

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 957**

21 Número de solicitud: 202090034

51 Int. Cl.:

**C01B 32/184** (2007.01)

**C01B 32/198** (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**23.01.2019**

30 Prioridad:

**23.01.2018 EP 18382036**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**01.02.2021**

71 Solicitantes:

**GRAPHENEA S.A. (100.0%)  
Mikeletegi 83  
20009 Donostia-San Sebastian (Gipuzkoa) ES**

72 Inventor/es:

**PARIS ESCRIBANO, Rodrigo;  
RUIZ ORTA, Carolina;  
ZURUTUZA ELORZA, Amaia;  
ORTEGA MURGUIALDAY, Amaya y  
ALONSO RODRÍGUEZ, Beatriz**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

54 Título: **UNA MEZCLA DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO, MATRIZ POLIMÉRICA QUE CONTIENE EL MISMO Y UN PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACIÓN**

57 Resumen:

Una mezcla de óxido de grafeno reducido, matriz polimérica que contiene el mismo y un procedimiento para su preparación.

La presente invención se refiere a una suspensión y a un polvo húmedo de óxido de grafeno reducido (rGO) y un disolvente orgánico, en donde la concentración del óxido de grafeno reducido en el disolvente orgánico es superior a 0,3 mg/ml y siendo la mezcla estable durante al menos 5 días tal como se mide en un Turbiscan®. La invención divulga además una matriz polimérica que comprende el rGO de dicha suspensión o dicho polvo húmedo de rGO y un polímero, y procedimientos para la preparación de la suspensión o el polvo húmedo de rGO y la matriz polimérica.

ES 2 803 957 A2

**DESCRIPCIÓN**

**UNA MEZCLA DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO, MATRIZ POLIMÉRICA  
QUE CONTIENE EL MISMO Y UN PROCEDIMIENTO PARA SU  
PREPARACIÓN**

**5 CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a una mezcla estable de un disolvente y un óxido de grafeno reducido (rGO), a un procedimiento para su preparación, a una matriz polimérica que comprende el rGO y a un artículo que comprende dicha matriz polimérica.

**10 ANTECEDENTES**

El grafeno ha suscitado gran interés por sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas. Se puede producir mediante diversos procedimientos tales como, por ejemplo, exfoliación micromecánica de grafito pirolítico altamente orientado, crecimiento epitaxial, deposición química en fase de vapor y reducción de óxido de grafeno (GO). Un punto clave en la investigación y las aplicaciones del GO es la reducción, que restaura parcialmente la estructura y propiedades del grafeno. Se han propuesto diferentes procedimientos de reducción para obtener rGO, que no han proporcionado resultados satisfactorios.

20 *M. J. Fernández-Merino, et al., J. Phys. Chem.* (2010), divulgan la vitamina C como sustituto ideal de la hidrazina en la reducción de suspensiones de óxido de grafeno. El documento divulga suspensiones estables, aunque tienen una concentración máxima de rGO de solamente 0,1 mg/ml. Dichas bajas concentraciones plantean muchos problemas para las  
25 aplicaciones prácticas. En particular, se hicieron reaccionar suspensiones de

óxido de grafeno a una concentración de 0,1 mg/ml con vitamina C, a 95 °C. Cuando el disolvente usado era agua, el pH de las dispersiones se ajustó a ~ 9-10. No se divulga un alto cizallamiento.

Uno de los principales problemas de la reducción del óxido de grafeno es la tendencia de sus escamas a formar aglomerados, especialmente a medida que aumenta la concentración de las suspensiones. El aprovechamiento de las excepcionales propiedades físicas del grafeno requiere a menudo la dispersión del mismo en medios acuosos u orgánicos a muy baja concentración. La dispersión se debe conseguir a una concentración y una estabilidad apropiadas para la aplicación final. Sin embargo, la fuerte interacción entre las láminas de grafeno hace que este se disperse muy poco salvo en unos pocos disolventes orgánicos de alto punto de ebullición. Por tanto, un producto de rGO comercial realmente versátil ha de ser estable.

El documento CN105271191 A divulga un óxido de grafeno reducido, así como un procedimiento de preparación y una aplicación del mismo. El procedimiento de preparación comprende las siguientes etapas de preparación: se añade vitamina C a una solución acuosa 1:1000 en peso (0,1 mg/ml) de una solución de óxido de grafeno; se realiza una mezcla uniforme; se añade después una solución acuosa de amoníaco; se realiza una mezcla uniforme; la mezcla se calienta a la temperatura de 90-100 °C; después de la reacción se efectúa una filtración y la torta del filtro se lava con agua desionizada hasta la neutralidad y se seca para obtener el óxido de grafeno reducido seco.

El documento EP2960205 A1 se refiere a una suspensión acuosa de grafeno estable y a su uso en la producción de nanocompuestos de grafeno y polímeros. No proporciona divulgación alguna de una suspensión altamente

concentrada en un disolvente orgánico. Los autores demuestran que se puede obtener un polímero lleno de un material de grafeno mediante mezcla íntima del material de grafeno y los monómeros antes de promover una polimerización *in situ*, usando una suspensión acuosa de grafeno estabilizada con un

5 tensioactivo aniónico. En particular, divulga una suspensión acuosa de grafeno que comprende: un medio de suspensión líquido que comprende más de un 50 % en peso de agua con respecto a la cantidad total de medio de suspensión líquido; al menos un material de grafeno; y al menos un tensioactivo aniónico, estando presente una parte del mismo como funcionalizante de dicho material

10 de grafeno, en el que el porcentaje en peso de tensioactivo aniónico con respecto a la cantidad de material de grafeno es como máximo igual al 100 %. Por consiguiente, este documento no proporciona suspensiones de rGO altamente concentradas y, en cualquier caso, requiere tensioactivos. Se refiere asimismo a un procedimiento para preparar una suspensión acuosa de óxido

15 de grafeno químicamente reducido y a un procedimiento para fabricar un nanocompuesto de material de grafeno-polímero y, más específicamente, un nanocompuesto de óxido de grafeno químicamente reducido-polímero a partir de una suspensión acuosa del material de grafeno y, más específicamente, una suspensión acuosa de óxido de grafeno químicamente reducido (CRGO) y uno

20 o más monómeros, comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas que consisten en: (A) una adición de uno o más monómeros a una suspensión y (B) una polimerización de dicho uno o más monómeros para dar dicho nanocompuesto. Todo el procedimiento, por tanto, requiere una polimerización *in situ*.

25 El documento EP3205624A1 se refiere a la preparación de un polvo de

grafeno altamente dispersable, que tiene una elevada superficie específica. Esto se consigue mediante el uso de un agente de tratamiento de superficie que tiene un grupo ácido durante el tratamiento de reducción del óxido de grafeno.

5            *David W. Johnson, et al., Curr. Opin. Colloid In. (2015)*, discuten diversas estrategias de dispersión (o suspensión). En particular, se discute el efecto del cizallamiento, el disolvente y modificaciones químicas sobre la dispersión del grafeno. Asimismo, Johnson, *et al.*, divulgan que la dispersión del grafeno en productos de ingeniería hidrófobos y poliméricos es un desafío. El primer  
10            problema es conseguir una buena dispersión en el polímero. Esto se aborda mediante dispersión del grafeno en un codisolvente con el polímero antes de la coprecipitación o el secado para obtener una película, o mediante dispersión del grafeno en un monómero, seguida de una polimerización *in situ*. Por tanto, este documento no aborda el problema de proporcionar un rGO altamente  
15            concentrado en un disolvente. En una situación ideal, los materiales compuestos procesados en un disolvente inmovilizan al grafeno en una forma bien dispersada del mismo en el disolvente; sin embargo, por lo general es necesario modificar el grafeno a fin de mejorar su dispersabilidad y su interacción con la matriz polimérica.

20            Recientemente, *Liu et al., RSC Adv. (2014)* han usado un mezclador de alto cizallamiento en procedimientos de mezcla a nivel molecular (MLM) de materiales compuestos de rGO/Cu en soluciones acuosas, que después se secan y se sinterizan. No se proporciona descripción alguna de una suspensión de rGO altamente concentrada en un disolvente orgánico.

25            *Liu et al. RSC Adv., 2014, 4, 36464-36470*, divulgan una suspensión de

0,27 mg/ml de rGO en una solución de IPA/agua al 40 %. El procedimiento comprende someter a alto cizallamiento el rGO ya producido en la solución de IPA/agua. No se proporciona descripción alguna de una suspensión de rGO altamente concentrada en un disolvente orgánico.

