

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 779 761**

51 Int. Cl.:

C09K 21/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.08.2014 PCT/EP2014/067035**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.02.2015 WO15022262**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2014 E 14755043 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 3033406**

54 Título: **Composición retardante de llama que comprende nanoplaquetas de grafeno**

30 Prioridad:

14.08.2013 IT MI20131391

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

19.08.2020

73 Titular/es:

**DIRECTA PLUS S.P.A. (100.0%)
Via Cavour 2, C/o Comonext Science Park
22074 Lommazzo (CO), IT**

72 Inventor/es:

**CESAREO, GIULIO;
PARRINI, MARIA RICCARDO y
RIZZI, LAURA GIORGIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 779 761 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

Composición retardante de llama que comprende nanoplaquetas de grafeno

5 La presente invención se refiere a una composición retardante de llama de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende nanoplaquetas de grafeno y un producto de condensación de un compuesto aromático sulfonado con formaldehído.

10 El grafeno es un material que consiste en una capa monoatómica de átomos de carbono hibridados en forma sp^2 . Por lo tanto, están dispuestos en estructuras compactas de colmena hexagonal que constituyen los elementos estructurales fundamentales del grafito, nanotubos de carbono y fullerenos. El grafeno es un material con propiedades únicas: es un semiconductor de brecha de banda cero con una alta movilidad de transporte de carga (hasta 200000 cm^2/Vs), una resistencia mecánica muy alta (resistencia máxima -40 N/m, módulo de Young -1.0 TPa), conductividad térmica excepcional (-5000 W/Km) y una excelente capacidad para transportar corriente eléctrica (-1.2 mA/ μm). Estas propiedades permiten que el grafeno se use en segmentos de mercado que requieren materiales avanzados. Los materiales a base de grafeno se estudian desde el punto de vista científico e industrial para aplicaciones en mercados como electrónica, energía fotovoltaica, baterías, sensores, optoelectrónica y nanocompuestos.

20 De la literatura científica y de patentes, existen diversos métodos conocidos para preparar grafeno, como deposición química de vapor, crecimiento epitaxial, exfoliación química y reducción química de la forma oxidada de óxido de grafeno (GO).

25 El solicitante Directa Plus S.p.A. tiene la patente Europea EP 2 038 209 B1, que describe un método para producir estructuras que comprenden capas de grafeno, y la solicitud de patente italiana No. MI2013A000334 presentada el 6 de marzo de 2013 en relación con una dispersión concentrada de grafeno en agua.

De la literatura científica y de patentes, se conocen composiciones retardantes de llama basadas en grafeno o que contenían grafeno, en forma oxidada o intrínseca.

30 Y. Shi, L-J Li, J. Mater. Chem., 2011, 21, 3277-3279, informan que el grafeno modificado químicamente, como óxido de grafeno (GO), es un aditivo retardante de llama prometedor, pero también puede sufrir una reducción catastrófica debido a las impurezas de la sal de potasio, lo que lleva a una combustión autopropagante, lo que sugiere que se debe tener precaución en su uso como retardante de llama.

35 El documento WO 2010/002770 A1 describe composiciones poliméricas retardantes de llama con grafeno intumesciente. El grafeno se agrega y se mezcla con el polímero, por ejemplo polietileno, y la mezcla se somete a pruebas de llama que demuestran su eficacia.

40 El documento WO 2012/170668 A2 describe estructuras inflables hechas de un tejido ligero y resistente para la producción de toboganes de evacuación de emergencia para aviones. El tejido es recubierto con una capa de resina de poliuretano que contenía partículas de grafeno y un retardante de llama a base de fósforo. El recubrimiento también contiene otros componentes, como solventes orgánicos, derivados de silano y óxidos de antimonio. El documento no contiene detalles de ninguna prueba de llama.

45 El documento US 2013/0101839 A1 describe composiciones intumescentes para recubrimientos retardantes de llama que comprenden grafito expandible, una resina de poliamina aromática y un compuesto que contenía fósforo. El grafito expandible consiste en partículas con un tamaño de malla 325 y un volumen de expansión de al menos 15-20 ml/g, y preferiblemente un tamaño de partícula de malla 50-100 y un volumen de expansión de 100-200 ml/g.

50 Guardia et al: "High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants", Carbon, vol. 49, (2011), 1653-1662, describen la preparación de dispersiones acuosas de grafeno por exfoliación de grafito prístino en presencia de una amplia gama de tensioactivos, incluido el poli(sodio)4-estirenosulfonato (PSS), 3-[(3-colamidopropil)dimetilamonio]-1-propanosulfonato (CHAPS), y dodecibencenosulfonato de sodio (SDBS). Estos tensioactivos no son productos de condensación de compuestos aromáticos sulfonados con formaldehído. No se menciona el uso de estas dispersiones acuosas de grafeno como retardantes de llama.

60 Uddin Md. Elias et al; "Effects of various surfactants on the dispersion stability and electrical conductivity of surface modified graphene"; Journal of Alloys and Compounds, vol. 562 (2013), 134-142, describen grafeno dispersable en agua funcionalizado con tensioactivos iónicos y no iónicos, incluyendo dodecibencenosulfonato de sodio (SDBS). Estos tensioactivos no son productos de condensación de compuestos aromáticos sulfonados con formaldehído. No se menciona el uso de estas dispersiones acuosas de grafeno como retardantes de llama.

65 El documento US 2013/0197256 A1 describe un método para la preparación de grafeno que comprende oxidar el grafito para obtener óxido de grafito, suspender el óxido de grafito en agua en presencia de un tensioactivo tal como SDBS, reduciendo el óxido de grafito a grafeno. El SDBS no es un producto de condensación de compuestos

aromáticos sulfonados con formaldehído. No se menciona el uso de dispersiones acuosas de grafeno como retardante de llama.

Guobo Huang et al; "How can graphene reduce the flammability of polymer nanocomposites?", Materials Letter, vol.66, (2012), 187-189, revela que los nanocompuestos basados en PVA y nanoesferas de grafeno se han evaluado como retardantes de llama. Los nanocompuestos se prepararon dispersando óxido de grafeno (GO) en una solución de dodecilsulfato de sodio (SDS) en un solvente no revelado, luego reduciendo el GO con hidrazina para obtener nanoláminas de grafeno. El SDS no es producto de la condensación de compuestos aromáticos sulfonados con formaldehído.

De la literatura mencionada anteriormente, está claro que el grafeno se usa solo como agente retardante de llama, en forma oxidada o prístina, o en combinación con al menos un compuesto de fósforo, o mezclado a granel con PVA en una solución de dodecilsulfato de sodio.

En lo que respecta a las composiciones retardantes de llama para aplicar como un recubrimiento sobre la superficie de los productos, la técnica anterior mencionada anteriormente describe principalmente la formulación de estas composiciones en disolventes orgánicos. La naturaleza hidrófoba del grafeno hace que se evite el uso de agua como medio fluido para la dispersión de los compuestos retardantes de llama. Esta naturaleza hidrófoba provoca el uso de solventes orgánicos, que son costosos y problemáticos en lo que respecta a cuestiones de seguridad personal y ambiental.

