

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 097**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

C01B 32/192 (2007.01)

C01B 32/23 (2007.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2010** **PCT/IB2010/002762**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2011** **WO11055198**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2010** **E 10787885 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019** **EP 2496521**

54 Título: **Proceso para la preparación de plaquetas de grafeno nanométricas con alta dispersabilidad en matrices poliméricas de baja polaridad**

30 Prioridad:

03.11.2009 IT MI20091920

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

27.02.2020

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**FELISARI, RICCARDO;
VALENTINO, OLGA y
CASALINI, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 745 097 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

Proceso para la preparación de plaquetas de grafeno nanométricas con alta dispersabilidad en matrices poliméricas de baja polaridad

5 Campo de aplicación

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de plaquetas de grafeno nanométricas con una alta dispersabilidad en matrices poliméricas con baja polaridad y composiciones poliméricas relativas.

Más específicamente, las plaquetas nanométricas obtenidas con los métodos descritos a continuación generalmente se pueden producir más fácilmente a gran escala y con un menor impacto ambiental con respecto a las plaquetas nanométricas obtenidas por otros métodos ya conocidos. Las plaquetas nanométricas obtenidas con el proceso

15 objeto de la presente invención sorprendentemente tienen una conductividad electrónica mejorada y una mayor capacidad de absorción y emisión de radiación dentro del rango infrarrojo medio-largo, en comparación con las plaquetas nanométricas obtenidas con los métodos conocidos en la materia.

20 Dichas plaquetas nanométricas son sorprendentemente fáciles de dispersar en matrices poliméricas no polares o solo ligeramente polares con respecto a las cargas nanométricas tradicionales.

Las plaquetas de grafeno nanométricas preparadas de acuerdo con la presente invención están en forma de una o más láminas de grafeno, opcionalmente funcionalizadas o modificadas químicamente, en donde cada lámina

25 consiste predominantemente en una red hexagonal en 2D de átomos de carbono. Dichas plaquetas de grafeno nanométricas tienen un espesor (es decir, la dimensión en una dirección ortogonal a la lámina de grafeno, o más generalmente, en el término cartesiano, la dimensión más pequeña) no mayor que 300 nm, una longitud, anchura o diámetro promedio no mayor de 50 micrómetros y un área superficial que varía de 40 a 2000 m²/g.

30 La presente descripción también describe las composiciones poliméricas termoplásticas obtenidas del uso de dichas plaquetas nanométricas, con un contenido de plaquetas nanométricas, calculado con respecto al peso del polímero, por ejemplo, no superior al 30 %.

Los productos finales obtenidos de dichas composiciones de nanocompuestos habitualmente tienen una resistencia mecánica y una conductividad eléctrica y un aislamiento térmico mejorados, con respecto a formulaciones análogas que usan polímeros sin aditivos, o incluso con cargas tradicionales a la misma concentración. Dichos productos

35 finales son particularmente útiles en el campo de artículos de plástico que tienen altas prestaciones térmicas, eléctricas y mecánicas.

40 Por lo tanto, la presente descripción también describe gránulos/perlas basados en polímeros termoplásticos expandibles, por ejemplo, polímeros de estireno expandible, cargas con dichas plaquetas de grafeno nanométricas, a una concentración, calculada con respecto al peso del polímero, por ejemplo, no superior al 30 %. Los productos finales expandidos obtenidos de dichas perlas/gránulos habitualmente tienen una mayor resistencia mecánica, un aislamiento térmico mejorado y capacidad antiestática, con respecto a formulaciones análogas pero que usan cargas

45 tradicionales tales como grafito y carbono (negro de humo). Estos productos finales son particularmente útiles en el campo del aislamiento térmico para la industria de la construcción.

Descripción de la técnica conocida

50 El reciente desarrollo a escala industrial y la creciente demanda comercial de composiciones de nanocompuestos poliméricos está orientando el interés científico hacia la síntesis de nuevos nanomateriales, que son de alto rendimiento y fácilmente dispersables en matrices poliméricas. En particular, dichos nanomateriales tienen dimensiones comparables con las de las cadenas de polímeros y altas relaciones de aspecto ($L/D > 100$).

55 Los nanotubos de carbono (NTC), por ejemplo, son nano-materiales grafénicos, que gracias a su alta relación de aspecto (L/D) y excepcionales propiedades eléctricas, mecánicas y de otro tipo, se aplican ampliamente en el campo de los nanocompuestos poliméricos (Patentes de US 2009/030090, US 2009/200517, WO 2006/114495, CA 2647727).

60 La solicitud de patente CA 2647727 se refiere a composiciones poliméricas de nanocompuestos, con propiedades mecánicas mejoradas, basadas en nanotubos de carbono (combinación de NTPM y NTPD) y una matriz epoxi.

La solicitud de patente internacional WO 2006/114495 describe espumas poliméricas (termoplásticas y termoendurecibles) con dimensiones de celda $<150 \mu\text{m}$, que contienen nanotubos en una concentración inferior al

65 60 % en peso. Estas espumas se utilizan en el campo de envasado de alimentos, aislamiento térmico, membranas, etc.

Los NTC generalmente se dividen en dos grupos principales: nanotubos de pared simple (NTPS) y nanotubos de pared múltiple (NTPM). Un NTPS ideal puede describirse como una lámina de grafeno enrollada que forma una estructura tubular cerrada en los extremos por dos semi-fulerenos. Los NTPS suelen tener diámetros de 1-10 nm y longitudes del orden de micrómetros, lo que da como resultado una relación de aspecto >1000 . Dependiendo de la dirección de rodadura de la lámina de grafeno, es posible distinguir estructuras quirales (helicoidales) y no quirales.

Los estudios sobre las propiedades eléctricas de los NTPS han demostrado que estos pueden tener un comportamiento tanto metálico como semiconductor de acuerdo con el diámetro y la quiralidad.

Los NTPM, descritos como tubos concéntricos de grafeno conectados por fuerzas débiles de Van der Waals, generalmente tienen propiedades electrónicas similares a los NTPS.

Actualmente, los nanotubos de carbono siguen siendo extremadamente costosos y a menudo requieren manipulaciones químicas y/o mecánicas complejas para garantizar adherencias interfaciales adecuadas y un buen grado de dispersión en la matriz polimérica.

Recientemente, se ha descubierto que el grafeno (retícula bidimensional hexagonal de átomos de carbono) y las plaquetas de grafeno nanométricas (derivadas de la superposición de una o más láminas de grafeno) son una alternativa efectiva y más económica a los nanotubos de carbono.