5 Lidong Wang, *et al.*, *RSC Adv.* (2015) reconocen también que los aglomerados de grafeno siguen siendo el principal desafío para producir materiales compuestos. Además, los autores mencionan que la mezcla de alto cizallamiento es un procedimiento general usado en química y en las industrias alimentarias, que incluye procedimientos de desaglomeración, emulsificación y  
10 homogeneización. La mezcla de alto cizallamiento se emplea normalmente para dispersar nanopartículas al romper los aglomerados de nanopartículas en un líquido. Los autores hacen referencia a Paton *et al.*, quienes demostraron que la mezcla de alto cizallamiento se podía usar también para exfoliar suspensiones de grafito a grafeno. No obstante, los autores no reconocen la  
15 posibilidad de preparar una suspensión de rGO altamente concentrada en un disolvente orgánico.

*M. Ayán-Varela, et al., CARBON, 2014, 75, 390-400*, divulgan un análisis del comportamiento de dispersión del óxido de grafeno reducido en disolventes. Describen problemas relacionados con la precipitación y la aglomeración del  
20 óxido de grafeno reducido. Se usan metodologías convencionales para la reducción del óxido de grafeno, tales como las divulgadas en Li D, *et al., Nat Nanotechnol. 2008, 3(2), 101-5*, y Fernández-Merino, *et al., J. Phys. Chem. C. 2010, 114 (14), 6426-6432*.

Así pues, sigue existiendo en la técnica la necesidad de proporcionar  
25 formas altamente concentradas de rGO y de procedimientos mejorados para la

preparación de rGO, específicamente para proporcionar un rGO sin la aglomeración habitualmente observada durante la reducción química de óxido de grafeno, y obtener rGO con una dispersabilidad mejorada en matrices poliméricas.

## 5 **SUMARIO**

Los presentes inventores han descubierto que efectuando la reacción de reducción del óxido de grafeno mediante una mezcla de alto cizallamiento y evitando que el grafeno se seque y mediante lavado con un disolvente, el óxido de grafeno reducido (rGO) resultante mezclado con el disolvente es sorprendentemente estable, incluso en suspensiones altamente concentradas. Dichas suspensiones son sorprendentemente estables y no requieren el uso de tensioactivos.

La mezcla de alto cizallamiento de la reacción de reducción del óxido de grafeno (GO) mejora considerablemente la cinética de la reacción, disminuyendo significativamente los tiempos de reacción requeridos para completar la reducción. Además, el material producido se exfolia debido al alto cizallamiento, evitando de este modo la aglomeración, es decir, se consigue una reducción del tamaño de partícula del óxido de grafeno reducido. Y lo que es más importante, el rGO permanece exfoliado sorprendentemente durante largos periodos de tiempo. Así, un primer aspecto de la invención es un procedimiento para la preparación de una suspensión de óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico, en el que la concentración del óxido de grafeno reducido es superior a 0,3 mg/ml, preferentemente está comprendida entre 0,3 mg/ml y 20,0 mg/ml, por ejemplo, entre 0,3 mg/ml y 15,0 mg/ml (con respecto a la cantidad total de suspensión o mezcla) y en el que la suspensión

es estable durante al menos 5 días tal como se mide en un Turbiscan® (entendiendo por estable que la variación de la transmitancia medida en el Turbiscan® es inferior al 10 % al cabo de 5 días, tal como se explicará más adelante), comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 5           (a) hacer reaccionar una dispersión acuosa de óxido de grafeno a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y a un pH de 7,0 o superior, en presencia de un agente reductor y con alto cizallamiento para disminuir el tiempo de reacción requerido para completar la reducción y para reducir el tamaño de partícula del óxido de grafeno
- 10           reducido, a fin de obtener una suspensión acuosa de óxido de grafeno reducido;
- (b) lavar la suspensión acuosa de óxido de grafeno reducido resultante de la etapa (a) con un disolvente orgánico de modo que la concentración del óxido de grafeno reducido sea siempre superior a
- 15           0,3 mg/ml con respecto a la mezcla total, a fin de obtener un polvo húmedo de óxido de grafeno reducido, preferentemente con una concentración superior a 15,0 mg/ml, por ejemplo comprendida entre 16,0 mg/ml y 25,0 mg/ml; y
- (c) redispersar el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido obtenido
- 20           en la etapa (b) en un disolvente orgánico para obtener la suspensión.

La suspensión resultante de la etapa (c) es estable durante al menos 5 días tal como se mide en un Turbiscan®. Hasta donde saben los inventores, esta es la primera vez que se ha obtenido tal rGO estable a tal concentración

25           elevada.



De acuerdo con esto, un segundo aspecto de la invención es una suspensión de óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico, en el que la concentración del óxido de grafeno reducido es superior a 0,3 mg/ml, preferentemente está comprendida entre 0,3 mg/ml y 20,0 mg/ml, por ejemplo, 5 entre 0,3 mg/ml y 15,0 mg/ml y en el que la mezcla o suspensión es estable durante al menos 5 días tal como se mide en un Turbiscan® (entendiendo por estable que la variación de la transmitancia medida en el Turbiscan® es inferior al 10 % al cabo de 5 días, tal como se explicará más adelante). Dicha mezcla o suspensión muestra una morfología excelente con un tamaño de partícula muy 10 pequeño y una gran proporción de láminas de una sola capa.

Más aún, los inventores han confirmado que incluso el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido intermedio obtenido en la etapa (b) puede permanecer estable durante largos periodos de tiempo siempre que no se deje secar y, más sorprendentemente, se dispersa fácilmente y eficazmente en 15 polímeros. Por tanto, un aspecto adicional de la invención es un procedimiento para la preparación de un polvo húmedo de óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico, que tiene una concentración superior a 15,0 mg de óxido de grafeno reducido por ml (con respecto a la cantidad total de polvo húmedo de óxido de grafeno reducido), preferentemente entre 15,0 mg/ml y 60,0 mg/ml, 20 por ejemplo entre 15,0 y 25,0 mg/ml, y que es obtenible mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar una dispersión acuosa de óxido de grafeno a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y a un pH de 7,0 o superior, en presencia de un agente reductor y con alto cizallamiento para disminuir el 25 tiempo de reacción requerido para completar la reducción y para reducir el

tamaño de partícula del óxido de grafeno reducido, a fin de obtener una suspensión de óxido de grafeno reducido;

(b) lavar la suspensión acuosa de óxido de grafeno reducido resultante de la etapa (a) con un disolvente orgánico de modo que la concentración del óxido de grafeno reducido sea siempre superior a 0,3 mg/ml con respecto a la mezcla total, y ajustar la cantidad final de disolvente orgánico para obtener el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido.

Otros aspectos adicionales de la invención son el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido obtenido mediante el procedimiento anterior, así como un polvo húmedo de óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico, que tiene una concentración de óxido de grafeno reducido superior a 15,0 mg/ml, en el que el tamaño de partícula d90 del óxido de grafeno reducido tal como se mide mediante difracción láser es de entre 2 y 70 micrómetros.

Asimismo, los inventores han descubierto que la suspensión obtenida de rGO proporciona una matriz polimérica, cuando el rGo de la invención está mezclado con un polímero, en la que el rGO está dispersado más eficazmente mientras que mantiene en gran medida su estructura de monocapa. Más sorprendente aún es el hecho de que incluso el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido intermedio obtenido tras el lavado de la etapa (b) también puede ser dispersado eficazmente en polímeros. Se abre así una oportunidad para proporcionar una forma de rGO estable con una vida útil prolongada que puede ser usado en diversas aplicaciones. Una vez mezclado en la matriz polimérica, el rGO, ya sea el obtenido de la suspensión o ya sea el polvo húmedo, mantiene sus propiedades morfológicas y se dispersa bien en la matriz polimérica. Así, en un tercer aspecto, la invención se refiere a una matriz

polimérica que comprende un polímero y el rGO contenido en la suspensión o en el polvo húmedo tal como se ha definido previamente.

La preparación de la matriz polimérica se convierte en un procedimiento muy simple, en el que el polímero se mezcla con la suspensión o el polvo húmedo, lo que es un aspecto adicional de la invención.

En otro aspecto, la invención se refiere a un artículo que comprende la matriz polimérica que comprende el rGO, de acuerdo con la invención.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

**Figura 1:** Imagen macroscópica de un rGO mezclado con una matriz polimérica. Muestra (a): rGo secado en un horno de vacío convencional y mezclado después con el polímero. Muestra (b): rGO de acuerdo con la invención en forma de suspensión y mezclado con el polímero y calentado para evaporar el disolvente. Se ve a simple vista que en la muestra (b) el rGO está totalmente integrado en la matriz, mientras que en la muestra (a) el rGO muestra numerosos aglomerados.

**Figura 2:** Imágenes de microscopio óptico de las muestras de la figura 1. Diferencia entre el rGO mezclado con una matriz polimérica; (a) rGo secado en un horno de vacío convencional; (b) añadiéndolo directamente a una suspensión y evaporando el disolvente. Se observa claramente cómo la adición de la suspensión seguida de la evaporación *in situ* del disolvente evita la aglomeración de las partículas. En las imágenes a(i) y b(i) la escala de la barra es de 500 micrómetros. En las imágenes a(ii) y b(ii) la escala de la barra es de 50 micrómetros.