La industria, y el sector de materiales poliméricos en particular, exigen la disponibilidad de materiales retardantes de llama en numerosos campos de aplicación. Esto orienta la investigación sobre la concepción y el desarrollo de composiciones retardantes de llama cada vez más de alto rendimiento y seguras, especialmente teniendo en cuenta el hecho de que los artículos hechos de materiales poliméricos en general son fácilmente combustibles.

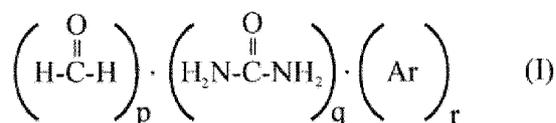
Por lo tanto, sería deseable tener una composición retardante de llama que sea efectiva incluso cuando se usa en cantidades relativamente pequeñas, y fácil de aplicar, particularmente como recubrimiento en artículos hechos de materiales poliméricos.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es producir una composición retardante de llama que comprenda nanoplaquetas de grafeno que ofrezca un excelente rendimiento en pruebas de llama, particularmente cuando se usa con materiales poliméricos.

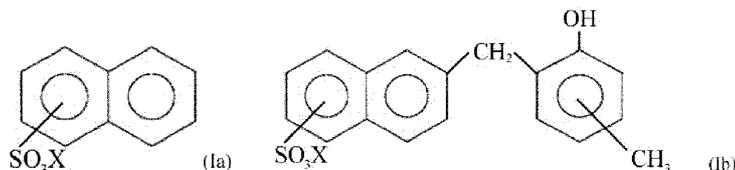
Otro objetivo de la presente invención es producir una composición retardante de llama adecuada para su uso como recubrimiento en materiales, y particularmente en materiales poliméricos.

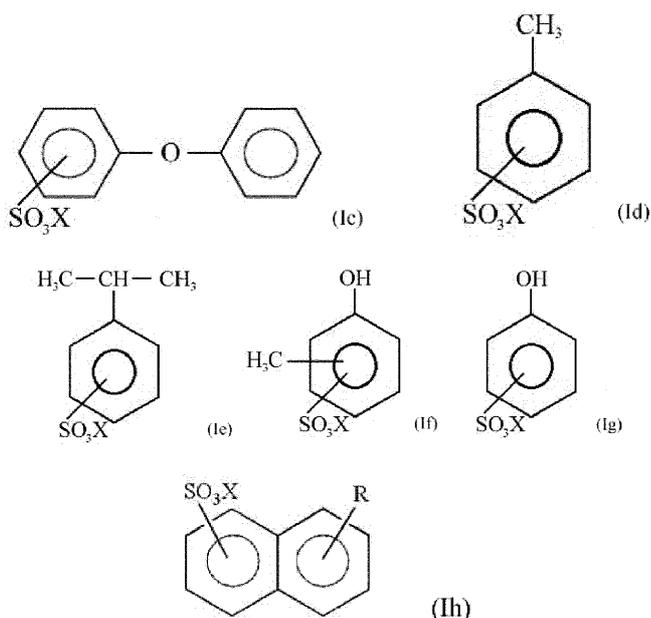
Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de una composición retardante de llama como se describe anteriormente de acuerdo con la reivindicación 12.

Los objetivos y ventajas mencionados anteriormente y otros de la invención se logran con una composición retardante de llama que comprende nanoplaquetas de grafeno y un producto de condensación de un compuesto aromático sulfonado con formaldehído y urea, en donde la relación peso a peso (p/p) del grafeno con respecto al producto de condensación está en el intervalo de 1:15 a 4:1, preferiblemente de 1:10 a 2:1, y más preferiblemente de 1:5 a 1:1, la relación C/O en dichas nanoplaquetas de grafeno es $\geq 100:1$; y en donde la mezcla de partida de los tres componentes antes de la reacción de condensación está representada por la siguiente fórmula:



en donde: Ar es un compuesto aromático sulfonado seleccionado del grupo que consiste en:





5

X es el catión de un metal que forma una sal con el grupo sulfonado, y X es preferiblemente el catión de un metal alcalino, y más preferiblemente sodio;

10 R es un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado;

p, q y r son las moles de formaldehído, urea y compuesto aromático sulfonado, respectivamente, con una relación p/r de 0.2 a 4, preferiblemente de 0.5 a 2; y una relación q/r de 0.5 a 5, preferiblemente de 1 a 3, en la que q puede ser igual a 0.

15

cuando q=0 el producto se obtiene por condensación de un compuesto aromático sulfonado y formaldehído solamente.

Según un aspecto de la invención, el producto de condensación es un compuesto aromático sulfonado con formaldehído que tiene la siguiente fórmula (II)

20



en donde:

25 Ar es como se definió anteriormente;

n es de 1 a 100.

30 El producto de condensación de un compuesto aromático sulfonado con formaldehído, y opcionalmente urea, es típicamente un polímero con un peso molecular promedio en peso Pm de hasta 15000, preferiblemente hasta 10000.

35 El peso molecular del producto de condensación, expresado en términos de peso molecular promedio en peso Pm, se determinó preparando una solución acuosa al 0.2% del mismo y midiéndolo por cromatografía líquida. Como sustancia estándar, se usó poliestirensulfonato de sodio. Las condiciones de medición para la cromatografía líquida fueron las siguientes:

Tipo de columna: G4000SW_{XL}+G2000SW_{XL}(7.8φ×300 mm)

Eluyente: acetato de sodio acuoso 30 mM

40

solución/acetonitrilo=6/4

Rata de flujo: 0.7 ml/min.

45 Detector: UV 280 nm

En el producto de condensación con formaldehído y opcionalmente urea, el compuesto aromático sulfonado puede ser solo uno de los compuestos Ar definidos anteriormente, o puede ser una mezcla de dos o más de tales compuestos.

En la fórmula (I) o (II) anterior, R es preferiblemente un grupo alquilo lineal C₁-C₆, más preferiblemente metilo.

Según un aspecto de la invención, la composición retardante de llama está en forma de una dispersión en agua en la que la concentración de nanoplaquetas de grafeno está en el intervalo de 1% a 40% p/p, y la concentración del producto de condensación está en el rango de 1% a 40% p/p, que proporciona la relación p/p previamente definida de nanoplaquetas de grafeno al producto de condensación es compatible con estos rangos de variabilidad en las concentraciones de los componentes individuales. Si, por ejemplo, la concentración de nanoplaquetas de grafeno es la concentración máxima del 40% p/p, la relación de nanoplaquetas de grafeno a producto de condensación no puede ser inferior a 1:1.

En este caso, la composición se aplica a la superficie de un artículo por tratar de modo que, después de eliminar el agua, se forme una capa protectora retardante de llama sobre el artículo tratado. Cuando la composición está en forma sólida seca, por otro lado, se puede mezclar a granel con el polímero o la mezcla de polímeros antes de moldear -o de otro modo formar- el producto final requerido.

