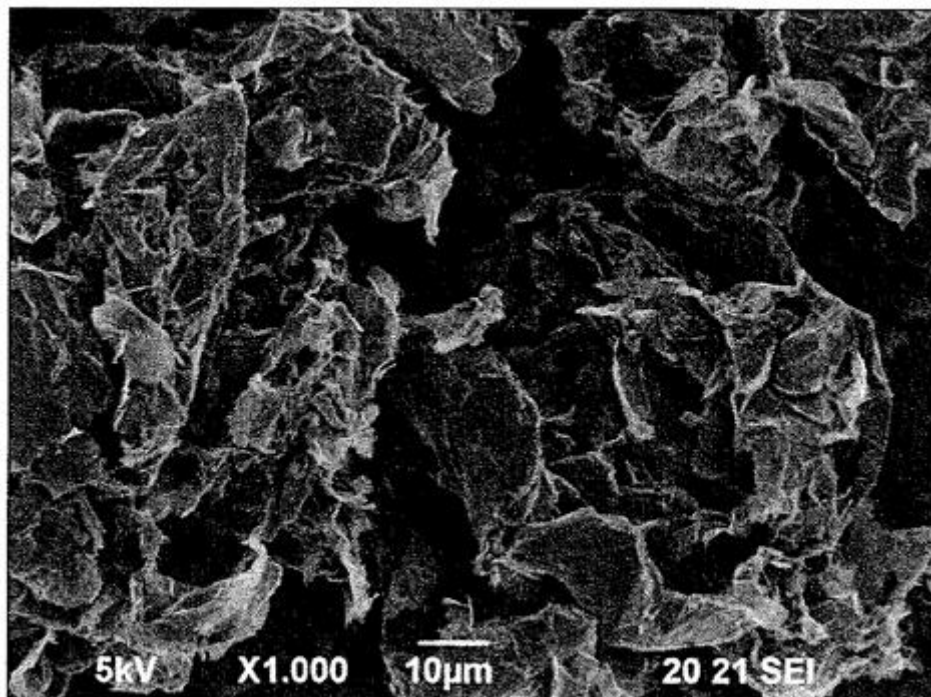
[FIG. 9]



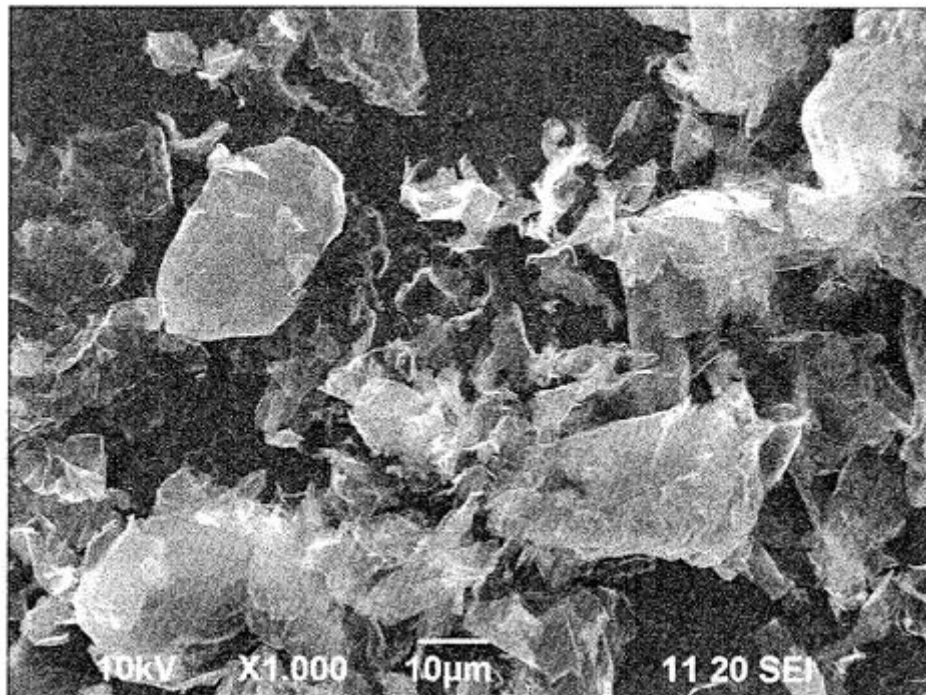
[FIG. 10]