En los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios con el objetivo de optimizar los procesos de síntesis de estos materiales. En un primer procedimiento de producción, dichas plaquetas de grafeno nanométricas se obtienen usando óxido de grafito (GO) como precursor. Existen tres métodos para la oxidación del grafito, que son los más utilizados (Brodie B.C., Philos. Trans. R. Soc. London, 149, 249 (1859); Staudenmaier L., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 31, 1481 (1898); Hummers W. et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 1339 (1958)), de acuerdo con los cuales la oxidación tiene lugar en un entorno ácido (por ejemplo, ácido sulfúrico y ácido nítrico) en presencia de sales de potasio. El óxido de grafito producido se somete a operaciones de lavado consecutivas en solución acuosa y filtraciones, para finalmente secarse al vacío.

El óxido de grafito obtenido de acuerdo con uno de los métodos mencionados anteriormente es un material que consiste en capas de grafito intercaladas con:

- grupos de oxígeno unidos covalentemente (es decir, grupos epoxi, hidroxilo y, en menor medida, grupos carbonilo y carboxílico);
- agua, unida no covalentemente (Stankovich et al., Carbon, 45, 1558-1565 (2007)).

El óxido de grafito puede caracterizarse mediante difracción de rayos X (DRX). El espectro XRD típico del GO generalmente indica una distancia interplanar de aproximadamente 0,71 nm (documento WO 2008/045778) consecuentemente mayor que la distancia de 0,34 nm típica del grafito prístino.

Los grupos funcionales del GO hacen que este material sea altamente hidrófilo y, por lo tanto, fácilmente exfoliable en solución acuosa. En particular, en la solicitud de patente WO 2008/048295, se utilizan ondas sónicas, que tienen una frecuencia de aproximadamente 20 kHz, por ejemplo, para exfoliar óxido de grafito en agua, obteniendo finalmente suspensiones coloidales estables.

El óxido de grafito generalmente es un material que es eléctricamente aislante y ópticamente no muy grueso en el infrarrojo medio, además, su naturaleza hidrófila, lo hace incompatible con los polímeros orgánicos más comunes, y en particular los polímeros ligeramente polares o no polares.

Para evitar estos inconvenientes, la bibliografía ha propuesto varios métodos, tanto físicos como químicos, que, a partir del óxido de grafito como precursor, dan plaquetas de grafeno nanométricas para un uso potencial en nanocompuestos poliméricos (documento WO 2008/045778; Stankovich et al., Carbon, 45, 1558-1565 (2007); Tung et al., Nature Nanotech. 4, 25-29 (2008); WO 2008/048295; Si y Samulski, Nano Letters, 8, 1679-1682 (2008); WO 2009/018204; WO 2009/049375).

El calentamiento rápido del GO, por ejemplo, puede dar lugar a la volatilización de los agentes intercalantes con la consiguiente expansión y exfoliación térmica de las láminas de grafeno. La solicitud de patente WO 2008/045778 indica que el calentamiento rápido (> 2000 °C/min) del GO (o también de una suspensión de GO-agua), en una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno, argón o una mezcla de los dos), da lugar a una expansión/deslaminación del óxido de grafito. De este modo, se obtienen plaquetas de grafeno nanométricas, grafeno funcionalizado más específicamente (GFS abreviado en el presente documento), habitualmente con pocos grupos epoxi, hidroxilo y carboxilo, y caracterizado por una conductividad eléctrica y dispersabilidad mejoradas en los polímeros termoplásticos y elastoméricos más comunes. Los materiales de GFS con áreas de superficie de ~ 1500 m²/g y con un espectro XRD en el que están ausentes tanto el pico cristalino típico del grafito prístino como el típico del óxido de grafito, corresponden a gradientes térmicos del orden de 2000 °C/min.

Las plaquetas de grafeno nanométricas también se pueden producir mediante la reducción química del GO, dispersado en solución acuosa, con el uso de hidrato de hidrazina ($\text{H}_2\text{NNH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) u otros agentes reductores (StanKovich et al., Carbon, 45, 1558-1565 (2007)). Sin embargo, a medida que avanza la reducción, pueden surgir fenómenos de coalescencia, vinculados a la insolubilidad en el medio acuoso del óxido reducido, con los consecuentes fenómenos de reagrupación que dan lugar a la formación de macropartículas de grafito.

Tung et al. (Nature Nanotech. 4, 25-29 (2008)) han reducido el GO a hidrazina pura, obteniendo hidrazina grafeno (HG), eléctricamente conductor, que puede secarse y resuspenderse en disolventes orgánicos como dimetilsulfóxido (DMSO) o N,N- dimetilformamida

En la solicitud de patente WO 2008/048295, la reducción del GO se lleva a cabo en presencia de un material polimérico (por ejemplo, poli (4-estirenosulfonato de sodio) o PSSS), utilizado a una alta concentración (relación en peso 10:1 = PSS:GO). Esto permite obtener plaquetas de grafeno nanométricas injertadas con grupos poliméricos (por ejemplo, PSS) gracias a las cuales se evitan los fenómenos de coalescencia durante la reducción.

Los métodos alternativos de síntesis para la producción de plaquetas de grafeno nanométricas prevén la exfoliación de grafito o sus derivados (Patentes US 2009/0026086; US 2008/0206124; US 2008/0258359; US 2009/0022649; Hernández et al., Nat. Nanotechnol. 3, N. 9, páginas 563-568, 2008; Hernández et al., J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (10), páginas 3611-3620; US 2009/0155578; Li et al., Science 319, 1229-1232 (2008); Li et al., Nature Nanotech. 3, 538-542 (2008)) con el uso de métodos químicos y/o físicos. Hernández et al., ("Producción de grafeno de alto rendimiento por exfoliación de grafito en fase líquida", Nat. Nanotechnol. 3, N. 9, páginas 563-568, 2008) describen un método para obtener suspensiones coloidales de láminas individuales de grafeno de alta calidad por sonicación y la exfoliación consecuente del grafito en disolventes orgánicos como N-metil pirrolidona (NMP), N,N-dimetil acetamida, γ -butirolactona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMEU).

Según lo indicado por Hernández et al., sin embargo, el rendimiento de estos procesos generalmente es limitado. Los autores indican rendimientos del 1-12 %. Shen Jet et al., Chem. Mat., 21, (2009), 3514-3520, describe un método para la preparación de nanoplaquetas de óxido de grafeno reducido en el que el grafito se hace reaccionar primero con peróxido de benzoilo para obtener un óxido de grafito, a continuación se dispersa el óxido de grafito y finalmente se reduce al tratarlo con NaBH_4 .