El término "retardante de llama" describe la función específica de un producto o composición que aumenta la resistencia de un material, y particularmente de un material polimérico, a la inflamabilidad o combustión normales. Esta función puede consistir en proporcionar una mayor resistencia a la ignición de una llama o en una propagación más lenta de la llama después de su ignición, o ambas. La presencia de una amplia gama de agentes retardantes de llama se debe al hecho de que los materiales que necesitan resistencia a las llamas difieren considerablemente en naturaleza y composición. Se deben tener en cuenta varios aspectos en la elección de un retardador de llama, como la temperatura de autocombustión y descomposición del polímero, la influencia en las propiedades físicas del material, los efectos en la salud humana, etc.

Existen numerosos métodos para probar la función y el rendimiento de un retardante de llama. La ASTM ha clasificado más de 100 métodos para probar la inflamabilidad de un material. Uno de los métodos más utilizados, también por su simplicidad, es el método UL94 de Underwriters Laboratory, que comprende una prueba horizontal (UL94HB) y una prueba vertical más severa (UL94V). Este método corresponde al método ASTM D635.

Existen dos métodos principales para agregar un retardante de llama a un material polimérico: a) agregándolo a la masa polimérica, antes o durante la etapa de formación del producto, de modo que el aditivo se disperse en el producto después de haber sido formado; o b) aplicándolo a la superficie del producto o polímero, ya sea por injerto o por deposición física simple en la superficie para formar un recubrimiento. La elección de los aditivos varía, dependiendo de las características del polímero, el retardante de llama y el producto final que se está formando, como es bien sabido por cualquier persona experta en la técnica.

El término "nanoplaquetas de grafeno" se usa en la presente descripción para referirse a un nanomaterial que consiste en partículas de una o más capas monoatómicas de carbono dispuestas en una red hexagonal bidireccional compacta con las siguientes características:

- al menos el 90% de dichas partículas de grafeno tienen un tamaño lateral (x, y) de 200 a 20000 nm, y un grosor (z) de 0.34 a 30 nm, siendo el tamaño lateral siempre mayor que el grosor (x, y > z);
- la relación C/O en dichas partículas de grafeno es $\geq 10:1$, y preferiblemente $\geq 100:1$;

Los productos de condensación de un compuesto aromático sulfonado con formaldehído y opcionalmente urea son productos conocidos por una persona experta y disponibles en el mercado de varias fuentes. También se conocen como agentes dispersantes. En consecuencia, contribuyen a dispersar las nanoplaquetas de grafeno, que es un material intrínsecamente hidrófobo, en el medio acuoso en el que se dispersa.

De acuerdo con una realización de la invención, la dispersión en agua de la composición retardante de llama comprende nanoplaquetas de grafeno con las características descritas anteriormente.

La dispersión de nanoplaquetas de grafeno mencionada anteriormente en agua se puede preparar mediante un proceso que comprende la expansión de escamas de grafito intercaladas que tienen un tamaño lateral $\leq 500 \mu\text{m}$ exponiéndolas a una temperatura de al menos 1300°C durante un tiempo de menos de 1 segundo, y se caracteriza porque:

a) el grafito expandido así obtenido se dispersa en agua a una concentración en el rango de 1% a 40% p/p, en presencia de un agente dispersante que comprende un producto de condensación de un compuesto aromático sulfonado con formaldehído en una relación w/w de 1:15 a 4:1 del peso de dicho grafito;

b) la dispersión en agua obtenida en la etapa (a) se somete a tratamiento con ultrasonido con un nivel de energía en el rango de 100 a 2000 W durante un tiempo que dura entre 1 y 100 horas.

5 El agente dispersante usado en la etapa (a) es preferiblemente un producto de condensación de un compuesto aromático sulfonado que tiene la fórmula (I) con formaldehído, y más preferiblemente es el compuesto que tiene la fórmula (Ia).

10 El proceso mencionado anteriormente permite obtener una dispersión de nanoplaquetas de grafeno y producto de condensación de acuerdo con la fórmula (I) con las características definidas anteriormente.

15 En la presente descripción, las nanoplaquetas de grafeno se definen dimensionalmente con referencia a un sistema de coordenadas cartesianas x, y, z, en el entendimiento de que las partículas son plaquetas sustancialmente planas, aunque también pueden tener formas irregulares. En cualquier caso, el tamaño lateral y el grosor dados con referencia a las direcciones x, y y z se entienden como las dimensiones máximas en cada una de las direcciones mencionadas anteriormente.

20 Los tamaños laterales (x, y) de las nanoplaquetas de grafeno se establecen a partir de mediciones directas bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM), después de diluir la dispersión en una proporción de 1:1000 en agua desionizada y verterla gota a gota sobre un sustrato de óxido de silicio sobre una placa calentada a 100°C.

25 El grosor (z) de las nanoplaquetas de grafeno se determina bajo el microscopio de fuerza atómica (AFM), que es esencialmente un medidor de perfiles con una resolución subnanométrica, ampliamente utilizado para la caracterización (principalmente morfológica) de superficies y nanomateriales. Este tipo de análisis se usa comúnmente tanto en el ámbito académico como para la investigación industrial, para evaluar el grosor de las escamas de grafeno, de cualquier forma que se produzcan, y así llegar al número de capas que comprenden la escama (capa única = 0.34 nm).

30 Las partículas en la dispersión, depositadas como se describe para el análisis SEM, se escanean directamente usando una punta AFM, la medición proporciona una imagen topográfica de las escamas de grafeno y de su perfil en relación con el sustrato, y así permite una medición precisa de su grosor.

35 En la dispersión según la realización preferida de la invención, al menos el 90% de las nanoplaquetas de grafeno tienen preferiblemente un tamaño lateral (x, y) de 500 a 10000 nm, y más preferiblemente de 1000 a 5000 nm.

40 En la dispersión de acuerdo con la realización preferida de la invención, las nanoplaquetas de grafeno tienen preferiblemente un grosor (z) de 0.34 a 20 nm, y más preferiblemente de 0.34 a 15 nm.

En cualquier caso, el tamaño lateral siempre es mayor que el grosor (x, y > z).

45 En la dispersión según la realización preferida de la invención, la relación C/O en dichas partículas de grafeno es $\geq 100:1$. Esta relación es importante porque define la cantidad máxima de oxígeno unido al carbono que comprende el grafeno, es decir, de óxido de grafeno. Es de conocimiento común, de hecho, que las mejores propiedades del grafeno se obtienen cuando la cantidad de óxido de grafeno es mínima.

50 La relación C/O en las nanoplaquetas de grafeno de la dispersión de acuerdo con la realización preferida de la invención se determina mediante análisis elemental usando espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS), que proporciona los porcentajes p/p de los diversos elementos. La normalización de los valores obtenidos al peso atómico de las especies C y O, y el establecimiento de su relación, proporciona la relación C/O.

55 El producto de condensación de un compuesto aromático sulfonado con formaldehído, y en particular de un compuesto aromático sulfonado según la fórmula (I), pertenece a una clase de compuestos ampliamente utilizados como agentes dispersantes en diversas aplicaciones, como en la dispersión de pigmentos y tinciones, plastificantes, polvos abrasivos, y se utiliza en procesos de tintura y en el tratamiento de fibras y telas textiles, en procesos de polimerización, en la emulsión de cauchos sintéticos, etc.