**Figura 3:** Gráfico del porcentaje de variación de la transmitancia a lo largo del tiempo en una suspensión o una matriz de un polímero líquido de la

invención. Los cuadrados representan muestras estables, es decir, aquellas en las que la transmitancia no varía con el tiempo. Los rombos representan muestras no estables, en las que la transmitancia varía con el tiempo.

**Figura 4:** Imagen de microscopio óptico de una mezcla de un polvo húmedo de acuerdo con la invención con una resina epoxi.

**Figura 5:** representación gráfica de la estabilidad y la inestabilidad de emulsiones, suspensiones, dispersiones, etc.: en preparaciones estables, las partículas permanecen dispersas en el disolvente; en preparaciones inestables, se produce flotación, sedimentación, floculación o coalescencia.

Fuente: folleto explicativo de la tecnología Turbiscan®.

#### **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN**

Las mezclas descritas en el presente documento pueden formar, por tanto, una suspensión o un polvo "húmedo", dependiendo de la concentración de rGO. Así, a altas concentraciones de rGO, por ejemplo superiores a 15,0 mg/ml, la mezcla normalmente es un polvo húmedo, aunque a concentraciones menores forma normalmente una suspensión.

En el contexto de la presente invención, cuando una concentración de la mezcla de rGO se indica en mg/ml, significa que por ml de mezcla (es decir, suspensión de rGO o polvo húmedo de rGO de la invención), está contenida la cantidad indicada en mg. Esto se puede medir, por ejemplo, si bien no se limita a ello, tomado una cantidad dada de mezcla (por ejemplo, 1000 ml), evaporando el disolvente orgánico (o eliminando este mediante cualquier otro procedimiento conocido) y pesando el rGo remanente. Basándose en esta medición, se puede calcular fácilmente la concentración en mg/ml.

La concentración del óxido de grafeno reducido en la suspensión de

acuerdo con la invención es superior a 0,3 mg/ml (es decir, 0,3 mg de rGO están contenidos en 1 ml de la suspensión de rGO) y, por tanto, puede ser, por ejemplo, superior a 0,4 mg/ml, o superior a 0,5 mg/ml, o superior a 1 mg/ml, o superior a 2,0 mg/ml, o superior a 3,0 mg/ml, o superior a 4,0 mg/ml, o superior a 5,0 mg/ml, o superior a 6,0 mg/ml, o superior a 6,5 mg/ml.

Tal como se definirá más adelante, si la concentración del óxido de grafeno reducido es superior a 15,0 mg/ml, el producto se designa como un polvo húmedo de grafeno reducido. Por consiguiente, la concentración del óxido de grafeno reducido en la suspensión es por lo general de hasta 15,0 mg/ml, o de hasta 13,0 mg/ml, o de hasta 12,0 mg/ml, o de hasta 10,0 mg/ml, o de hasta 8,0 mg/ml. A concentraciones superiores, la mezcla se designa como un polvo húmedo de grafeno reducido.

En la presente solicitud se pretende incluir cualquier combinación de los límites superior e inferior, dentro del intervalo indicado.

Por ejemplo, la concentración del óxido de grafeno reducido en la suspensión está comprendida, por ejemplo, si bien no se limita a la misma, entre 0,3 mg/ml y 15,0 mg/ml, por ejemplo en uno de los intervalos siguientes: entre 0,3 mg/ml y 12,0 mg/ml, entre 0,3 mg/ml y 10,0 mg/ml, entre 0,4 mg/ml y 13,0 mg/ml, entre 0,5 mg/ml y 15,0 mg/ml, entre 1,0 mg/ml y 10,0 mg/ml, entre 2,0 mg/ml y 10,0 mg/ml, entre 3,0 mg/ml y 12,0 mg/ml, entre 4,0 mg/ml y 10,0 mg/ml, entre 5,0 mg/ml y 8,0 mg/ml, entre 6,0 mg/ml y 10,0 mg/ml o entre 6,5 mg/ml y 10,0 mg/ml.

En la presente invención el término "húmedo" en la expresión "polvo húmedo" se refiere al disolvente orgánico que está presente. Por tanto, un polvo húmedo de óxido de grafeno reducido, o rGO húmedo, o polvo húmedo,

se refiere a un rGO sólido que contiene varias cantidades de disolvente, siendo la concentración superior a 15 mg/ml (es decir, más de 15 mg de rGo por 1 ml de polvo húmedo de óxido de grafeno reducido) y, por tanto, puede ser, por ejemplo, superior a 16 mg/ml, o superior a 20 mg/ml o superior a 25 mg/ml. En general, la concentración no será superior a 50,0 mg/ml, por ejemplo, de hasta 40,0 mg/ml o de hasta 25,0 mg/ml. El polvo húmedo puede tener una concentración de óxido de grafeno reducido, por ejemplo, si bien no se limita a la misma, comprendida entre 16,0 mg/ml y 250,0 mg/ml, por ejemplo en uno de los intervalos siguientes: entre 16 mg/ml y 100,0 mg/ml, entre 16 mg/ml y 50,0 mg/ml, entre 20,0 mg/ml y 60,0 mg/ml, entre 20,0 mg/ml y 50,0 mg/ml o entre 20,0 mg/ml y 25,0 mg/ml.

Tal como se ha indicado anteriormente, la suspensión de óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico de acuerdo con la invención es estable durante al menos 5 días tal como se mide en un Turbiscan®. El Turbiscan® es un analizador óptico de la dispersión, que se usa en todo el mundo para caracterizar el estado de dispersión de emulsiones, suspensiones, dispersiones, espumas, etc., y se basa en la dispersión de luz múltiple estática ( 25100-Stability-Analyzers/). Se controlan los cambios en términos de tamaño y concentración (tales como, por ejemplo, flotación, sedimentación, floculación o coalescencia). La técnica consiste en enviar fotones (luz) a la muestra, por ejemplo luz IR; estos fotones, después de haber sido dispersados muchas veces por objetos en suspensión (gotitas, partículas sólidas, burbujas de gas...) salen de la muestra y son detectados por el dispositivo de medición (que es un detector de transmitancia) del Turbiscan®. Estas mediciones permiten seguir la evolución de la concentración o el diámetro de partícula promedio durante el

envejecimiento del producto en cualquier parte de la muestra y así la estabilidad de la muestra a lo largo del tiempo, cuando se mide una muestra en un Turbiscan® justo después de la preparación, y en diferentes momentos a partir de entonces. Una muestra estable muestra una curva plana a lo largo del tiempo, lo que significa que la transmitancia a través de la muestra no varía con el tiempo y, por tanto, las partículas están distribuidas uniformemente a lo largo de la suspensión sin cambios significativos en ningún momento dado. A medida que la suspensión se hace inestable, las partículas comienzan a agregarse y a depositarse hacia el fondo de la celda. Como resultado, la transmisión medida cambia con el tiempo.

En la presente invención, las muestras se dejaron en reposo a 25 °C en la oscuridad durante diferentes periodos de tiempo, que variaban de unos pocos minutos a meses. Todas las mediciones se efectuaron a 25 °C y 0,10 MPa y siempre en las mismas condiciones para una muestra dada. Una muestra se consideró estable si la variación de la transmitancia era inferior al 10 % al cabo de 5 días (si se comparan mediciones en diferentes momentos a lo largo de la suspensión y también si se comparan a la vez mediciones en diferentes lugares o partes de la muestra (determinando de este modo si se ha producido sedimentación o flotación, por ejemplo; remítase a la figura 5). Todas las muestras preparadas de acuerdo con la invención con alto cizallamiento (muestras 3, 4, 5 y 6 de la tabla 1) eran estables durante al menos 5 días en las condiciones anteriores. Por otro lado, las mezclas preparadas en condiciones convencionales (muestras comparativas 1 y 2 de la tabla 1) eran inestables, incluso después de tan solo unas pocas horas.

Disolventes orgánicos adecuados para la mezcla de la invención se

seleccionan entre el grupo de EtOH, MeOH, iPrOH, BuOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, éter etílico, acetato de etilo, DMF, NMP, DMSO. Preferentemente, los disolventes se seleccionan entre el grupo de la N,N'-dimetilformamida (DMF), la N-metilpirrolidina (NMP) y los alcoholes. Los disolventes preferentes son  
5 alcoholes seleccionados entre el grupo del metanol, el etanol y el isopropanol. Más preferentemente, el disolvente seleccionado es el metanol. El disolvente orgánico puede ser un solo disolvente o una mezcla de dos o más. En la suspensión o el polvo húmedo de la invención es preferente que prácticamente todos los disolventes sean disolventes orgánicos, aunque pueda estar presente  
10 cierta cantidad de agua residual. Sin embargo, es posible preparar mezclas de la invención en las que más de un 80 % en volumen del disolvente, con respecto al volumen total de disolvente, sea un disolvente orgánico, por ejemplo más de un 90 %, preferentemente más de un 95 %.