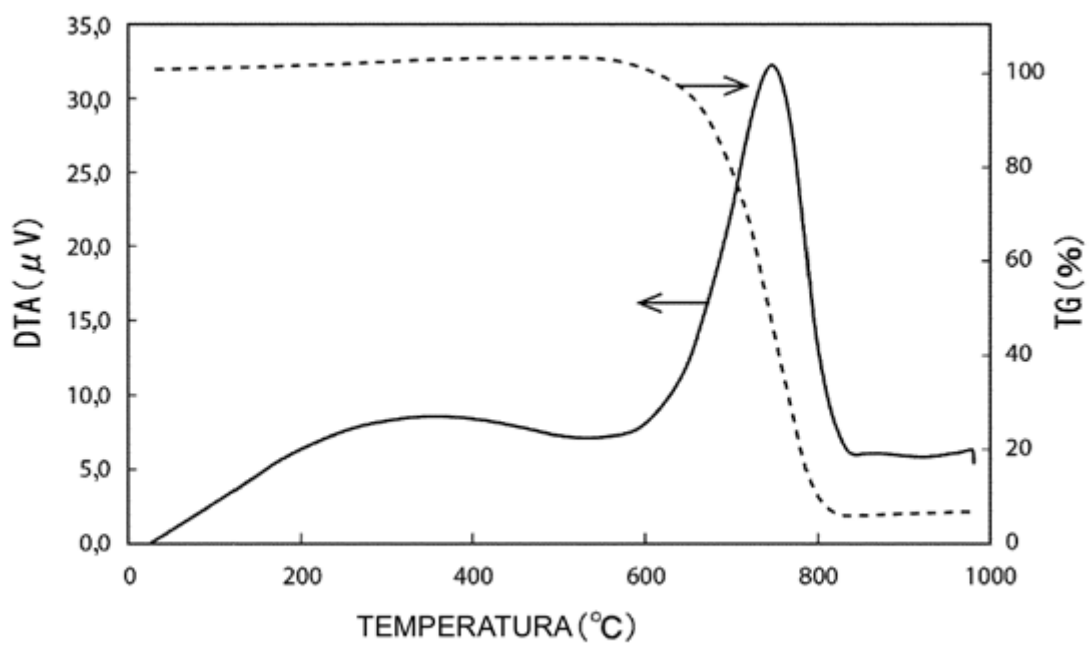
[FIG. 11]



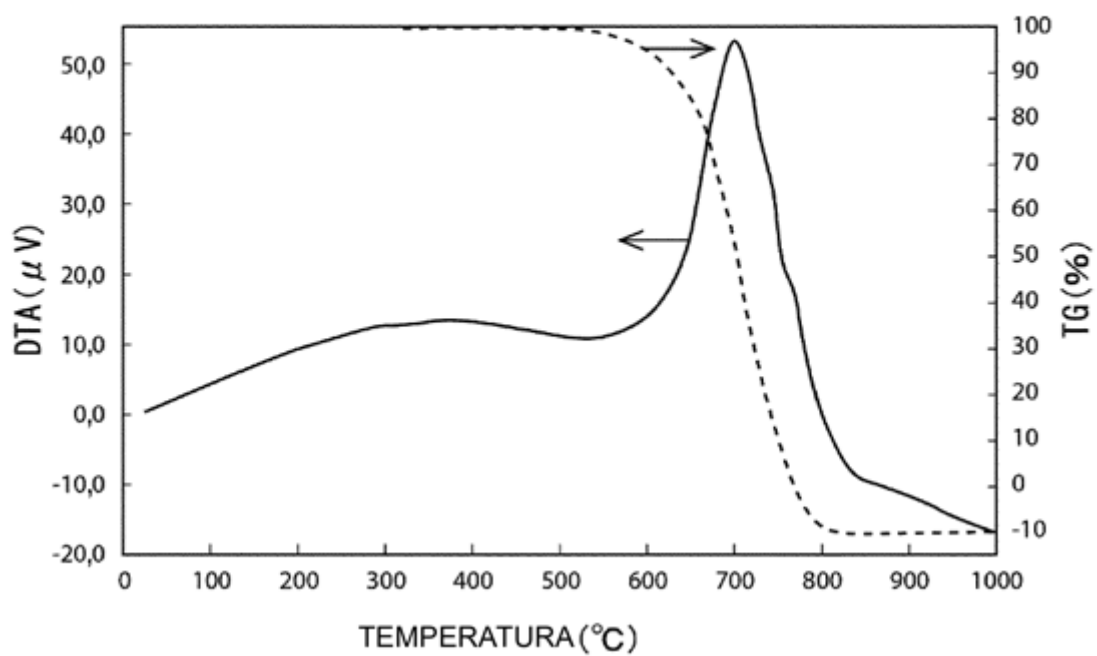
[FIG. 12]