60 No hay informes en la literatura de este tipo de compuesto que se utiliza en el sector de los retardantes de llama, el cual es, por lo tanto, un aspecto inesperado y sorprendente de la presente invención. Los productos de condensación de un compuesto aromático sulfonado con formaldehído, incluido el producto de condensación según la fórmula (I), se preparan con métodos conocidos por un experto en la materia.

65 Un proceso típico comprende un primer paso que implica la reacción de sulfonación del compuesto aromático Ar, por ejemplo naftaleno, con ácido sulfúrico, y la reacción posterior del compuesto aromático sulfonado con formaldehído, en proporciones molares adecuadas, en una solución en agua. La solución se neutraliza y, si es necesario, se seca para obtener el producto de condensación Ar-CH₂-Ar. Este proceso permite la preparación, por ejemplo, del compuesto (Ia). Los otros productos de condensación (Ib-Ig) se pueden preparar usando el mismo método, eligiendo el compuesto aromático requerido entre los compuestos aromáticos polinucleares o mononucleares de acuerdo con las fórmulas

mencionadas anteriormente. Se pueden encontrar ejemplos de estos procesos sintéticos, por ejemplo, en GB 1043490, GB 1420520, US 4214972.

5 Los productos de condensación de compuestos aromáticos sulfonados con formaldehído para su uso como dispersantes suelen estar disponibles comercialmente. El producto de condensación según la fórmula (Ia) se comercializa bajo la marca Setamol WS por BASF AG.

10 La dispersión en agua de la composición retardante de llama según la realización preferida de la invención, que comprende grafeno y un producto de condensación de un compuesto aromático sulfonado con formaldehído, incluido el producto de condensación según la fórmula (I), se puede preparar dispersando grafeno, con las características requeridas en agua junto con el producto de condensación que sirve como dispersante.

15 De acuerdo con una característica de la invención, la composición retardante de llama se dispersa mediante un proceso en varios pasos que también comprende la preparación de las nanoplaquetas de grafeno directamente, a partir de grafito, como se explicó anteriormente.

En este caso, el primer paso en el proceso consiste en la preparación de grafito expandido y/o exfoliado, a partir del grafito intercalado.

20 El grafito intercalado puede prepararse utilizando métodos conocidos por un experto en la materia, o ser adquirido en el mercado. El paso de expansión de grafito intercalado se logra mediante la presentación de escamas de grafito intercalado (compuestos de intercalación de grafito, GIC) con un tamaño lateral $\leq 500 \mu\text{m}$ a una temperatura de al menos 1300°C durante un tiempo de menos de 1 segundo. Este tratamiento se consigue como se describe en la patente EP 2 038 209 B1, es decir generando calor en los GIC, preferiblemente por medio de un arco eléctrico, un microondas o un horno de inducción de alta frecuencia, o por formación en plasma. Este último tratamiento es particularmente preferido porque ofrece la oportunidad de alcanzar la temperatura requerida asociada con una alta turbulencia.

30 El segundo paso en el proceso comprende la dispersión del grafito expandido obtenido en el primer paso en agua. La dispersión se obtiene mediante una agitación suave.

La dispersión se logra en presencia de un agente dispersante que consiste preferiblemente en el producto de condensación de acuerdo con la fórmula (I).

35 Como se vio anteriormente, el contenido del producto de condensación de un compuesto aromático sulfonado con formaldehído en la dispersión mencionada anteriormente está en una relación p/p con las nanoplaquetas de grafeno de 1:15 a 4:1, y se disuelve en la dispersión final.

40 El grafito expandido se dispersa en agua a una concentración del 1% al 40% p/p, y preferiblemente del 5% al 35% p/p, y más preferiblemente del 10% al 20% p/p.

La concentración del producto de condensación de acuerdo con la fórmula (I) en la dispersión final de la composición retardante de llama varía de 1% a 40% p/p.

45 El tercer paso en el proceso comprende el tratamiento con ultrasonido de la dispersión en agua obtenida del paso anterior a un nivel de energía de 100 a 2000 W durante un tiempo en el rango de 1 a 100 horas.

50 El tratamiento con ultrasonido de la dispersión en agua de grafito expandido se realiza preferiblemente a un nivel de energía en el intervalo de 200 y 1000 W durante un tiempo entre 2 y 80 horas.

55 El tratamiento con ultrasonido se realiza utilizando equipos tales como generadores de ultrasonido comerciales para el tratamiento de líquidos, donde la energía acústica se transmite al sistema por cavitación (formación e implosión de burbujas) utilizando un sonotrodo sumergido en el líquido, con una frecuencia de onda de alrededor 24 kHz, y una potencia como se definió anteriormente.

La combinación del tratamiento de expansión a alta temperatura en el grafito intercalado y el posterior tratamiento de ultrasonido en el medio acuoso permite tanto la exfoliación del grafito como su reducción dimensional, obteniendo nanoplaquetas de grafeno ya dispersas en agua en un tiempo relativamente corto.

60 Además, el proceso descrito anteriormente permite obtener dispersiones en agua de nanoplaquetas de grafeno a concentraciones más altas que las logradas con los procesos conocidos.

65 La dispersión final en la cual la proporción de nanoplaquetas de grafeno a producto de condensación es la requerida, es decir, en el rango de 1:15 a 4:1, se usa *tal cual es*, se aplica como recubrimiento a productos poliméricos para hacerlos incombustibles, o se trata adicionalmente para eliminar el contenido de agua y obtener una composición retardante de llama en forma de polvo seco.

5 Cuando se aplica como recubrimiento, la suspensión se extiende o se rocía sobre la superficie del artículo por tratar en cantidad suficiente para depositar una capa de la composición que, después de que el agua se haya eliminado por evaporación u otros medios de eliminación de la misma, sea suficiente para ejercer una adecuada función de retardante de llama.

10 Esta cantidad puede evaluarse y medirse -como una primera aproximación- aplicando la composición a especímenes de polímero adecuados para realizar pruebas de inflamabilidad de acuerdo con los métodos estándar previamente citados, UL94HB y UL94V, correspondientes al método D635 de ASTM.

15 Para el propósito de estos métodos estándar, un espécimen con forma de paralelepípedo y tamaño estándar se expone a una llama libre producida por un mechero Bunsen. La propagación de la llama se observa y mide, registrando el tiempo o la distancia a la que avanza la llama en el espécimen, el cual está unido horizontal o verticalmente a una abrazadera en el extremo opuesto al expuesto a la llama.

El método también permite evaluar cualquier caída de la llama del espécimen y la consiguiente ignición de una capa de algodón colocada por debajo de él.

20 En el método ASTM D635, el espécimen utilizado es de 125 mm de largo, 30 mm de ancho y tiene un grosor que depende del material involucrado. Existe una proporcionalidad directa entre la ignición y la extinción de los especímenes, es decir, cuanto más estrecho sea el grosor del espécimen, antes se genera ignición y antes se extingue la llama.