Una contribución adicional para conseguir el objetivo de la presente  
15 invención se realiza mediante una matriz polimérica que comprende el rGO de la presente invención y un polímero.

De acuerdo con la presente invención, el polímero puede ser un polímero líquido a temperatura ambiente o soluble en el disolvente usado en la suspensión o el polvo húmedo de la invención. Por ejemplo, un poliol, una  
20 silicona o un poliéster. Los inventores han obtenido matrices de un polímero líquido (por ejemplo en polioles) que son estables durante al menos 15 días tal como se mide en un Turbiscan®. Los polioles se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en polioles rellenos (también conocidos como polioles poliméricos), polioles poliméricos de poliadición de poliisocianato (PIPA),  
25 politetrahidrofurano (glicoles de politetrametileno), polioles de poliéster, polioles



de poli(caprolactona), polioles de policarbonato, polioles de polibutadieno, polioles acrílicos, polioles de polisiloxano, polioles de poliéter para espumas de poliuretano rígido (polioles amínicos), polioles rígidos basados en la alcoxilación de compuestos aromáticos, condensados con aldehídos (polioles de Mannich), polioles de poliéter basados en Novolac, polioles basados en bisfenol A, dioles basados en resorcinol, polioles basados en melamina para poliuretanos rígidos, polioles de poliéster aromáticos procedentes de residuos de tereftalato de polietileno (botellas, películas, fibras), polioles de poliéster aromáticos basados en anhídrido ftálico, polioles procedentes de fuentes renovables, polioles oleoquímicos, polioles retardantes de la llama, polioles que contienen cloro y bromo, polioles de fósforo, ésteres de ácido orto-fosfórico, ésteres de ácido fosforoso, polioles de fosfonato, polioles de óxido de fosfina, polioles fosforamídicos, polioles hiperramificados y polioles dendríticos, y oligopolioles derivados de la recuperación química (por ejemplo de residuos de PU, de la hidrólisis de polímeros de PU, de la glucólisis de polímeros de PU, de la aminólisis de polímeros de PU).

Es adecuado cualquier polímero con el que la suspensión o el polvo húmedo puedan formar una mezcla. Ejemplos no limitantes de polímeros se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en una olefina, un polímero acrílico, un polímero estirénico o un polímero vinílico y copolímeros de los mismos, un poliéter, una poliamida (por ejemplo, una poliamida termoplástica), un poliacetal, un policarbonato, un poliéster, un poliuretano, un LCP (polímeros de cristal líquido), un polihidroxicanoato (PHA), una PEEK (poliarileter éter cetona), un ABS (acrilonitrilo butadieno estireno), una poliétersulfona (PES), una PA (poliamida), una PSU/P/PPSU (poliarilsulfona), un POM

(polioximetileno), un PPA (poliftalamida), un PPS (sulfuro de polifenileno), un fluoropolímero (por ejemplo, fluoruro de polivinilideno) y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el polímero es ácido poliláctico (PLA), alcohol etileno-  
vinílico (EVOH), tereftalato de polietileno (PET), alcohol polivinílico (PVOH),  
5 PBT (tereftalato de polibutileno), PMMA (metacrilato de polimetilo), cloruro de polivinilo (PVC), ANS (acrilonitrilo estireno), PEI (polieterimida) o mezclas de los mismos.

Las poliolefinas se pueden seleccionar entre homopolímeros y copolímeros. Por ejemplo, polipropileno, HDPE, LLDPE, LDPE, UHMWPE,  
10 copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno y metilacrilato (EMA), copolímero de etileno y metacrilato de metilo (EMMA), copolímero de etileno y acrilato de etilo (EEA), copolímero de etileno y acrilato de propilo o copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA).

Asimismo, el polímero se puede seleccionar entre el grupo que consiste  
15 en polioles, resinas epoxi, resinas de poliéster, poliuretanos, cauchos naturales, poliisoprenos, policloroprenos, poliacrilatos, almidón, poliamidas y mezclas de los mismos. Se han obtenido una estabilidad y una dispersabilidad excelentes, por ejemplo, con poliol poliéteres y los poliuretanos resultantes de su reacción con poliisocianatos.

20 Igualmente, el polímero se puede seleccionar entre el grupo que consiste en un carbonato de polialquileno (PAC), un copolímero de bloques/aleatorio que comprende al menos un bloque de poliolefina, poliacrílico, poliestireno, polivinilo, poliéter, poliamida, poliéster o poliuretano y un elastómero.

El PAC (el usado en la práctica o teóricamente) procede de uno o más  
25 epóxidos seleccionados entre el grupo que consiste en óxido de alquileno (C<sub>2</sub>-

C<sub>20</sub>), alquiloxi (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), ariloxi (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>), arilalquiloxi (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquiloxi (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), óxido de cicloalquileno (C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>) y mezclas de los mismos. Ejemplos de compuestos epóxido no limitantes pueden ser uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, 5 óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de octeno, óxido de deceno, óxido de dodeceno, óxido de tetradeceno, óxido de hexadeceno, óxido de octadeceno, monóxido de butadieno, 1,2-epóxido-7-octeno, epifluorohidrina, epiclorhidrina, epibromhidrina, glicidil metil éter, glicidil etil éter, glicidil *n*-propil éter, glicidil *sec*-butil éter, glicidil *n*- o isopentil éter, glicidil *n*-hexil éter, glicidil *n*-heptil éter, 10 glicidil *n*-octil o 2-etilhexil éter, glicidil *n*- o isononil éter, glicidil *n*-decil éter, glicidil *n*-dodecil éter, glicidil *n*-tetradecil éter, glicidil *n*-hexadecil éter, glicidil *n*-octadecil éter, glicidil *n*-icocil éter, isopropil glicidil éter, butil glicidil éter, *tert*-butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, alil glicidil éter, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de cicloocteno, óxido de ciclododeceno, óxido de 15 alfa-pineno, 2,3-epoxi-norborneno, óxido de limoneno, dieldrina, 2,3-epoxi-propilbenceno, óxido de estireno, óxido de fenilpropileno, óxido de estilbena, óxido de cloroestilbena, óxido de dicloroestilbena, 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, benciloximetil-oxirano, glicidil metilfenil éter, clorofenil-2,3-epoxipropil éter, epoxipropil metoxifenil éter, bifenil glicidil éter, glicidil naftil éter, éster glicidílico 20 de ácido acético, propionato de glicidilo, butanoato de glicidilo, *n*-pentanoato de glicidilo, *n*-hexanoato de glicidilo, heptanoato de glicidilo, *n*-octanoato de glicidilo, 2-etilhexanoato de glicidilo, *n*-nonanoato de glicidilo, *n*-decanoato de glicidilo, *n*-dodecanoato de glicidilo, *n*-tetradecanoato de glicidilo, *n*-hexadecanoato de glicidilo, *n*-octadecanoato de glicidilo e icosanoato de 25 glicidilo.

El elastómero puede ser un compuesto elastomérico basado en etileno tal como caucho de etileno-propileno (EPR), caucho de etileno-propileno-monómero de dieno (EPDM) o copolímero de bloques de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), caucho de estireno-butadieno (SBR), copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), TPE-E (elastómero de poliéster termoplástico) o TPU (poliuretanos termoplásticos). Otros compuestos elastoméricos que se pueden usar son acrilonitrilo, policloropreno, caucho de poliacrilato, poliuretano, polietileno clorado, poliéster, poli(isobutileno), copolímeros de isobutileno e isopreno, copolímeros clorados de isobutileno e isopreno, copolímeros de butadieno y estireno, copolímeros de isopreno y estireno, copolímeros de bloques de butadieno y estireno, copolímeros de bloques de isopreno y estireno, copolímeros de bloques de isopreno y viniltolueno, copolímeros hidrogenados de butadieno y estireno, copolímeros de bloques de isopreno y estireno hidrogenados, copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, copolímeros de metacrilonitrilo y butadieno, copolímeros de acrilonitrilo e isopreno y copolímeros de metilacrilonitrilo e isopreno.