Descripción de la invención

La presente invención también se refiere al proceso para la preparación de dichas plaquetas de grafeno nanométricas. La presente invención se describe mejor en las reivindicaciones adjuntas.

Las plaquetas de grafeno nanométricas se sintetizan a partir de un precursor de grafeno funcionalizado y están en forma de una o más láminas de grafeno, opcionalmente funcionalizadas o modificadas químicamente, en donde cada lámina consiste predominantemente en una red reticular hexagonal 2D de átomos de carbono.

En particular, las plaquetas de grafeno nanométricas tienen un espesor (ortogonal a la lámina de grafeno) no superior a 300 nm. El espesor es preferiblemente inferior a 100 nm, incluso más preferiblemente, el espesor varía de 0,3 a 50 nm. Dichas plaquetas nanométricas también tienen una dimensión media (longitud, anchura o diámetro) no mayor de 50 micrómetros, preferiblemente no mayor de 10 micrómetros, incluso más preferiblemente no mayor de 2000 nm. Las plaquetas de grafeno nanométricas tienen una superficie $>40 \text{ m}^2/\text{g}$. El área superficial varía preferiblemente de 40 a 2000 m^2/g , incluso más preferiblemente el área superficial varía de 90 a 2000 m^2/g .

Dichas plaquetas nanométricas tienen una relación molar de carbono/oxígeno (C/O), según lo determinado por análisis elemental, mayor que 20/1, más preferiblemente mayor que 40/1, incluso más preferiblemente que varía de 80/1 a 1000/1.

Dichas plaquetas nanométricas, obtenidas a través de los métodos descritos a continuación, generalmente se pueden producir más fácilmente a gran escala y con un menor impacto ambiental con respecto a los otros métodos ya conocidos.

En particular, la presente descripción describe plaquetas de grafeno nanométricas obtenidas a partir de una alternativa como precursor de grafeno al óxido de grafito.

El solicitante ha descubierto sorprendentemente que el grafito y/o los materiales de grafito se pueden funcionalizar selectivamente con grupos de oxígeno mediante un tratamiento físico no convencional, más económico y con un menor impacto ambiental con respecto a otros métodos ya conocidos (Brodie BC, Philos. Trans. R. Soc London, 149, 249 (1859); Staudenmaier L., Ber. Dtsh. Chem. Ges, 31, 1481 (1898); Hummers W. et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 1339 (1958))

De acuerdo con la presente invención, este tratamiento consiste en oxidaciones térmicas en una atmósfera

controlada.

Un primer procedimiento prevé que el tratamiento térmico oxidativo tenga lugar en presencia de oxígeno a una concentración variable, preferiblemente con contenidos de O₂ que varían del 0,5 al 100 % en volumen con respecto al total, incluso más preferiblemente del 1 al 30 % en volumen con respecto al total. Se puede usar nitrógeno u otros gases inertes, como helio o argón, para diluir el oxígeno.

Más específicamente, la oxidación se efectúa en un horno que consiste en un tubo de cuarzo en el que se coloca el grafito, durante tiempos inferiores a 5 horas, preferiblemente de 1 a 3 horas, y a temperaturas adecuadas, preferiblemente inferiores a 700 °C, incluso más preferiblemente de 350 °C a 600 °C.

También se puede añadir ventajosamente una cierta cantidad de vapor de agua a la atmósfera oxidante. La concentración de vapor de agua puede variar del 0,5 al 50 % en volumen, preferiblemente del 0,5 al 10 % en volumen, y aún más preferiblemente del 0,5 al 5 % en volumen.

El Solicitante también ha descubierto sorprendentemente que el grafito y/o los materiales de grafito también se pueden funcionalizar con grupos de oxígeno por medio de ozono o un gas que contiene ozono.

El ozono, al que se refiere la presente invención, puede generarse, por ejemplo, de acuerdo con uno de los siguientes procedimientos:

- usando un gas que contiene oxígeno que pasa a través de una descarga eléctrica particular (efecto corona) que se genera entre dos electrodos separados por un material dieléctrico y desde el área de descarga real;
- usando una lámpara UV que tiene una longitud de onda de alrededor de 185 nm;
- utilizando un plasma frío creado por una descarga de barrera dieléctrica.

El gas que contiene oxígeno pasa alrededor de la lámpara y el ozono se genera por la radiación ultravioleta emitida por la lámpara.

El contenido de oxígeno en el gas puede ser variable. Los contenidos más altos generalmente proporcionan un mayor rendimiento de ozono. En casos particulares, el gas puede ser aire, en cuyo caso el oxígeno es habitualmente alrededor del 20 %, u oxígeno puro.

La funcionalización del material de grafito se obtiene haciendo fluir el gas que contiene ozono sobre el material de grafito.

El gas que contiene ozono se pasa a través del material de grafito durante un tiempo superior a 1 minuto, preferiblemente durante un tiempo superior a 1 hora.

El material de gas y/o grafito se puede llevar a una temperatura que varía de -200 °C a 600 °C, preferiblemente de -30 °C a 200 °C.

Una corriente de vapor de agua, que puede estar saturada o sobrecalentada, también puede introducirse ventajosamente junto con el gas que contiene ozono. El vapor de agua se puede añadir a la corriente de gas antes o después de la ozonización.

El material de grafito utilizado en la presente invención puede ser natural, sintético o expandido, puede tener un diámetro de partícula que varía de 0,5 a 50 µm, preferiblemente de 1 a 15 µm, con un área específica de 5-20 m²/g. Un ejemplo es el producto UF 2 de Kropfmuhl que tiene un diámetro de partícula igual a 4,5 micrómetros.

Alternativamente, se pueden usar otros materiales de grafito. El material de grafito o material grafitico está previsto que sea el descrito por la IUPAC (véase "TERMINOLOGÍA RECOMENDADA PARA LA DESCRIPCIÓN DEL CARBONO COMO SÓLIDO", de Recomendaciones de la IUPAC, 1995).

Mediante la aplicación de los procedimientos de oxidación descritos anteriormente, objeto de la presente invención, se obtiene un grafito o material de grafito funcionalizado (FOG) con grupos de oxígeno unidos covalentemente (es decir, grupos epoxi, hidroxilo y en menor medida grupos carbonilo y carboxílicos) y/o que contiene agua unida no covalentemente. Estos grupos funcionales están distribuidos uniformemente en el grafito o en el material de grafito y con una relación molar de carbono con respecto al oxígeno superior a 8:1, preferiblemente superior a 10:1.

Dicho grafito o material de grafito funcionalizado sorprendentemente ha demostrado ser una alternativa efectiva al óxido de grafito en la síntesis de plaquetas de grafeno nanométricas.