25 En la prueba de inflamabilidad horizontal, el espécimen se coloca horizontalmente y se inclina en un ángulo de 45°. La prueba mide la velocidad de combustión del material a medida que el frente de la llama avanza entre dos puntos de referencia ubicados a 25 mm y 100 mm. La llama se aplica a un extremo del espécimen durante un tiempo de ignición estándar de 30 segundos. Un espécimen con un espesor en el rango de 3 mm a 13 mm se clasifica como HB si la velocidad de combustión no excede los 40 mm/minuto, o si el frente de la llama se extingue antes de alcanzar el letrero ubicado a 100 mm. Al mismo tiempo, no debe dejarse caer la llama capaz de causar ignición el algodón debajo.

30 En el caso de una prueba vertical, el espécimen se coloca verticalmente y se sujeta con una abrazadera ubicada en el extremo superior del espécimen. La llama se aplica al extremo inferior del espécimen durante un período de 10 segundos y luego se elimina. El material se clasifica con el estándar más alto V-0 si la llama se extingue dentro de los 10 segundos posteriores a la eliminación de la fuente, y no caen gotas de llama del espécimen sobre el algodón debajo. La clasificación V-1 requiere que la llama se extinga dentro de los 30 segundos posteriores a la eliminación de la fuente y que no caigan gotas de llama sobre el algodón debajo. La clasificación V-2 es menos restrictiva y requiere el mismo rendimiento que para V-1, pero permite que el algodón debajo se genera ignición por el desarrollo de gotas de llama mientras tanto.

40 Un espécimen de la forma y tamaño descritos anteriormente puede recubrirse con cantidades variables de una composición retardante de llama para evaluar la cantidad de la composición necesaria para obtener el efecto requerido.

45 El recubrimiento se puede hacer sumergiendo el espécimen en la composición retardante de llama, o pintando su superficie, dependiendo del grado de afinidad entre el espécimen polimérico y la composición, que se correlaciona con su hidrofobicidad y la compacidad del polímero. El recubrimiento debe involucrar toda la superficie expuesta del espécimen y debe ser homogéneo para formar una barrera compacta.

50 Como regla, la cantidad de composición seca depositada en el espécimen polimérico que se necesita para pasar la prueba de inflamabilidad de acuerdo con el método estándar descrito anteriormente varía de 1% a 40% p/p del espécimen en cuestión. Esta cantidad varía naturalmente en función del tipo de material polimérico, por lo que la cantidad óptima debe establecerse caso por caso. Como consecuencia, se usa una cantidad de dispersión en agua de la composición retardante de llama a una concentración adecuada de tal manera que, después del depósito en el espécimen y la eliminación del agua, se forma una capa de la cantidad requerida de composición seca en el espécimen.

55 La invención se describe ahora por medio de varias realizaciones, que se dan únicamente como ejemplos.

Ejemplo 1

60 Preparación de la dispersión de nanoplaquetas de grafeno y producto de condensación (relación 1:5) a partir de grafito.

Se expandieron por inclusión 50 g de grafito intercalado comercial (en adelante IG = grafito intercalado) grado ES 250 F5, comercializado por Graphit Kropfmühl AG, que tenía un tamaño lateral de aproximadamente 300 µm en un plasma de inducción que tiene las siguientes características: tipo de plasma/suministro de gas auxiliar/portador: argón

65 rata de alimentación (IG): 5 g/min

flujo de gas de plasma: 15 l/min

flujo de gas auxiliar: 1.5 l/min

5

flujo de gas portador: 11/min

RF: 40 MHz

10 Potencia: ~ 1400 W

La temperatura de expansión fue de 1300°C y el tiempo de tránsito de aproximadamente 0.2 segundos. El grafito expandido resultante (EG) tenía una densidad aparente de ~ 2.5 g/l y una relación C/O de aproximadamente 150:1. El grafito expandido se dispersó luego en 1000 ml de agua desionizada que contenía el producto de condensación de naftaleno sulfonado y formaldehído de acuerdo con la fórmula (Ia), comercializado bajo la marca Setamol WS por BASF AG, como agente dispersante en cantidades de 500% p/p del grafito expandido, para obtener una suspensión. El agente dispersante comprendía un grupo aromático apolar (naftaleno) con una alta afinidad por el grafito y un grupo polar (sulfonado) que promueve la afinidad por el grafito y el agua. Para el tratamiento con ultrasonido, que induce la exfoliación y la reducción dimensional del grafito expandido, se aplicó un nivel de energía de 400 W (UIP400S, Hielscher) durante un período de 15 horas.

15

20

La dispersión final tenía una concentración de nanoplaquetas de grafeno del 5% en p/p y la relación de grafeno a dispersante era 1:5. Esta dispersión se diluyó 1:1000 en agua desionizada y se vertió gota a gota sobre un sustrato de óxido de silicio colocado en una placa calentada a 100°C. Cuando se analizó el sustrato bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM), las nanoplaquetas de grafeno revelaron un tamaño lateral en el rango de 500-3000 nm, y un grosor en el rango de 0.34 -15 nm.

25

Ejemplo 2

30

Preparación de la dispersión de nanoplaquetas de grafeno y producto de condensación con formaldehído (relación 1:2) a partir de grafito.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 para obtener el grafito expandido, y luego se introdujeron las siguientes variantes.

35

Se dispersaron 100 g de grafito expandido en 1000 mL de agua desionizada que contenía el producto de condensación de naftaleno sulfonado y formaldehído de acuerdo con la fórmula (Ia), comercializado bajo la marca Setamol WS por BASF AG, como un agente dispersante en la cantidad de 200% p/p del grafito expandido para obtener una suspensión. El agente dispersante contenía un grupo aromático apolar (naftaleno) con una alta afinidad por el grafito, y un grupo polar (sulfonado) que promueve la afinidad grafito/agua.

40

Para que el tratamiento con ultrasonido induzca la exfoliación y la reducción dimensional del grafito expandido, se aplicó un nivel de energía de 400 W (UIP400S, Hielscher) durante un período de 30 horas.

45

La dispersión final tenía una concentración de nanoplaquetas de grafeno del 10% p/p.

La dispersión final se diluyó 1:1000 en agua desionizada y se vertió gota a gota sobre un sustrato de óxido de silicio colocado en una placa calentada a 100°C. El sustrato se analizó bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM) y mostró que las plaquetas de grafeno tenían un tamaño lateral en el rango de 200-2000 nm, y un grosor en el rango de 0.34-10 nm.

50

Ejemplo 3

55

Preparación de la dispersión de nanoplaquetas de grafeno y producto de condensación con formaldehído (relación 1:1) a partir de grafito.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 para obtener el grafito expandido, después de lo cual se introdujeron las siguientes variaciones.

60

Se dispersaron 200 g de grafito expandido en 1000 mL de agua desionizada que contenía el producto de condensación de naftaleno sulfurado y formaldehído de acuerdo con la fórmula (Ia), comercializado bajo la marca Setamol WS por BASF AG, como agente dispersante en proporciones del 100% p/p del grafito expandido, para obtener una suspensión. El agente dispersante incluía un grupo aromático apolar (naftaleno) con una alta afinidad por el grafito y un grupo polar (sulfonado) que promueve la afinidad entre el grafito y el agua.