Otra contribución adicional para conseguir el objetivo de la presente invención es un procedimiento para la preparación de la matriz polimérica, que comprende mezclar un polímero con la suspensión de rGO de la invención. La mezcla se puede efectuar con agitación en solución o mezclando el polímero puro con la mezcla de la invención, dependiendo de las características reológicas. El procedimiento puede comprender también suspender el polímero y la mezcla de la invención en un disolvente adecuado o, si el polímero es líquido, mezclando el polímero y la mezcla de la invención. La mezcla se realiza normalmente a una temperatura superior a 25 °C para evaporar el

disolvente orgánico procedente de la mezcla de la invención. Si es posible, el polímero y la mezcla de la invención se mezclan con alto cizallamiento usando un dispositivo de alto cizallamiento, por ejemplo un rotor-estátor o un dispositivo de disolución, tal como se ha descrito anteriormente. El alto  
5 cizallamiento proporciona una dispersión aún mejor del rGO en el polímero y es adecuado para polímeros líquidos, tales como los polioles (por ejemplo, poliol poliéter). Se obtuvieron dispersiones más estables con poliol poliéteres que comprenden unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno, por ejemplo, poliol poliéteres que comprenden entre un 0,1 % en peso y un 20 % en peso de  
10 óxido de etileno con respecto al peso total de óxido de etileno y óxido de propileno.

Asimismo, el polvo húmedo de rGO de acuerdo con la invención proporciona también una excelente dispersión y se puede usar igualmente para preparar dichas matrices poliméricas.

15 La cantidad de rGO presente en la matriz polimérica de la invención puede variar de acuerdo con las necesidades específicas de cada caso y puede ser controlada por el experto en la técnica. La cantidad de rGO presente en la matriz polimérica puede estar entre un 0,001 % en peso y un 10 % en peso, por ejemplo, de un 0,1 % en peso a un 3,0 % en peso, con respecto al  
20 peso total de la matriz polimérica.

La temperatura a la que se combinan la mezcla de la invención y el polímero está comprendida normalmente entre 60 °C y 150 °C, preferentemente entre 70 °C y 130 °C, preferentemente entre 80 °C y 120 °C, está preferentemente por encima de 70 °C, preferentemente por debajo de 120  
25 °C, preferentemente entre 80 °C y 100 °C, preferentemente entre 90 °C y 100

°C y es preferentemente 95 °C. La temperatura de calentamiento debe ser suficiente para fundir el polímero (si es sólido) y para evaporar el disolvente orgánico presente en la suspensión o el polvo húmedo de la invención. Así pues, la temperatura debe ser ajustada por el experto en la técnica en cada caso, dependiendo del punto de fusión del polímero, entre otros factores.

También está dentro del alcance de la presente descripción una mezcla (es decir, una suspensión de rGO o un polvo húmedo de rGO de acuerdo con la invención) que no comprende tensioactivos. Las composiciones divulgadas en la técnica anterior, a pesar de su baja concentración de grafeno, requieren el uso de tensioactivos para estabilizar las suspensiones. Los inventores han descubierto que las suspensiones y los polvos húmedos de la presente divulgación son estables sin la necesidad de usar tensioactivos, incluso a concentraciones muy elevadas. Se prevé además dentro del alcance de la presente divulgación una suspensión que consiste en un óxido de grafeno reducido y uno o más disolventes orgánicos, en la que la concentración del óxido de grafeno reducido es superior a 0,3 mg/ml, por ejemplo está comprendida entre 0,3 mg/ml y 20,0 mg/ml, y en la que la mezcla es estable durante al menos 5 días tal como se mide en un Turbiscan®. Del mismo modo, también se prevé dentro del alcance de la presente invención un polvo húmedo de rGO que consiste en un disolvente orgánico y rGO y que tiene más de 15,0 mg de óxido de grafeno reducido por ml, preferentemente entre 15,0 mg/ml y 60,0 mg/ml, por ejemplo, entre 15,0 y 25,0 mg/ml, con respecto a la cantidad total del polvo húmedo de rGO, y que es obtenible mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar una dispersión acuosa de óxido de grafeno a una

temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y a un pH de 7,0 o superior, en presencia de un agente reductor y con alto cizallamiento para disminuir el tiempo de reacción requerido para completar la reducción y para reducir el tamaño de partícula del óxido de grafeno reducido, a fin de  
5 obtener una suspensión acuosa de óxido de grafeno reducido;

(b) lavar la suspensión acuosa de óxido de grafeno reducido resultante de la etapa (a) con un disolvente orgánico de modo que, durante el lavado, la concentración del óxido de grafeno reducido sea siempre superior a 0,3 mg/ml con respecto a la mezcla total, y ajustar la cantidad final de  
10 disolvente orgánico para obtener el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido.

En un aspecto alternativo de la invención, la suspensión de óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico es una suspensión en la que la concentración del óxido de grafeno reducido con respecto a la mezcla total es superior a 0,3 mg/ml, preferentemente está comprendida entre 0,3 mg/ml y  
15 20,0 mg/ml, y en la que el tamaño de partícula d90 del óxido de grafeno reducido tal como se mide mediante difracción láser es inferior a 100 micrómetros, preferentemente inferior a 80 micrómetros, por ejemplo inferior a 70 micrómetros, preferentemente inferior a 50 micrómetros o inferior a 40  
20 micrómetros. Los valores normales de d90 que se pueden obtener en las mezclas de la invención están comprendidos entre 1 micrómetro y 100 micrómetros, por ejemplo entre 2 micrómetros y 70 micrómetros, o entre 5 micrómetros y 60 micrómetros, o entre 5 micrómetros y 50 micrómetros, o entre 10 micrómetros y 40 micrómetros.

25 En un aspecto alternativo de la invención, el polvo húmedo de grafeno

reducido es un polvo que tiene más de 15,0 mg, preferentemente entre 15,0 mg y 60,0 mg, por ejemplo, entre 15,0 mg y 25,0 mg, de óxido de grafeno reducido por ml de un disolvente orgánico y obtenible mediante las etapas (a) y (b) tal como se ha descrito en el presente documento, y en el que el tamaño de

5 partícula d90 del óxido de grafeno reducido tal como se mide mediante difracción láser es inferior a 100 micrómetros, preferentemente inferior a 80 micrómetros, por ejemplo inferior a 70 micrómetros, preferentemente inferior a 50 micrómetros o inferior a 40 micrómetros. Los valores normales de d90 que se pueden obtener en el polvo húmedo de la invención están comprendidos

10 entre 1 micrómetro y 100 micrómetros, por ejemplo entre 2 micrómetros y 70 micrómetros, o entre 5 micrómetros y 60 micrómetros, o entre 5 micrómetros y 50 micrómetros, o entre 10 micrómetros y 40 micrómetros.

### **Procedimiento**

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de productos de rGO con una cinética mejorada de la reacción de reducción,

15 sin la aglomeración de las partículas de rGO y produciendo un rGO con una dispersabilidad mejorada en matrices poliméricas. No solo la suspensión resultante es adecuada para una dispersión eficaz en un polímero, sino que también lo es el polvo húmedo intermedio. El procedimiento comprende:

20 (a) hacer reaccionar una dispersión acuosa de óxido de grafeno con alto cizallamiento, a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y a un pH de 7,0 o superior, en presencia de un agente reductor, contribuyendo el alto cizallamiento a disminuir el tiempo de reacción requerido para completar la reducción y para reducir el tamaño de partícula del óxido de grafeno reducido,

25 a fin de obtener una suspensión de óxido de grafeno reducido;



(b) lavar la suspensión de óxido de grafeno reducido resultante de la etapa (a) con un disolvente orgánico de modo que la concentración del óxido de grafeno reducido sea siempre superior a 0,3 mg/ml con respecto a la mezcla total, a fin de obtener un polvo húmedo de óxido de grafeno reducido, preferentemente con una concentración superior a 15,0 mg/ml, preferentemente entre 15,0 mg/ml y 60,0 mg/ml, por ejemplo, entre 15,0 mg/ml y 25,0 mg/ml; y

(c) redispersar el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido obtenido en la etapa (b) en un disolvente orgánico para obtener la suspensión.

La redispersión de la etapa (c) se efectúa preferentemente con alto cizallamiento.

La presente invención proporciona también un procedimiento para la preparación de un polvo húmedo de óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico que tiene una concentración de óxido de grafeno reducido superior a 15,0 mg/ml, que comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar una dispersión acuosa de óxido de grafeno a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y a un pH de 7,0 o superior, en presencia de un agente reductor y con alto cizallamiento para disminuir el tiempo de reacción requerido para completar la reducción y para reducir el tamaño de partícula del óxido de grafeno reducido, a fin de obtener una suspensión de óxido de grafeno reducido;

(b) lavar la suspensión de óxido de grafeno reducido resultante de la etapa (a) con un disolvente orgánico de modo que, durante el lavado, la concentración del óxido de grafeno reducido sea siempre superior a 0,3 mg/ml con respecto a la mezcla total, y ajustar la cantidad final de

disolvente orgánico para obtener el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido.