Dicho grafito o material de grafito funcionalizado sorprendentemente tiene una naturaleza hidrófila reducida, con respecto al óxido de grafito obtenido por los métodos conocidos en la técnica. Dicho FOG puede formar dispersiones estables en disolventes orgánicos apróticos adecuados (por ejemplo, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-

metilpirrolidona) en los que también es posible disolver el polímero de interés, o en solución acuosa, con el uso de tensioactivos conocidos tales como dodecibencenosulfonato de sodio.

Las plaquetas de grafeno nanométricas se sintetizan a partir de dicho precursor de grafeno funcionalizado, FOG, utilizando los mismos procedimientos conocidos en la técnica para la exfoliación y/o reducción del precursor de óxido de grafito (véase, por ejemplo, documento WO 2008/045778; Stankovich et al., Carbon, 45, 1558-1565 (2007); Tung et al., Nature Nanotech. 4, 25-29 (2008); WO 2008/048295; WO 2009/018204; WO 2009/049375).

Las plaquetas nanométricas así producidas se caracterizan sorprendentemente por una alta conductividad electrónica y una mayor capacidad de absorción y emisión de radiación dentro del rango infrarrojo medio-largo, en comparación con las plaquetas nanométricas sintetizadas a partir de óxido de grafito que tiene una superficie específica igual.

Además, dichas plaquetas nanométricas contienen pocos átomos de oxígeno, con respecto al peso del carbono, unido a carbonos aromáticos y/o alifáticos.

Con respecto a las plaquetas nanométricas obtenidas por la exfoliación/reducción del óxido de grafito tradicional, se obtiene una dispersabilidad mejorada, en particular en matrices poliméricas no polares o ligeramente polares.

Además, en las plaquetas nanométricas se pueden insertar cadenas poliméricas para mejorar aún más su dispersabilidad en las matrices poliméricas.

La presente descripción también describe composiciones poliméricas de nanocompuestos que usan dichas plaquetas de grafeno nanométricas.

Las matrices poliméricas termoplásticas en las que se pueden dispersar las plaquetas de grafeno nanométricas incluyen polímeros de vinilo, como por ejemplo polietileno, polipropileno y monómeros aromáticos de vinilo, como por ejemplo, poliestirenos, poliestireno de alto impacto (HIPS), polialfametilastireno y copolímeros de estireno-alfametilestireno.

Las composiciones poliméricas de nanocompuestos tienen un contenido de plaquetas nanométricas, calculado con respecto al peso del polímero, no superior al 30 %.

Preferiblemente, dichas composiciones poliméricas de nanocompuestos contienen el 0,004-15 % en peso de las plaquetas nanométricas objeto de la presente invención, más preferiblemente el 0,01-5 %, incluso más preferiblemente el 0,04-2 %, calculado con respecto al peso del polímero.

Se pueden añadir aditivos convencionales, utilizados generalmente con materiales tradicionales, tales como pigmentos, agentes estabilizantes, agentes nucleantes, sistemas ignífugos, agentes antiestáticos, agentes de liberación, etc., a las composiciones poliméricas de nanocompuestos.

Dichas composiciones de nanocompuestos generalmente tienen una alta conductividad eléctrica que les permite ser utilizadas para aplicaciones antiestáticas ("ESD") y para protección contra las radiaciones electromagnéticas ("blindaje EMI").

También se mejoran las características mecánicas, como el módulo elástico y la termorresistencia (aumento de la temperatura de transición vítrea).

Las plaquetas de grafeno nanométricas descritas anteriormente se pueden incorporar en una composición polimérica usando diversos procedimientos.

Un primer método para la preparación de la composición de nanocompuestos es un proceso en solución en el que el polímero se disuelve en un disolvente adecuado, por ejemplo, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, tetrahidrofurano, etc. Las plaquetas de grafeno nanométricas se añaden entonces a la solución y se dispersan, por ejemplo, con el uso de un flujo sónico. En un procedimiento alternativo, las plaquetas de grafeno nanométricas se pueden dispersar previamente en una porción de disolvente y dicha dispersión se mezcla posteriormente con la solución polimérica. En muchos casos, el disolvente puede ser de bajo punto de ebullición para poder ser eliminado del producto por evaporación. Cuando se usa un disolvente de mayor punto de ebullición, el material compuesto puede recuperarse mediante precipitación con un disolvente adecuado seguido de filtración y/o centrifugación. Los métodos en solución son particularmente útiles cuando las plaquetas de grafeno nanométricas se sintetizan directamente en forma de suspensiones estables en disolventes adecuados.

Alternativamente, el precursor de grafeno funcionalizado (FOG), gracias a su naturaleza hidrófila reducida, puede dispersarse directamente en la solución polimérica de interés (por ejemplo, N,N-dimetilformamida y poliestireno) y reducirse simultáneamente con los agentes reductores enumerados en la reivindicación 1. Esto permite obtener una composición de nanocompuestos, con un alto grado de dispersión de las plaquetas nanométricas dentro del

polímero.

Un segundo método para la preparación de la composición de nanocompuestos consiste en mezcla en estado fundido, en el que el polímero se lleva a temperaturas más altas que el punto de fusión o el punto de reblandecimiento y a continuación se mezcla con las plaquetas de grafeno nanométricas. Las plaquetas nanométricas utilizadas para este propósito están preferiblemente en forma de polvo. La mezcla se puede hacer con dispositivos utilizados habitualmente para el procesamiento de materiales plásticos (extrusora de doble tornillo, mezclador Brabender, etc.).

En otro procedimiento alternativo, el polímero en forma de polvo y las plaquetas de grafeno nanométricas, también en forma de polvo, se pueden mezclar previamente mediante mezcla en seco o turbomix y a continuación procesarse en mezcladores en estado fundido. La premezcla garantiza un mejor grado de dispersión de la nanocarga dentro de la matriz polimérica.

Otro método alternativo está representado por la polimerización *in situ*, en la que las plaquetas de grafeno nanométricas se dispersan en un monómero que posteriormente se polimeriza. El monómero también se puede disolver en un disolvente adecuado para que las bajas viscosidades puedan garantizar un buen grado de dispersión de las nanocargas. La polimerización también se puede llevar a cabo bajo condiciones de agitación para asegurar que las plaquetas nanométricas permanezcan dispersas durante el proceso.

Las plaquetas nanométricas pueden funcionalizarse antes de la polimerización; en particular, se pueden insertar grupos vinilo. De esta manera, las plaquetas nanométricas se pueden copolimerizar, evitando así la reagrupación, incluso si el polímero se lleva por encima del punto de fusión.