65

Para que el tratamiento con ultrasonido induzca la exfoliación y la reducción dimensional del grafito expandido, se aplicó un nivel de energía de 400 W (UIP400S, Hielscher) durante un período de 60 horas.

5 La dispersión final tenía una concentración de nanoplaquetas de grafito de 20% p/p y la relación de nanoplaquetas de grafito a dispersante era 1:1.

10 La dispersión final se diluyó 1:1000 en agua desionizada y se vertió gota a gota sobre un sustrato de óxido de silicio colocado en una placa calentada a 100°C. El sustrato se analizó con el microscopio electrónico de barrido (SEM) y se descubrió que las plaquetas de grafito tenían un tamaño lateral en el rango de 200-1000 nm y un espesor en el rango de 0.34-6 nm.

Ejemplo 4

15 Preparación de la dispersión de nanoplaquetas de grafito y producto de condensación con formaldehído (relación 1:1)

20 Se obtuvieron nanoplaquetas de grafito anhidro puro con las siguientes características. Los tamaños laterales de las partículas de grafito promediaron menos de 15 μm , y el espesor de menos de 8 nm, con un área superficial en el rango de 200 y 400 m^2/g . La relación C/O fue superior a 100:1. Se dispersaron 100 g de polvo de nanoplaquetas de grafito en 1000 mL de agua desionizada que contenía el producto de condensación de naftaleno sulfurado y formaldehído de acuerdo con la fórmula (Ia), comercializado bajo la marca Setamol WS por BASF AG, como un agente dispersante en la cantidad de 100% p/p del grafito expandido para obtener una suspensión. El agente dispersante consistió en un grupo aromático apolar (naftaleno), con una alta afinidad por el grafito, y un grupo polar (sulfonado) que promueve la afinidad entre el grafito y el agua. Los ingredientes se mezclaron durante varios minutos con un agitador o mediante un tratamiento con ultrasonido para obtener una dispersión homogénea. La dispersión final tenía una concentración de grafito de 10% p/p y una relación de grafito a dispersante de 1:1.

Ejemplo 5

30 Preparación de una dispersión de nanoplaquetas de grafito y producto de condensación con formaldehído y urea (relación 1:1)

35 Se obtuvieron nanoplaquetas de grafito anhidro puro con las siguientes características. Los tamaños laterales de las nanoplaquetas de grafito promediaron menos de 15 μm , y el espesor de menos de 8 nm, con un área superficial en el rango de 200 y 400 m^2/g . La relación C/O fue superior a 100:1. Se dispersaron 100 g de polvo de nanoplaquetas de grafito en 1000 mL de agua desionizada que contenía el producto de condensación de ácido hidroxilbencenosulfónico de fórmula Ig, urea y formaldehído, comercializado por Chemwill Asia Co. Ltd. Este producto de condensación se utilizó como agente dispersante en la cantidad de 100% p/p del grafito expandido para obtener una suspensión. Los ingredientes se mezclaron durante varios minutos con un agitador para obtener una dispersión homogénea. La dispersión final tenía una concentración de nanoplaquetas de grafito del 10% p/p y una relación de nanoplaquetas de grafito a agente dispersante de 1:1.

Ejemplo 6

45 Preparación de una dispersión de nanoplaquetas de grafito y producto de condensación con formaldehído (relación 1:1)

50 Se obtuvieron nanoplaquetas de grafito anhidro puro con las siguientes características. Los tamaños laterales de las partículas de grafito promediaron menos de 15 μm , y el espesor de menos de 8 nm, con un área de superficie en el rango de 200 y 400 m^2/g . La relación C/O fue superior a 100:1. Se dispersaron 100 g de polvo de nanoplaquetas de grafito en 1000 mL de agua desionizada que contenía el producto de condensación de ácido naftalenosulfónico (fórmula Ia) y ácido metilnaftalenosulfónico (fórmula Ie, con R=metilo) con formaldehído comercializado bajo la marca Supragil MNS 88 por RHODIA. Este producto de condensación se usó como un agente dispersante en la cantidad de 100% p/p del grafito expandido para obtener una suspensión. Los ingredientes se mezclaron durante varios minutos mediante un tratamiento con ultrasonido para obtener una dispersión homogénea. La dispersión final tenía una concentración de nanoplaquetas de grafito de 10% p/p y una relación de grafito a agente dispersante de 1:1.

Ejemplo 7

60 Ensayos de inflamabilidad horizontal con la composición retardante de llama del Ejemplo 1

65 Se prepararon especímenes de espuma rígida de tereftalato de polietileno (PET, BASF) de acuerdo con los estándares. Posteriormente, cada espécimen se trató con una dispersión de nanoplaquetas de grafito y un agente dispersante preparado como en el Ejemplo 1, y en consecuencia con una relación de nanoplaquetas de grafito a agente dispersante de 1:5. La composición se pintó sobre toda la superficie del espécimen para obtener un recubrimiento homogéneo. El recubrimiento se secó luego por medio de un flujo de aire caliente. Después del secado,

el peso del recubrimiento podría calcularse a partir de la diferencia entre el peso del espécimen virgen y el peso del espécimen tratado, que ascendió al 11%. Los especímenes se sometieron a pruebas de inflamabilidad horizontal de acuerdo con ASTM D635. Los resultados se dan en la Tabla 1, en comparación con los resultados obtenidos para un espécimen de referencia no tratada. La tabla muestra el tipo de recubrimiento en términos de la proporción de nanoplaquetas de grafeno al agente dispersante (Especímen), el peso porcentual del recubrimiento con respecto a el espécimen original no tratado (Peso del recubrimiento), el tiempo que tarda la llama en alcanzar el primer punto de referencia a 25 mm (T_1), el tiempo que tarda la llama en alcanzar el segundo punto de referencia a 100 mm (T_2), cualquier llama que caiga del espécimen durante la prueba (caída), cualquier ignición del algodón bajo el espécimen, causada por las gotas, si las hay (ignición), el peso inicial del espécimen que consiste en el polímero más el revestimiento ($P_{Inicial}$) y el peso final del espécimen después de la prueba de llama (P_{Final}).

La Tabla 1 muestra que el espécimen no tratado se quema por completo, mientras que el espécimen recubierto con las nanoplaquetas de grafeno y el agente dispersante no se quema en absoluto y, en consecuencia, no produce gotas de llama y, por lo tanto, pasa la prueba horizontal.

Ejemplo 8

Ensayos de inflamabilidad horizontal con la composición retardante de llama del Ejemplo 3

Se prepararon especímenes de espuma rígida de tereftalato de polietileno (PET, BASF) y se trataron como se describe en el Ejemplo 7, con las siguientes variaciones.