El alto cizallamiento aplicado en los procedimientos o procedimientos de la presente invención (es decir, en la etapa (a) de ambos procedimientos para la preparación de una suspensión de rGO y de un polvo húmedo de rGO, o 5 previamente a la etapa (a) o durante la resuspensión de la etapa (c)) se consigue preferentemente con un mezclador de alto cizallamiento, preferentemente un rotor-estátor. Un mezclador de alto cizallamiento utiliza un impulsor giratorio o un rotor de alta velocidad, que funciona normalmente con 10 un motor eléctrico, que genera un flujo y un cizallamiento. En un mezclador de alto cizallamiento, la velocidad del fluido en el diámetro exterior del rotor es mayor que la velocidad en el centro del rotor y esta diferencia de velocidad es la que origina el cizallamiento. Un componente estacionario se usa en combinación con el rotor y se denomina estátor. El estátor crea un hueco de 15 espacio libre entre el rotor y él mismo y forma una zona de cizallamiento extremadamente elevado para el material a medida que sale del rotor. Preferentemente, la mezcla de alto cizallamiento se efectúa a más de 1000 r.p.m., preferentemente a más de 1200 r.p.m. o más de 1300 r.p.m., por ejemplo, entre 1000 r.p.m. y 5000 r.p.m.

20 La introducción de la mezcla de alto cizallamiento en los procedimientos de la presente invención mejora considerablemente la cinética de la reacción ya que se requieren tiempos de reacción mucho más cortos para completar la reducción. Además, usando el alto cizallamiento se evita la aglomeración del óxido de grafeno reducido. Una de las cuestiones más críticas en la reducción 25 del óxido de grafeno es la tendencia de las escamas a aglomerarse, ya que la

funcionalidad del oxígeno se reduce en la reacción de reducción. Por tanto, la presente invención divulga, en una realización preferida, un procedimiento en el que la exfoliación y la reducción del óxido de grafeno son simultáneas.

En una realización preferente de los procedimientos de la invención, la  
5 concentración de la dispersión acuosa de óxido de grafeno de la etapa (a) está entre 0,01 mg/ml y 10 mg/ml, preferentemente entre 0,05 y 5 mg/ml, preferentemente entre 2 mg/ y 5 mg/ml. Preferentemente, el propio GO se ha sometido a un procedimiento de alto cizallamiento antes de la reacción de reducción.

10 En principio, se puede usar cualquier base para ajustar el pH de la dispersión acuosa de óxido de grafeno sometida a alto cizallamiento. Preferentemente, la base se selecciona entre NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, piridina, urea. Por ejemplo, la base puede ser amoníaco (NH<sub>3</sub>). La reacción procede en  
15 condiciones básicas (pH de 7,0 o más), por ejemplo entre 7,0 y 11,0, preferentemente entre 8,0 y 10,0, más preferentemente el valor del pH es aproximadamente 9,0.

Se puede usar prácticamente cualquier agente reductor adecuado para reducir el GO. Agentes reductores adecuados se pueden encontrar en C.K.  
20 Chua y M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.* (2014). Por ejemplo, el agente reductor se selecciona entre el grupo de borohidruros tales como NaBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>3</sub>(CN), NaBH(OAc)<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>; hidruro de aluminio tal como LiAlH<sub>4</sub>; ácidos hidrohálicos tales como HI/AcOH, HI/TFA, HI, HBr, HBr-KOtBu; agentes reductores que contienen azufre tales como dióxido de tiourea/NaOH, dióxido de  
25 tiourea/NaOH/colato, dióxido de tiourea/NH<sub>3</sub>, etanotiol/AlCl<sub>3</sub>, reactivo de

Lawesson, NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NaOH, tiourea, tiofeno; agentes reductores que contienen nitrógeno tales como hidrazina, fenilhidrazina, hidroxilamina/NH<sub>3</sub>, hidroxilamina, pirrol, bencilamina, *p*-fenilendiamina, etilendiamina, urea/NH<sub>3</sub>, dimetil cetoxima/NH<sub>3</sub>, hexametilentetramina, polielectrolito, poli(amido amina);

5 agentes reductores que contienen oxígeno tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol bencílico, hidroquinona, ácido L-ascórbico/L-triptófano/NaOH, ácido L-ascórbico (vitamina C), ácido L-ascórbico/NH<sub>3</sub>, glucosa/NH<sub>3</sub>, dextrano/NH<sub>3</sub>; combinaciones de metales alcalinos tales como Zn/NH<sub>3</sub>, Zn/NaOH; aminoácidos tales como L-cisteína, glicina, L-lisina, L-

10 glutatión; extractos de plantas tales como té verde, hoja de hoja de *C. esculenta*, hoja de *M. ferrea Linn*, cáscara de *C. sinensis*, *R. damascena*; microorganismos tales como *Shewanella*, cultivo de *E. coli*, biomasa de *E. coli*, levadura de panadero/NADPH, raíces de zanahoria silvestre; proteínas tales como albúmina de suero bovino/NaOH y hormonas tales como melatonina/NH<sub>3</sub>.

15 Preferentemente, el agente reductor se selecciona entre el grupo de la hidrazina y la vitamina C. Más preferentemente, el agente reductor es la vitamina C.

Normalmente, la reacción de reducción requiere calentamiento, dependiendo la temperatura exacta de los reactivos usados y de las

20 condiciones, y el experto en la técnica puede ajustar la temperatura ideal en cada caso. Habitualmente la temperatura está entre 70 °C y 130 °C, por ejemplo entre 80 °C y 120 °C, está preferentemente por encima de 70 °C, preferentemente por debajo de 120 °C, preferentemente entre 80 °C y 100 °C, preferentemente entre 90 °C y 100 °C y es preferentemente 95 °C.

25 Disolventes orgánicos adecuados para el lavado del rGO de la etapa (b)

en cualquiera de los procedimientos de acuerdo con la invención se seleccionan entre el grupo de EtOH, MeOH, iPrOH, BuOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, éter etílico, acetato de etilo, DMF, NMP, DMSO. El disolvente orgánico puede ser un solo disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos.

5 Preferentemente, los disolventes orgánicos se seleccionan entre el grupo de la N,N'-dimetilformamida (DMF), la N-metilpirrolidina (NMP) y los alcoholes. Los disolventes orgánicos preferentes son alcoholes seleccionados entre el grupo del metanol, el etanol y el isopropanol. Más preferentemente, el disolvente orgánico seleccionado es el metanol. La etapa de lavado implica sustituir lo  
10 máximo posible el agua de la suspensión acuosa de rGO obtenida en la etapa (a) por el disolvente orgánico. Asimismo, en la etapa de lavado se elimina lo máximo posible de reactantes residuales, por ejemplo, agentes reductores o bases residuales usadas para ajustar el pH en la etapa de reducción (a). El procedimiento de lavado se puede ajustar para obtener una mezcla que tiene  
15 diferentes concentraciones de rGO, es decir, se puede ajustar la cantidad final del disolvente orgánico contenido en el polvo húmedo de rGO. Dicho disolvente de lavado normalmente es el mismo usado como disolvente orgánico en la suspensión de la invención, esto es, en la resuspensión del polvo húmedo de rGO.

20 La etapa de lavado (b) en cualquiera de los procedimientos de la invención se realiza de tal modo que impide el secado del rGO. Esto se logra manteniendo la concentración del rGO en el disolvente orgánico por encima de 0,3 mg/ml de mezcla en cualquier momento dado. Por ejemplo, por encima de 0,5 mg/ml o por encima de 1,0 mg/ml. El lavado se puede realizar, por ejemplo,  
25 en un extractor para sólidos. Extractores característicos son el extractor Soxhlet

o el extractor Kumagawa. Tal como se ha indicado anteriormente, la cantidad final de disolvente orgánico se puede ajustar a fin de obtener el polvo húmedo de rGO. Como cualquier experto en la técnica sabrá fácilmente, esto se puede conseguir intrínsecamente mediante el procedimiento de lavado, por ejemplo si

5 se realiza en un extractor Soxhlet, que efectúa de forma constante y simultánea el lavado con el disolvente orgánico y la filtración del rGO; es decir, se obtiene un polvo húmedo de rGO directamente si la etapa de lavado (b) se lleva a cabo en un extractor Soxhlet o mediante procedimientos equivalentes. Como cualquier experto en la técnica sabrá, de forma alternativa la suspensión

10 acuosa de rGO obtenida en la etapa (a) se puede filtrar y el rGO filtrado obtenido se puede lavar después con el disolvente orgánico y filtrar de nuevo. Las últimas etapas de lavado y filtración se pueden repetir si se considera necesario, hasta que, como última etapa, se ajusta la cantidad de disolvente orgánico de modo que se obtiene un polvo húmedo de rGO (es decir, que tiene

15 una concentración de rGO en el disolvente orgánico superior a 15 mg/ml). Se pueden usar procedimientos equivalentes, tales como la centrifugación y la decantación, la evaporación, o cualquier otro procedimiento conocido que permita separar un sólido de un líquido, a fin de llevar a cabo la etapa de lavado (b) de los procedimientos de la invención y llegar a una concentración

20 final de rGO en el disolvente orgánico superior a 15 mg/ml.