El Solicitante también ha encontrado un método para producir dichas plaquetas de grafeno nanométricas durante la propia polimerización. Este método comprende dispersar el precursor de grafeno funcionalizado (FOG), objeto de la presente invención, en una suspensión acuosa con el uso de tensioactivos (por ejemplo, dodecilmecenosulfonato de sodio). A continuación se añade el monómero y la polimerización se lleva a cabo en suspensión. Los agentes reductores (por ejemplo, hidrazina) se añaden simultáneamente, o antes de comenzar la polimerización, pero ya con el monómero suspendido en la solución acuosa, para reducir el precursor de las plaquetas de grafeno nanométricas. La polimerización se puede terminar de acuerdo con los métodos normales en uso. Esto permite obtener un grado de dispersión óptimo de las plaquetas nanométricas en la matriz polimérica.

La presente descripción describe composiciones de vinilo expandible y polímeros aromáticos de vinilo, por ejemplo en gránulos o perlas o la mezcla fundida, que comprenden:

- a) una matriz polimérica producida por la polimerización de una base que comprende uno o más monómeros polimerizables, por ejemplo, monómeros de vinilo y vinil aromáticos;
- b) el 1-10 % en peso, calculado con respecto al polímero (a), de un agente de expansión englobado en la matriz polimérica;
- c) el 0,004-15 % en peso, preferiblemente el 0,01-5 % en peso, incluso más preferiblemente el 0,04-2 %, calculado con respecto al polímero (a), de las plaquetas nanométricas, objeto de la presente invención.

La presente descripción también describe espumas o artículos expandidos derivados del uso de las composiciones expandibles indicadas anteriormente, en las que el agente de expansión ya no está contenido en la composición, o está contenido en un porcentaje menor.

Sorprendentemente se ha comprobado que las espumas obtenidas de dichos compuestos expandibles muestran, a la misma densidad obtenida, un aislamiento térmico mejorado en comparación con las espumas de polímeros que no contienen dichas plaquetas nanométricas. La capacidad de aislamiento térmico en general es sorprendentemente mejor con respecto a las espumas obtenidas usando otros agentes atérmicos tales como, por ejemplo, copos de carbón, grafito y aluminio.

También se ha encontrado que en estas innovadoras espumas de nanocompuestos, es posible conferir características ignífugas con una concentración reducida de aditivos ignífugos tradicionales, como los derivados de halógeno.

La composición polimérica expandible se puede preparar, como se ilustra mejor a continuación, por medio de:

1. un proceso en suspensión, que comprende la disolución/dispersión de las plaquetas de grafeno nanométricas, y posibles aditivos, en el monómero, seguido de polimerización en suspensión acuosa y adición del agente de expansión; o
2. un proceso en suspensión que comprende la suspensión, por ejemplo acuosa, de una composición polimérica preformada que comprende dicha matriz polimérica y dichas plaquetas de grafeno nanométricas, seguido de la adición e incorporación del agente de expansión; o
3. un proceso continuo en masa que incluye las siguientes etapas, en serie:

- mezclar un polímero de vinilo o de vinilo aromático en forma de gránulos o polvo o ya en estado fundido, con dichas plaquetas de grafeno nanométricas (como tales o en forma de lote maestro) y otros posibles aditivos;
- opcionalmente, si aún no está en estado fundido, llevando la mezcla polimérica a una temperatura más alta que el punto de fusión del polímero de vinilo aromático;
- incorporar el agente de expansión en el polímero fundido, junto con otros posibles aditivos, tales como sistemas ignífugos basados en un sistema ignífugo que contiene del 0,1 al 3 % en peso, con respecto a la base monomérica, preferiblemente del 0,4 al 2,2 %, de un aditivo bromado autoextinguible que contiene al menos el 30 % en peso de bromo, preferiblemente del 50 al 90 % en peso, y del 0 al 1 % en peso, con respecto a la base monomérica, preferiblemente del 0,01 al 0,4 %, de un producto sinérgico que contiene al menos un enlace termolábil C-C u O-O;
- mezclar la composición polimérica así obtenida por medio de elementos de mezcla estáticos o dinámicos;
- introducir la composición polimérica así obtenida a un troquel de corte bajo presión (por ejemplo, de acuerdo con los procedimientos descritos en la Patente de Estados Unidos 7.320.585); o

4. un proceso de extrusión directa, es decir, introducir una mezcla de gránulos de polímero vinilaromático y plaquetas de grafeno nanométricas (como tales, o en forma de lote maestro), directamente a una extrusora, en la que también se introduce el agente de expansión. Alternativamente, el polímero ya puede derivar en estado fundido de una planta de polimerización en solución.

A continuación se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización.

Los ejemplos se refieren a la Figura 1 que representa la transmitancia (T) en el infrarrojo medio (400-4000 cm⁻¹) frente a la longitud de onda (λ) para:

- a) óxido de grafito procedente de la oxidación química como en el Ejemplo 11;
- b) plaquetas nanométricas obtenidas a partir del mismo como en el Ejemplo 11;
- c) FOG procedente de la oxidación térmica como en el Ejemplo 8; y
- d) plaquetas nanométricas obtenidas a partir del mismo como en el Ejemplo 8.

EJEMPLO 1

Preparación de plaquetas de grafeno nanométricas a partir de ozono

El grafito en polvo del tipo UF2-96/97 producido por Kropfmuhl se inserta en un tubo de óxido de aluminio y se bloquea en los extremos mediante lana de cuarzo. El tubo se inserta en un refrigerador para mantener una temperatura de -18 °C.

Se utilizan una serie de generadores de ozono, del tipo Microlab producido por la empresa Biaccabi, alimentado por un cilindro de oxígeno. El ozono así producido se preenfía al pasarlo en un tubo en espiral situado dentro de dicho refrigerador. A continuación se pasa a través del tubo que contiene grafito.

Después de 24 horas de lavado con ozono, el tubo que contiene el precursor de las plaquetas de grafeno nanométricas (FOG) se extrae del refrigerador, y a continuación se inserta en un horno Lindberg precalentado a 1100 °C y en una atmósfera de argón. Después de 30 segundos, el tubo se extrae del horno y se deja enfriar, nuevamente en una corriente de argón.

Las plaquetas nanométricas obtenidas están en una cantidad igual a aproximadamente el 30 % del peso del grafito inicial. La relación carbono/oxígeno, determinada por análisis elemental, resultó ser de 1000.