La dispersión utilizada para recubrir los especímenes fue como se describe en el Ejemplo 3, y por lo tanto con una relación de nanoplaquetas de grafeno a dispersante de 1:1, y se calculó que ascendía a 4% p/p de los especímenes no tratados iniciales. Los resultados se muestran en la Tabla 1, junto con los resultados obtenidos con los especímenes no tratados (tal como son) y las del Ejemplo 7. Aquí nuevamente, no hubo ignición del espécimen, que no se quemó en absoluto, no desarrollaron gotas de llama, y pasa la prueba de llama horizontal. Cabe señalar que el uso de una formulación con una relación de nanoplaquetas de grafeno a dispersante de 1:1 permite una reducción considerable en el peso del recubrimiento, al tiempo que conserva las mismas propiedades retardantes de llama de la composición.

Ejemplo 9

Ensayos de inflamabilidad horizontal con la composición retardante de llama del Ejemplo 5

Se prepararon especímenes de espuma rígida de tereftalato de polietileno (PET, BASF) y se trataron como se describe en el Ejemplo 7, con las siguientes variaciones.

La dispersión utilizada para recubrir los especímenes fue como se describe en el Ejemplo 5 y, por lo tanto, con una relación de nanoplaquetas de grafeno a dispersante de 1:1, y se calculó que ascendía a 3.4% p/p de los especímenes no tratados iniciales. Los resultados se muestran en la Tabla 1, junto con los resultados obtenidos con los especímenes no tratados y las del Ejemplo 7. Aquí nuevamente, no hubo ignición del espécimen, que no se quemó en absoluto, no desarrolló gotas de llama y pasó la prueba de llama horizontal. Cabe señalar que el uso de una formulación con una relación de nanopartículas de grafeno a agente dispersante de 1:1 permite lograr una reducción considerable en el peso del recubrimiento, al tiempo que conserva las mismas propiedades retardantes de llama de la composición.

Ejemplo 10 CAS: 68425-94-5 (1:1)

Ensayos de inflamabilidad horizontal con la composición retardante de llama del Ejemplo 6

Se prepararon especímenes de espuma rígida de tereftalato de polietileno (PET, BASF) y se trataron como se describe en el Ejemplo 7, con las siguientes variaciones.

La dispersión utilizada para recubrir los especímenes fue como se describe en el Ejemplo 6 y, por lo tanto, con una relación de nanoplaquetas de grafeno a agente dispersante de 1:1, y se calculó que ascendía a 10.1% p/p de los especímenes no tratados iniciales. Los resultados se muestran en la Tabla 1, junto con los resultados obtenidos con los especímenes no tratados y las del Ejemplo 7. Aquí nuevamente, no hubo ignición del espécimen, que no se quemó en absoluto, no desarrolló gotas de llama y pasó la prueba de llama horizontal. Cabe señalar que el uso de una formulación con una relación de nanoplaquetas de grafeno a agente dispersante de 1:1 permite lograr una reducción considerable en el peso del recubrimiento, al tiempo que conserva las mismas propiedades retardantes de llama de la composición.

ES 2 779 761 T3

Tabla 1

PRUEBA HORIZONTAL								
Especímen	Composición retardante de llama	Peso de recubrimiento	T ₁ (s)	T ₂ (s)	Gota	Ignición	P _{Inicial} (g)	P _{Final} (g)
Sin tratamiento	Ninguna	0	35	110	Si	Si	14.36	0
Ejemplo 7 (1:5)	Ejemplo 1	11%	0	0	No	No	17.50	17.40
Ejemplo 8 (1:1)	Ejemplo 3	4%	0	0	No	No	15.54	15.45
Ejemplo 9 (1:1)	Ejemplo 5	3.4 %	0	0	No	No	15.43	15.43
Ejemplo 10 (1:1)	Ejemplo 6	10.1%	0	0	No	No	16.97	16.97

Ejemplo 11

Ensayos de inflamabilidad vertical con la composición retardante de llama del Ejemplo 1

5 Se prepararon especímenes de espuma rígida de tereftalato de polietileno (PET, BASF) y se trataron como se describe en el Ejemplo 5, con las siguientes variaciones.

10 La dispersión utilizada para el recubrimiento fue como se describe en el Ejemplo 1 y, por lo tanto, con una relación de nanoplaquetas de grafeno a agente dispersante de 1:5, y se calculó al 11% p/p de el espécimen inicial no tratado. Los resultados se dan en la Tabla 2. En este caso, hubo una ignición del espécimen, que se quemó por completo, generando gotas de llama que cayeron sobre el algodón debajo. La relación (1:5) y el peso del recubrimiento del 11% no fueron suficientes para pasar la prueba vertical.

15 Ejemplo 12

Ensayos de inflamabilidad vertical con la composición retardante de llama del Ejemplo 2

20 Los especímenes de espuma rígida de tereftalato de polietileno (PET, BASF) se prepararon y trataron como se describe en el Ejemplo 7, con las siguientes variaciones.

25 La dispersión utilizada para el recubrimiento fue como se describe en el Ejemplo 2, y por lo tanto con una relación de grafeno a agente dispersante de 1:2, y se calculó al 26% p/p de el espécimen inicial no tratado. Los resultados se dan en la Tabla 2. En este caso, hubo ignición del espécimen, pero el frente de la llama avanzó más lentamente. Tampoco hubo gotas de llama durante la prueba y la pérdida de peso debido a la prueba fue solo del 1.5%.

Ejemplo 13

Ensayos de inflamabilidad vertical con la composición retardante de llama del Ejemplo 3

30 Se prepararon especímenes de espuma rígida de tereftalato de polietileno (PET, BASF) y se trataron como se describe en el Ejemplo 7, con las siguientes variaciones.

35 La dispersión utilizada para el recubrimiento fue como se describe en el Ejemplo 3 y, por lo tanto, la relación de grafeno a agente dispersante fue 1:1, y se calculó a 14% p/p de los especímenes iniciales no tratados. Los resultados se dan en la Tabla 2. En este caso, no hubo ignición del espécimen. Tampoco se desarrollaron gotas de llama durante la prueba, por lo que el espécimen cumple con la clasificación V0.

Tabla 2

PRUEBA VERTICAL									
Especímen	Composición retardante de llama	Peso de recubrimiento	T ₁ (s)	T ₂ (s)	Gota	Ignición	P _{Inicial} (g)	P _{Final} (g)	
Ejemplo 11 (1:5)	Ejemplo 1	11%	1		Si	Si	17.40	0	
Ejemplo 12 (1:2)	Ejemplo 2	26 %	2	22	No	No	19.12	18.85	
Ejemplo 13 (1:1)	Ejemplo 3	14 %	0	0	No	No	17.05	17.0	

Comentarios

5 Se llevaron a cabo pruebas de inflamabilidad horizontal con las composiciones retardantes de llama de los Ejemplos 1, 3, 5 y 6 usadas en diferentes cantidades para formar un recubrimiento retardante de llama en un espécimen de plástico. La prueba fue aprobada en cada caso.