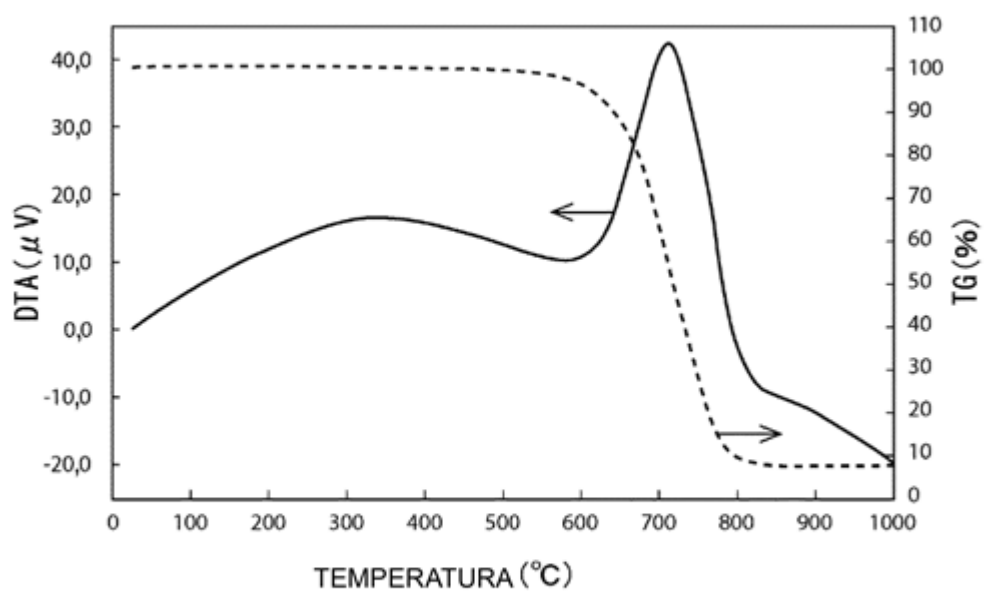
[FIG. 13]



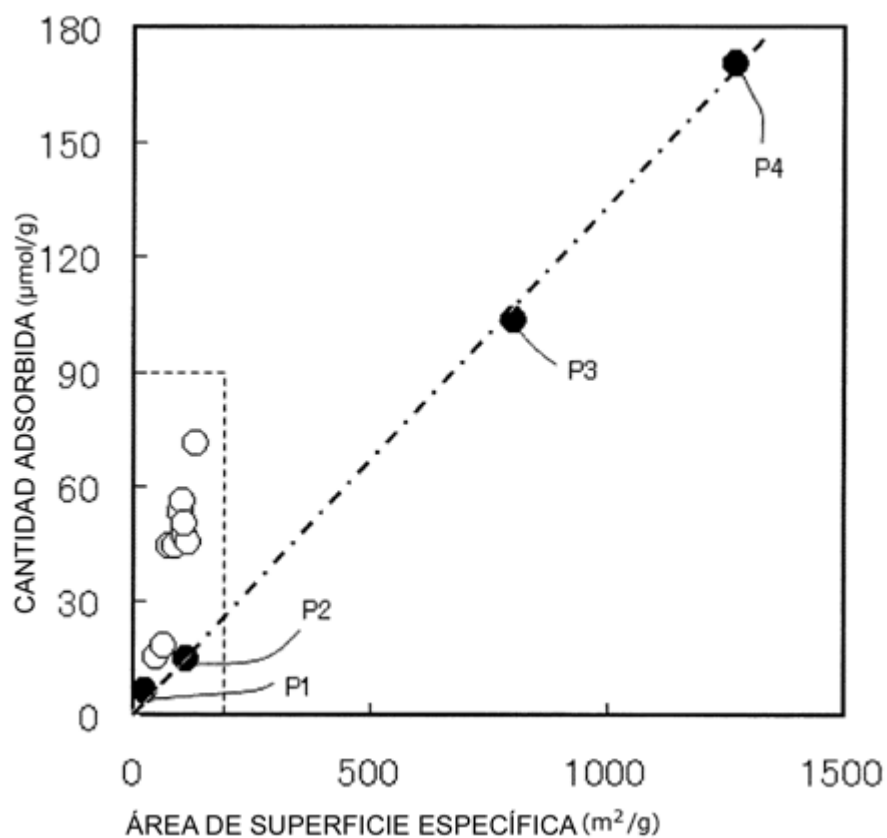
[FIG. 14]



[FIG. 15]



[FIG. 16]



[FIG. 17]