EJEMPLO 2

Preparación de plaquetas de grafeno nanométricas a partir de ozono

El grafito en polvo del tipo UF2-96/97 producido por Kropfmuhl se inserta en un tubo de óxido de aluminio y se bloquea en los extremos mediante lana de cuarzo. El tubo se inserta en un refrigerador para mantener una temperatura de -18 °C.

Se utilizan una serie de generadores de ozono, del tipo Microlab producido por la empresa Biaccabi, alimentados por un cilindro de oxígeno. El ozono así producido se preenfía al pasarlo en un tubo en espiral situado dentro de dicho refrigerador. A continuación se pasa a través del tubo que contiene grafito. En la salida, parte del gas se recicla en la corriente de oxígeno en la entrada del ozonizador, por medio del tubo Venturi. El grafito se somete a dicho flujo de ozono durante un período de 12 horas. El precursor (FOG) así obtenido se introduce entonces a un horno Lindberg de acuerdo con el Ejemplo 1.

Las plaquetas nanométricas obtenidas están en una cantidad igual a aproximadamente el 40 % del peso del grafito inicial.

La relación carbono/oxígeno, determinada por análisis elemental, resultó ser de 700.

5

EJEMPLO 3 (que no forma parte de la invención)

Preparación de plaquetas de grafeno nanométricas-poliestireno compuesto

10 El precursor de las plaquetas de grafeno nanométricas (FOG) se produce de acuerdo con el Ejemplo 2.

Se disuelven 97,5 partes de poliestireno en N,N-dimetilformamida. Se dispersan 2,5 partes del precursor de las plaquetas de grafeno nanométricas en la solución con la ayuda de un sonotrodo de ultrasonidos sumergido en la solución. Esta última se calienta a 90 °C, y a continuación se añade dimetilhidrazina y se deja actuar durante 24 horas. La solución se introduce gota a gota a un recipiente lleno de metanol y se mantiene bajo agitación vigorosa. El compuesto, separado por centrifugación, se lava, se seca y se usa una mano de mortero para reducirlo a forma de polvo.

La composición así obtenida se introduce a una extrusora de doble tornillo donde se funde y se mezcla. La masa fundida polimérica se granula cortando en forma de espagueti. En la extrusora está presente una sección de desgasificación, donde los componentes volátiles se eliminan por succión al vacío. El nanocompuesto, en forma de gránulos, se moldea en caliente por medio de una prensa (Prensa en caliente – Saspol modelo TC50 A). Las muestras moldeadas tienen una anchura de ~2 cm, una longitud de 2,5 cm y un espesor de $0,8 \pm 0,1$ mm (el espesor se determinó utilizando un micrómetro). A continuación se depositan dos electrodos de oro coplanares, que tienen un espesor de 25 nm, una anchura de 5 mm y una distancia de aproximadamente 1 mm entre sí, mediante pulverización catódica, en dichas placas, y finalmente se mide la conductividad eléctrica del nanocompuesto. Las mediciones de conductividad eléctrica se efectuaron con una Unidad de Medida de Fuente, Keithley 2400 que tiene dos electrodos a temperatura ambiente.

30 La conductividad eléctrica medida resultó ser de 10^{-5} S/m.

EJEMPLO 4

Preparación de plaquetas de grafeno nanométricas que contienen poliestireno expandible

35

En una extrusora de doble tornillo se mezclan 61 partes de poliestireno N 1782 producido por Polimeri Europa, 2 partes de etilen-bis-estereamida; 20 partes de Saytex HP 900 (hexabromociclododecano vendido por Alberarle); 5 partes de Perkadox 30 (2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, vendido por Akzo Nobel) y 12 partes del lote maestro de plaquetas de grafeno nanométricas producidas de acuerdo con el Ejemplo 3.

40

Se añaden 5 partes de una mezcla de n-pentano (75 %) e isopentano (25 %) a la masa fundida polimérica a la salida de la extrusora de un solo tornillo. La mezcla así obtenida se mezcla por medio de una serie de elementos de mezcla estáticos. Una bomba de engranajes aumenta la presión de la mezcla así obtenida a 200 barg. La mezcla se enfría entonces a aproximadamente 170 °C por medio de un intercambiador de mezcla (SMR).

45

A continuación, la composición se distribuye a la matriz, donde se extruye a través de varios orificios que tienen un diámetro de 0,5 mm, se enfría inmediatamente con un chorro de agua y se corta con una serie de cuchillas giratorias (de acuerdo con el método descrito en la Patente de Estados Unidos 7.320.585).

50 La presión en la cámara de granulación es de 5 bar. El agua se usa como líquido de enfriamiento por pulverización y el nitrógeno se usa como gas portador.

Los gránulos resultantes se secan con un secador centrífugo y a continuación se cubren con un recubrimiento. El recubrimiento se prepara añadiendo a los gránulos 3 partes de monoestearato de glicerilo, 1 parte de estearato de zinc y 0,2 partes de glicerina por 1000 partes de gránulos secos. Los aditivos del revestimiento se mezclan con el granulado por medio de un mezclador de tornillo continuo.

El producto se expande a 17 g/l con vapor a una temperatura de 100 °C, se deja curar durante 1 día y se usa en parte para el moldeo de bloques (que tiene dimensiones de 1040 x 1030 x 550 mm) y nuevamente se expande en parte y a continuación se moldea en bloques que tienen una densidad de 12,5 g/l.

60

A continuación se cortaron los bloques para preparar láminas planas sobre las cuales se mide la conductividad térmica.

65 Algunas de las láminas, obtenidas de los mismos bloques, se ponen en un horno a 70 °C durante 2 días. A continuación se recolectan muestras de prueba (9 cm x 19 cm x 2 cm) para la prueba de comportamiento al fuego de

acuerdo con la norma DIN 4102. Las muestras de prueba pasan la prueba.

El análisis del contenido de carbón resultó ser igual al 0,3 % en peso. La conductividad térmica resultó ser de 32,0 mW/mK a 17 g/l. El esfuerzo con una compresión del 10 %, efectuado de acuerdo con la norma EN ISO 844, demostró ser nuevamente de 110 kPa a 17 g/l.

EJEMPLO 5

Preparación de plaquetas de grafeno nanométricas a partir de ozono

El grafito en polvo del tipo UF2-96/97 producido por Kropfmuhl se inserta en un tubo de óxido de aluminio.

Se utilizan una serie de generadores de ozono, del tipo Microlab producido por la empresa Biaccabi, alimentados por aire seco. La corriente gaseosa que contiene ozono así producida se mezcla con una corriente de aire saturado con vapor de agua, en una relación en volumen de 95:5. La mezcla así obtenida se pasa a través del grafito durante 24 horas. Parte del gas que sale de dicha mezcla se recicla después de la inyección del aire que contiene vapor de agua.