10 Se llevaron a cabo pruebas de inflamabilidad vertical con las composiciones retardantes de llama de los Ejemplos 1, 2 y 3, utilizadas en diferentes cantidades para formar un recubrimiento retardante de llama en un espécimen de plástico. La prueba se aprobó en el caso de las composiciones retardantes de llama de los Ejemplos 2 y 3. El Ejemplo 11, que usó la composición retardante de llama del Ejemplo 1, aprobó la prueba horizontal pero no aprobó la prueba vertical. Sin embargo, es una composición retardante de llama útil ya que ciertas aplicaciones requieren que solo se pase la prueba horizontal.

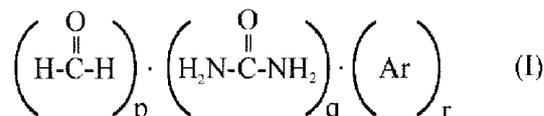
REIVINDICACIONES

1. Composición retardante de llama que comprende nanoplaquetas de grafeno y un producto de condensación de un compuesto aromático sulfonado con formaldehído y urea, en donde:

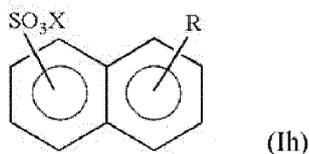
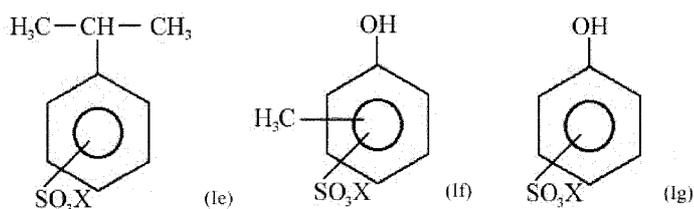
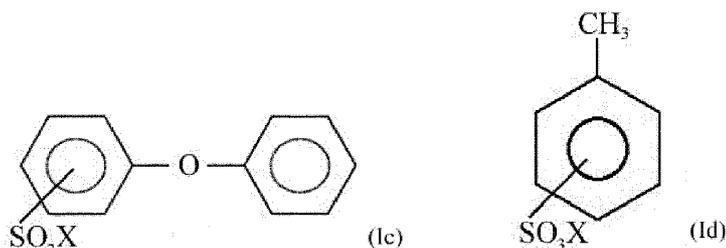
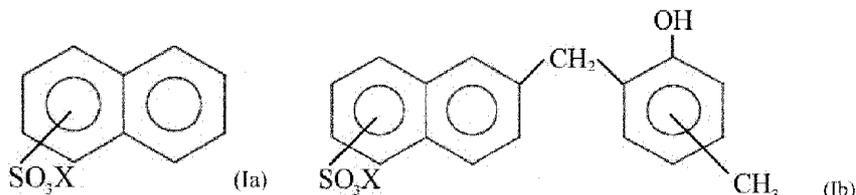
a) la relación en peso entre las nanoplaquetas de grafeno y el producto de condensación es de 1:15 a 4:1;

b) la relación C/O en dichas nanoplaquetas de grafeno es $\geq 100:1$; y

c) la mezcla de partida de los tres componentes antes de la reacción de condensación está representada por la siguiente fórmula:



en donde Ar es un compuesto aromático sulfonado seleccionado del grupo que consiste en:



y X es el catión de un metal que forma una sal con el grupo sulfonado, preferiblemente X es el catión de un metal alcalino, más preferiblemente X es sodio;

R es un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado;

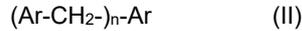
p, q y r son las moles de formaldehído, urea y compuesto aromático sulfonado, respectivamente, con una relación p/r de 0.2 a 4, preferiblemente de 0.5 a 2; y una relación q/r de 0.5 a 5, preferiblemente de 1 a 3, en la que q puede ser igual a 0;

cuando q=0 el producto se obtiene por condensación de un compuesto aromático sulfonado y formaldehído solamente.

2. Composición retardante de llama de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la relación en peso entre dichas nanoplaquetas de grafeno y dicho producto de condensación es de 1:10 a 2:1.

3. Composición retardante de llama de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque la relación en peso entre dichas nanoplaquetas de grafeno y dicho producto de condensación es de 1:5 a 1:1.

5 4. Composición retardante de llama según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizada porque dicho producto de condensación de un compuesto aromático sulfonado con formaldehído tiene la siguiente fórmula (II)



10 en donde:

R es como se define en la reivindicación 2;

n es de 1 a 100.

15 5. Composición retardante de llama según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque dicho producto de condensación es un polímero con un peso molecular P_m de hasta 15000, preferiblemente de hasta 10000.

20 6. Composición retardante de llama según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por estar en forma de dispersión en agua en la que la concentración de nanoplaquetas de grafeno es del 1% al 40% en peso, y la concentración del producto de condensación es del 1 al 40 % en peso, con la condición de que la relación en peso entre las nanoplaquetas de grafeno y el producto de condensación como se define en la reivindicación 1 sea compatible con dichos intervalos de concentración de nanoplaquetas de grafeno y producto de condensación.

25 7. Composición retardante de llama según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende nanoplaquetas de grafeno en agua, caracterizada porque al menos el 90% de dichas nanoplaquetas de grafeno tienen un tamaño lateral (x, y) de 200 a 20000 nm, y un grosor (z) de 0.34 a 30 nm, siendo el tamaño lateral siempre mayor que el grosor (x, y > z).

30 8. Composición retardante de llama de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada porque la concentración de dichas nanoplaquetas de grafeno es de 5% a 35% en peso, más preferiblemente de 10% a 20% en peso.

35 9. Composición retardante de llama según cualquiera de las reivindicaciones 3-5, caracterizada porque dichas nanoplaquetas de grafeno tienen un tamaño lateral (x, y) de 500 a 10000 nm, preferiblemente de 1000 a 5000 nm.

10. Composición retardante de llama de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada porque dichas nanoplaquetas de grafeno tienen un grosor (z) de 0.34 a 20 nm, preferiblemente de 0.34 a 15 nm.

40 11. Composición retardante de llama de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque dicho producto de condensación tiene la fórmula $Ar-CH_2-Ar$ en donde Ar es el compuesto de fórmula (Ia).

45 12. Procedimiento para preparar una composición retardante de llama según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende preparar nanoplaquetas de grafeno expandiendo escamas de grafito intercalado que tienen un tamaño lateral de $\leq 500 \mu m$ por exposición a una temperatura de al menos 1300°C durante un tiempo de menos de 1 segundo, caracterizado porque:

a) el grafito expandido así obtenido se dispersa en agua a una concentración del 1% al 40% en peso, y el producto de condensación está presente a una concentración del 1 al 40% en peso;

50 b) la dispersión en agua obtenida de la etapa a) se trata con ultrasonido a un nivel de energía de 100 a 2000 W durante un período de 1 a 100 horas.

55 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque dicho tratamiento con ultrasonido de dicha etapa b) se realiza a un nivel de energía de 200 a 1000 W durante un período de 2 a 80 horas.

14. Artículo polimérico que comprende una composición retardante de llama según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

60 15. Artículo de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicha composición forma una capa de recubrimiento.

16. Uso de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-11 como retardante de llama.

17. Uso de la composición de acuerdo con la reivindicación 16 como recubrimiento retardante de llama para materiales poliméricos.