Una vez lavado, en el caso de preparar una suspensión de rGO, el polvo húmedo de rGO se resuspende en un disolvente orgánico a fin de obtener la suspensión de la invención. La resuspensión comprende preferentemente un alto cizallamiento. La suspensión es estable durante largos periodos de tiempo

25 e, incluso después de cierta sedimentación, se puede someter de nuevo a un

alto cizallamiento para recuperar una suspensión homogénea.

La suspensión así obtenida se puede filtrar para eliminar cualquier partícula grande posible.

Otra contribución para lograr el objetivo de la presente invención se realiza mediante un rGO obtenible mediante los procedimientos de acuerdo con la invención.

Otra contribución para conseguir el objetivo de la presente invención es una suspensión de un óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico, en la que la concentración del óxido de grafeno reducido es superior a 0,3 mg/ml, preferentemente está comprendida entre 0,3 mg/ml y 20,0 mg/ml, y siendo la suspensión estable durante al menos 5 días tal como se mide en un Turbiscan®, entendiéndose por estable que la variación de la transmitancia medida en el Turbiscan® es inferior al 10 % al cabo de 5 días; y siendo la mezcla obtenible mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- (a) hacer reaccionar una dispersión acuosa de óxido de grafeno a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y a un pH de 7,0 o superior, en presencia de un agente reductor y con alto cizallamiento para disminuir el tiempo de reacción requerido para completar la reducción y para reducir el tamaño de partícula del óxido de grafeno reducido, a fin de obtener una suspensión acuosa de óxido de grafeno reducido;
- (b) lavar la suspensión acuosa de óxido de grafeno reducido resultante de la etapa (a) con un disolvente orgánico de modo que la concentración del óxido de grafeno reducido orgánico sea siempre superior a 0,3 mg/ml con respecto a la mezcla total, a fin de obtener un polvo húmedo de óxido de grafeno reducido, preferentemente con una concentración superior a

15,0 mg/ml, por ejemplo comprendida entre 16,0 mg/ml y 25,0 mg/ml; y  
(c) redispersar el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido obtenido en  
la etapa (b) en un disolvente orgánico para obtener la suspensión.

Otra contribución adicional de la presente invención es una suspensión de  
5 un óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico, en la que la  
concentración del óxido de grafeno reducido es superior a 0,3 mg/ml, con  
respecto a la cantidad total de suspensión, y siendo la suspensión estable  
durante al menos 5 días tal como se mide en un Turbiscan®, entendiéndose por  
estable que la variación de la transmitancia medida en el Turbiscan® es inferior  
10 al 10 % al cabo de 5 días. Preferentemente, la concentración de óxido de  
grafeno reducido es superior a 1 mg/ml; por ejemplo, la concentración del óxido  
de grafeno reducido está comprendida entre 1 mg/ml y 10 mg/ml. En el rGO de  
la invención, el tamaño de partícula d90 del óxido de grafeno reducido tal como  
se mide mediante difracción láser puede ser de entre 2 micrómetros y 70  
15 micrómetros. De acuerdo con una realización particular del mismo, el  
disolvente orgánico es metanol.

Una contribución adicional de la presente invención es un polvo húmedo  
de un óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico, esto es, que tiene  
una concentración de óxido de grafeno reducido superior a 15,0 mg/ml, con  
20 respecto a la cantidad total del polvo húmedo de rGO, en el que el tamaño de  
partícula d90 del óxido de grafeno reducido tal como se mide mediante  
difracción láser es de entre 2 y 70 micrómetros. De acuerdo con una realización  
particular del mismo, la concentración del óxido de grafeno reducido puede ser  
de entre 16,0 y 25,0 mg/ml con respecto a la cantidad total del polvo húmedo  
25 de rGO.



Las suspensiones de rGO y el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido proporcionados en la presente invención se pueden usar para diferentes aplicaciones, en todos los campos de la medicina, la electrónica, el procesamiento de luz, la energía, los sensores o el medio ambiente, por ejemplo. Algunas aplicaciones no limitantes son en ingeniería de tejidos, como agentes de contraste, en administración de fármacos, en transistores, circuitos, tintas conductoras, recubrimientos, pinturas, sensores de presión, filtración de agua, materiales compuestos y muchas más.

#### EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan con la intención de ilustrar adicionalmente la presente invención, aunque en ningún caso se debe interpretar que limitan la presente invención.

##### Ejemplo 1: Síntesis de óxido de grafeno reducido

Se dispusieron 1,5 l de una dispersión de 4 mg/ml de óxido de grafeno en un recipiente de aluminio de 2 l. A continuación se añadió 1 ml de  $\text{NH}_3$  y 3 g de ácido ascórbico y la dispersión se mezcló a 1600 r.p.m. con alto cizallamiento en un dispositivo Dispermat® y a 95 °C (calentado con una placa calefactora, temperatura controlada por el dispositivo Dispermat® CN30F2) durante 1 h. La reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y después de esto se filtró la suspensión. El polvo húmedo negro se lavó después en un sistema Soxhlet con metanol durante la noche. De este modo nunca se dejó secar la muestra y dio como resultado un polvo húmedo estable. La resuspensión con alto cizallamiento de dicho polvo húmedo en metanol proporcionó una suspensión de rGO con una concentración de 8 mg/ml. Estas suspensiones de rGO fueron estables durante al menos 5 días.

Ejemplo 2: Síntesis de la matriz polimérica con rGO dispersado en la misma

Se prepararon diferentes matrices poliméricas siguiendo el procedimiento siguiente.

El polímero (200 g) se dispuso en un recipiente de Dispermat® (alto  
5 cizallamiento). La matriz se calentó con una placa calefactora hasta 80 °C y se agitó a 800 r.p.m. La dispersión rGO/MeOH preparada en el ejemplo 1 (8 mg/ml) se añadió después en porciones al polímero y se mantuvo durante la noche para asegurar que todo el MeOH se había evaporado. La matriz polimérica final tenía una concentración de un 1 % en peso de rGO.

10 Los polímeros usados en cada caso eran: (i) una resina epoxi; (ii) el polioliol 1; y (iii) el polioliol 4 (véase el ejemplo 4 para una descripción).

Las matrices poliméricas resultantes presentaban una dispersión mucho mejor. Esto se puede observar a simple vista, tal como se muestra en las figuras 1 y 2.

15 Ejemplo 3: Resultados de las mezclas de rGO con disolvente y comparación entre la mezcla de alto cizallamiento y de cizallamiento convencional en suspensiones de rGO altamente concentradas

Para ensayar el procedimiento de la invención y las propiedades del rGO así obtenido, se prepararon diferentes mezclas de rGO en metanol (8 mg/ml).  
20 En primer lugar, se llevó a cabo la etapa de reducción, utilizando un agitador mecánico convencional (muestras comparativas/condiciones 1 y 2, tabla 1) o un mezclador de alto cizallamiento. La solución de GO de partida tenía 4,0 mg/ml de GO, que es una concentración mucho mayor que las divulgadas en la técnica anterior, que normalmente es de aproximadamente 0,1 mg/ml. La  
25 temperatura se mantuvo a 95 °C, mientras se ensayaban los diferentes

procedimientos de agitación, tiempos de reacción y velocidades. Los resultados se muestran en la tabla 1. En esta tabla se observa claramente cómo el mezclador de alto cizallamiento mejora la mezcla entre los reactantes y reduce el tiempo de reacción a la mitad. Aún más sorprendentemente, el alto cizallamiento proporciona rendimientos más elevados. Además, la reducción se produce de forma más eficaz y el contenido de oxígeno es inferior cuando se usa un mezclador de alto cizallamiento. Esto se puede observar cuando se compara el contenido de oxígeno de las muestras comparativas 1 y 2 (15 % de oxígeno) con el de las muestras preparadas de acuerdo con el procedimiento de la presente invención (9-13 % de oxígeno).

Condiciones	Instrumento	Parámetros		Rdto de producto (%)	Contenido de oxígeno (%)
		r.p.m./energía	t (min)		
1 (comp.)	Agitador mecánico	1000	90	75	15
2 (comp.)	Agitador mecánico	1500	90	75	15
3	Mezclador de alto cizallamiento	1000	45	75	13
4	Mezclador de alto cizallamiento	1500	45	80	12
5	Mezclador de alto cizallamiento	2800	45	85	9
6	Mezclador de alto cizallamiento	5000	45	91	9

Tabla 1

Asimismo, se observó una mejora notable en el tamaño de partícula (medido mediante difracción láser).

El análisis de difracción láser se llevó a cabo en un equipo MALVERN

Mastersizer 2000. El medio de dispersión era metanol. El índice de refracción estimado para el grafeno es 2,417. No se realizó un pretratamiento de las muestras. El análisis de difracción láser implica efectuar 5 mediciones. El resultado final corresponde a la media de estos 5 resultados para cada muestra y se presenta en forma de índice d10, d50 y d90 (% en volumen).