El tubo de grafito funcionalizado (FOG) que contiene óxido de aluminio se pasa durante unos minutos por argón, y a continuación se inserta rápidamente en un horno que tiene un tubo Lindberg, mantenido constantemente en una atmósfera de argón. El horno se precalienta a 1100 °C. Después de 30 segundos, el tubo se extrae del horno y se deja enfriar nuevamente en una corriente de argón.

EJEMPLO 6

Preparación de plaquetas de grafeno nanométricas-poliestireno compuesto

En un molino se micronizan 980 partes de poliestireno EDISTIR N1782 (poliestireno con un Mw de 180.000 g/mol, Mw/Mn = 2,3, MFI (200 °C, 5 kg) igual a 7,5 g/10', producido por Polimeri Europa).

Se mezclan 20 partes de plaquetas de grafeno nanométricas producidas como se describe en el Ejemplo 5, durante 30 segundos a 2000 rpm, en un mezclador de polvo de alto cizallamiento (mezclador Plasmec mod. TRL 10) junto con 980 partes de poliestireno micronizado.

El polvo obtenido se extruye y se moldea en caliente por medio de una prensa. Se depositan dos electrodos de oro sobre la placa obtenida y finalmente se mide la conductividad eléctrica de la composición de nanocompuestos como se describe en el Ejemplo 3. La conductividad eléctrica medida resultó ser de 10^{-6} S/m.

EJEMPLO 7

Preparación de plaquetas de grafeno nanométrico-polietileno compuesto

En un molino enfriado con nitrógeno líquido se introducen 800 partes de polietileno lineal de baja densidad del tipo Flexirene FG 30 producido por Polimeri Europa (densidad 0,925 g/l, MFI 190 °C, 2,16 kg igual a 1,0 g/10') y 200 partes de la composición obtenida en el Ejemplo 5. La composición así obtenida se introduce a una extrusora de doble tornillo donde se funde y se mezcla. La masa fundida polimérica se granula mediante corte submarino.

El gránulo así obtenido se moldea en caliente con una prensa. A continuación se depositan dos electrodos de oro sobre la placa obtenida y finalmente se mide la conductividad eléctrica de la composición de nanocompuesto como se describe en el Ejemplo 3. La conductividad eléctrica medida resultó ser de 10^{-3} S/m.

EJEMPLO 8

Preparación de plaquetas de grafeno nanométricas a partir de la oxidación térmica

El grafito en polvo del tipo UF2-96/97 producido por Kropfmuhl se inserta en un tubo de óxido de aluminio y se bloquea en los extremos mediante lana de cuarzo.

El tubo se inserta en un horno de mufla en una atmósfera de nitrógeno precalentada a 550 °C. Una mezcla de 10 partes de aire, 40 partes de nitrógeno y 50 partes de vapor de agua se calienta pasándola a través de un tubo enrollado colocado dentro de dicha mufla y a continuación se introduce al tubo que contiene grafito. Después de 4 horas a 550 °C, la mufla se extingue, manteniendo el arrastre de vapor. El tubo que contiene el grafito funcionalizado con grupos de oxígeno (FOG) se introduce a un horno de tubo Lindberg precalentado a 1100 °C, durante un tiempo de 30 segundos.

El polvo así obtenido se caracterizó por medio de espectroscopía de transmitancia infrarroja media (MIR 400-

4000 cm^{-1}), utilizando un espectrómetro FT-IR BRUKER mod. Tensor 27. Las muestras se pulverizaron y se dispersaron para su medición, a una concentración igual al 0,1 % en peso, en bromuro de potasio (KBr). Finalmente los discos de 13 mm se sinterizaron a presión. Los espectros MIR, en términos de transmitancia, para FOG y las plaquetas de grafeno nanométricas, obtenidas a partir de la oxidación térmica, se indican en la Figura 1.

EJEMPLO 9

Preparación de plaquetas de grafeno nanométricas-poliestireno compuesto

En un molino se micronizan 900 partes de poliestireno EDISTIR N2982 (poliestireno que tiene un Mw de 130.000 g/mol, Mw/Mn = 2,3, MFI (200 °C, 5 kg) igual a 25 g/10', producido por Polimeri Europa).

Se mezclan 100 partes de plaquetas de grafeno nanométricas preparadas como se describe en el Ejemplo 8, durante 30 segundos a 2000 rpm, en un mezclador de polvo de alto cizallamiento (mezclador Plasmec mod. TRL 10) junto con 900 partes de poliestireno micronizado.

La composición así obtenida se introduce a una extrusora de doble tornillo donde se funde y se mezcla. La masa fundida polimérica se granula cortando en forma de espagueti. En la extrusora está presente una sección de desgasificación, donde los componentes volátiles se eliminan por succión al vacío.

El gránulo así obtenido se moldea en caliente por medio de una prensa. A continuación se depositan dos electrodos de oro sobre la placa obtenida y finalmente se mide la conductividad eléctrica de la composición de nanocompuestos como se describe en el Ejemplo 3. La conductividad eléctrica medida resultó ser de 10^{-4} S/m.

EJEMPLO 10 (comparativo)

Se dispersan 0,4 partes de dodecibencenosulfonato de sodio en 1000 partes de agua desionizada agitando con un ancla magnética.

A continuación se añaden a la solución 5 partes de grafito "UF1 98.5", producido por Kropfmuhl, manteniéndolo bajo agitación constante.

Después de aproximadamente 5 horas, el producto así obtenido se somete a centrifugación. El filtrado se separa de la fase sobrenadante, y este último se seca durante 8 horas en un horno a 60 °C bajo una corriente de nitrógeno. Hay solo 0,2 partes en la fase de sobrenadante, es decir, el 4 % en peso del grafito originalmente disperso.

EJEMPLO 11 (comparativo)

Las plaquetas de grafeno nanométricas se producen a partir de óxido de grafito, de acuerdo con el método de Hummers. El óxido de grafito así obtenido se inserta en un tubo cerámico y se fija a los extremos con lana de cuarzo. A continuación se inserta el tubo en un horno Lindberg precalentado a 1100 °C y en una atmósfera de argón. Después de 30 segundos, el tubo se extrae del horno y se deja enfriar nuevamente en una corriente de argón.

El polvo así obtenido se caracterizó mediante espectroscopía de transmitancia infrarroja media (MIR 400-4000 cm^{-1}), de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 8. Los espectros MIR, en términos de transmitancia, para el óxido de grafito obtenido químicamente y las plaquetas de grafeno nanométricas obtenidas por exfoliación térmica a partir de dicho óxido de grafito, se indican en la Figura 1. De una comparación, en la Figura 1, se puede observar un aumento en la absorción infrarroja media, en el caso de las muestras FOG y las plaquetas nanométricas relativas preparadas como se describe en el Ejemplo 8.

En las plaquetas nanométricas se encontró que la relación carbono/oxígeno, según lo determinado por análisis elemental, resultó ser de 10/1.

En un molino se micronizan 980 partes de poliestireno EDISTIR N1782 (poliestireno con un Mw de 180.000 g/mol, Mw/Mn = 2,3, MFI (200 °C, 5 kg) igual a 7,5 g/10', producido por Polimeri Europa).

Se mezclan 20 partes de plaquetas de grafeno nanométricas durante 30 segundos a 2000 rpm en un mezclador de polvo de alto cizallamiento (mezclador Plasmec mod. TRL 10) junto con 980 partes de poliestireno micronizado.

La mezcla así obtenida se introduce a una extrusora de doble tornillo donde se funde y se mezcla. La masa fundida polimérica se granula cortando en forma de espagueti. En la extrusora está presente una sección de desgasificación, donde los componentes volátiles se eliminan por succión al vacío.

El gránulo así obtenido se moldea en caliente por medio de una prensa. A continuación se depositan dos electrodos de oro sobre la placa obtenida y finalmente se mide la conductividad eléctrica de la composición de nanocompuesto como se describe en el Ejemplo 3. La conductividad eléctrica medida resultó ser de 10^{-8} S/m.

Se mezclan durante 30 segundos a 2000 rpm en un mezclador de polvo de alto cizallamiento (mezclador Plasmec mod. TRL 10) junto con 980 partes de poliestireno micronizado.

5 La mezcla así obtenida se introduce a una extrusora de doble tornillo donde se funde y se mezcla. La masa fundida polimérica se granula cortando en forma de espagueti. Una sección de desgasificación está presente en la extrusora, donde los componentes volátiles se eliminan por succión al vacío.

10 El gránulo así obtenido se moldea en caliente por medio de una prensa. A continuación se depositan dos electrodos de oro sobre la placa obtenida y finalmente se mide la conductividad eléctrica de la composición de nanocompuesto como se describe en el Ejemplo 3. La conductividad eléctrica medida resultó ser de 10^{-8} S/m.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de plaquetas de grafeno nanométricas que comprende:

- 5 a) poner un material de grafito en contacto con oxígeno molecular o atómico o una sustancia capaz de liberar oxígeno molecular o atómico, seleccionado del grupo que consiste en oxígeno y ozono, obteniendo un precursor que consiste en material de grafito funcionalizado con grupos de oxígeno (FOG), caracterizado por una relación molar de carbono/oxígeno superior a 8:1
- 10 b) posteriormente, reducir química o físicamente dicho precursor de FOG obteniendo plaquetas de grafeno nanométricas caracterizadas por una relación molar de carbono/oxígeno superior a 20:1; en donde la reducción química del precursor de FOG se efectúa por medio de las moléculas o compuestos reductores: agua, gas, hidrógeno, hidrazina; y en donde la reducción física del precursor de FOG se efectúa térmicamente calentando hasta al menos 900 °C con un gradiente térmico de más de 50 °C por minuto.

15 2. El proceso para la producción de plaquetas de grafeno nanométricas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde:

- a) dicho material de grafito funcionalizado con grupos de oxígeno (FOG) se caracteriza por una relación molar de carbono/oxígeno superior a 10:1 y
- 20 b) dichas plaquetas de grafeno nanométricas se caracterizan por una relación molar de carbono/oxígeno superior a 50:1.

25 3. El proceso para la producción de plaquetas de grafeno nanométricas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el oxígeno molecular o atómico o la sustancia capaz de liberar oxígeno molecular o atómico comprende agua en estado líquido o gaseoso hasta el 50 % en volumen.

4. El proceso para la producción de plaquetas de grafeno nanométricas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho contacto tiene lugar a una temperatura que varía de -200 a 600 °C.

30 5. El proceso para la producción de plaquetas de grafeno nanométricas de acuerdo con la reivindicación 4, en donde dicho contacto tiene lugar a una temperatura que varía de -200 a 10 °C.

35 6. El proceso para la producción de plaquetas de grafeno nanométricas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho material de grafito es grafito natural o sintético o grafito expandido.

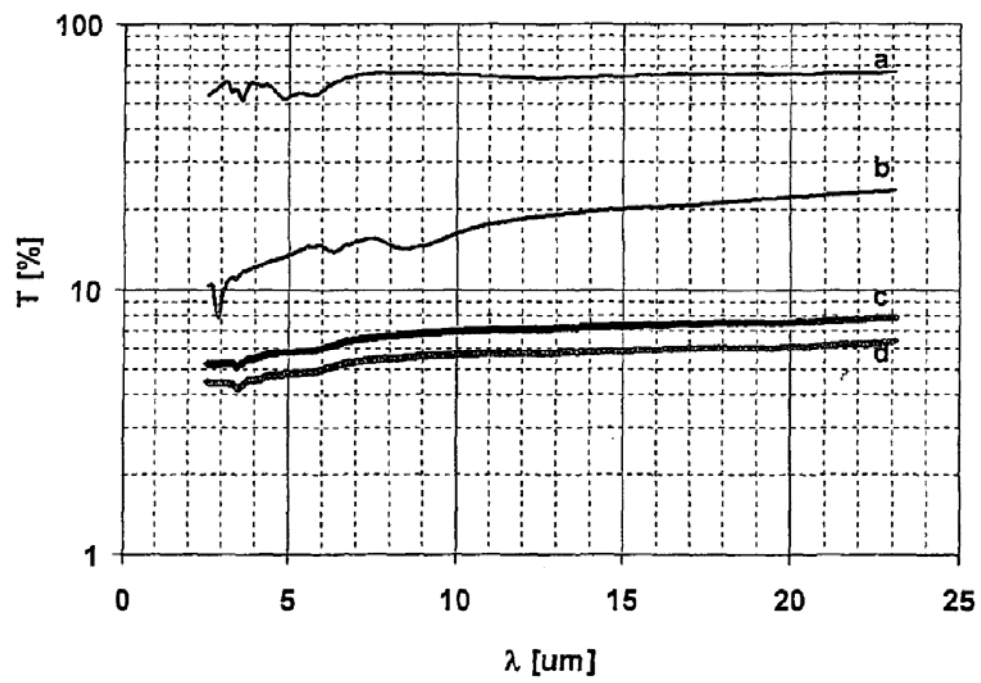


Fig.1