Los resultados se muestran en la tabla 2.

rGO	d <sub>10</sub> (micrómetros)	d <sub>50</sub> (micrómetros)	d <sub>90</sub> (micrómetros)
Agitación convencional (seco)	10,3	58,9	200
Agitación convencional (en MeOH)	8,1	32,4	118,3
Mezclador de alto cizallamiento (en MeOH)	2,1	6,9	21,6

Tabla 2

Además, el tamaño de partícula menor del rGO producido en la invención es claramente visible a simple vista, lo que indica menos aglomeración de las partículas. Tal como se muestra en la figura 1, en una matriz polimérica preparada de acuerdo con la presente invención mezclando el polímero con una mezcla de acuerdo con la invención (en forma de una suspensión húmeda), el material estaba totalmente integrado en la matriz (muestra (b)), mientras que en la muestra (a) preparada mezclando rGO seco con el polímero se observaron aglomerados. Esta mejora se confirmó además mediante el microscopio óptico, tal como se muestra en la figura 2.

Para obtener una medición precisa de la estabilidad de los productos

obtenidos, ya sea una suspensión de acuerdo con la invención o ya sea una matriz de polímero líquido que contiene el rGO descrito en el presente documento, se midió la estabilidad en un Turbiscan®. Inmediatamente después de la preparación, se colocó cada muestra en una celda que tenía un diámetro

5 de 2 cm y una altura de 40 mm, y se analizó en el Turbiscan®. El Turbiscan® irradió la muestra a una altura dada de la muestra, en este caso por el centro (20 mm) con una longitud de onda de láser de 800 nm, para establecer la transmitancia inicial (denominada también "cero"). Este procedimiento se repitió en las mismas condiciones para la muestra que se estaba analizando en

10 diferentes momentos. Una muestra estable exhibe una curva plana a lo largo del tiempo, lo que significa que la transmitancia a través de la muestra no varía con el tiempo y, por tanto, las partículas están distribuidas uniformemente a lo largo de la suspensión sin cambios significativos en ningún momento dado. A medida que la suspensión se hace inestable, las partículas comienzan a

15 agregarse y a depositarse hacia el fondo de la celda. Como resultado, la transmisión medida cambia con el tiempo. La variación de la transmitancia se representó frente al tiempo como un porcentaje de cambio por unidad de tiempo (véase la figura 3). Las muestras se dejaron en reposo a 25 °C en la oscuridad durante diferentes periodos de tiempo, que variaban de unos pocos

20 minutos a meses. Todas las mediciones se efectuaron a 25 °C y 0,10 MPa y siempre en las mismas condiciones para una muestra dada. Una muestra se consideró estable si la variación de la transmitancia era inferior al 10 % al cabo de 5 días. Todas las muestras preparadas de acuerdo con la invención con alto cizallamiento (muestras 3, 4, 5 y 6 de la tabla 1) eran estables durante al

25 menos 5 días en las condiciones anteriores. Por otro lado, las mezclas

preparadas en condiciones convencionales (muestras comparativas 1 y 2 de la tabla 1) eran inestables, incluso después de tan solo unas pocas horas.

Ejemplo 4: Matriz polimérica usando polioli poliéteres y poliuretanos termoplásticos

- 5 En un primer ensayo, se mezclaron los polímeros con rGO seco, dando como resultado mezclas inestables. Por otro lado, se mezcló una suspensión de acuerdo con la invención con diferentes polioli con alto cizallamiento, y el disolvente (metanol) se evaporó (la evaporación total se ensayó para las mezclas C y E empleando DSC). La matriz polimérica resultante (1 % en peso
- 10 de rGO con respecto al peso total de polímero y rGO) era estable a lo largo del periodo de observación, es decir, durante al menos dos meses, tal como se mide en un Turbiscan® siguiendo los procedimientos descritos previamente. En la tabla 3 se puede encontrar un resumen de los resultados.

Polímero	Forma del rGO	Matriz polimérica	Filtración	¿Estable?
Poliol 1	Polvo seco (comparativo)	-	-	NO
Poliol 2		-	-	NO
Poliol 3		-	-	NO
Poliol 1	Suspensión en metanol de acuerdo con la invención	A	NO	SÍ
Poliol 4		B	NO	SÍ
Poliol 1		C	SÍ	SÍ
Poliol 4		D	SÍ	SÍ
Poliol 5		E	SÍ	SÍ

- 15 Polioli 1 (Alcupol F5511): copolímero triol de óxido de etileno y óxido de propileno; IOH= 55 mg de KOH/g; peso molecular promedio = 3000 Da; viscosidad a 25 °C = 490 mPa.s

Polioli 2 (Alcupol F3231): copolímero triol de óxido de etileno y óxido de

propileno; IOH= 32 mg de KOH/g

Poliol 3 (Alcupol F3531): copolímero triol de óxido de etileno y óxido de propileno; IOH= 35 mg de KOH/g; viscosidad a 25 °C = 800 mPa.s

5 Poliol 4 (Alcupol D2021): polipropilenglicol; peso molecular promedio = 2000 Da; IHO = 56 mg de KOH/g; viscosidad a 25 °C = 300 mPa.s

Poliol 5 (Alcupol D1011): polipropilenglicol; peso molecular promedio = 1000 Da; IHO = 110 mg de KOH/g; viscosidad a 25 °C = 150 mPa.s

En todas las matrices poliméricas de acuerdo con la invención, se observó un aumento de la viscosidad con respecto al polímero puro. Por ejemplo, la viscosidad del polioliol 1 era de 490 mPa.s, mientras que la viscosidad de la matriz polimérica C era de 4079 mPa.s; el polioliol 5 tenía una viscosidad de 150 mPa.s, mientras que la de la matriz polimérica E era de 747 mPa.s. Se usaron las matrices poliméricas C y E para obtener espumas de poliuretano termoplástico mediante polimerización con diisocianato de metilendifenilo (MDI) y butanodiol (BD).

10

15

#### Ejemplo 5: Matriz polimérica a partir de un polvo húmedo de rGO y una resina epoxi

El polvo húmedo obtenido en el ejemplo 1 (producto antes de la resuspensión que tenía una concentración de 17 mg/ml) se mezcló en un Dispermat® con una resina epoxi y el disolvente residual se evaporó. Tal como se observa en la figura 4, la imagen del microscopio óptico muestra una dispersión homogénea de rGO de grano fino. Se obtuvieron resultados similares con el polvo húmedo de rGO en concentraciones de hasta 200 mg/ml.

20

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una suspensión de un óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico, en donde la concentración del  
5 óxido de grafeno reducido es superior a 0,3 mg/ml y en donde la suspensión es estable durante al menos 5 días tal como se mide en un Turbiscan®,  
entendiendo por estable que la variación de la transmitancia medida en el Turbiscan® es inferior al 10 % al cabo de 5 días, comprendiendo dicho  
procedimiento las etapas de:
- 10 (a) hacer reaccionar una dispersión acuosa de óxido de grafeno a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y a un pH de 7,0 o superior, en presencia de un agente reductor y con alto cizallamiento para disminuir el tiempo de reacción requerido para completar la reducción y para reducir el tamaño de partícula del óxido de grafeno reducido, a fin de  
15 obtener una suspensión acuosa de óxido de grafeno reducido;
- (b) lavar la suspensión acuosa de óxido de grafeno reducido resultante de la etapa (a) con un disolvente orgánico de modo que la concentración del  
óxido de grafeno reducido sea siempre superior a 0,3 mg/ml, con respecto a la mezcla total, para obtener un polvo húmedo de óxido de grafeno  
20 reducido; y
- (c) redispersar el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido obtenido en la etapa (b) en un disolvente orgánico para obtener la suspensión.
2. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación 1, en donde el  
25 disolvente orgánico de la etapa (b) es igual que el disolvente orgánico de la



etapa (c).

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el disolvente orgánico es metanol.

5

4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la suspensión acuosa del óxido de grafeno se somete a alto cizallamiento antes de la etapa (a).

10 5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el agente reductor se selecciona entre el grupo que consiste en vitamina C e hidrazina.

6. Una suspensión de óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico,  
15 en donde la concentración del óxido de grafeno reducido es superior a 0,3 mg/ml y en el que la suspensión es estable durante al menos 5 días tal como se mide en un Turbiscan®, entendiéndose por estable que la variación de la transmitancia medida en el Turbiscan® es inferior al 10 % al cabo de 5 días.

20 7. Una suspensión de óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la concentración del óxido de grafeno reducido es superior a 1 mg/ml.

8. La suspensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 y  
25 7, en donde la concentración del óxido de grafeno reducido está comprendida

entre 1 mg/ml y 10,0 mg/ml.

9. La suspensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde el tamaño de partícula d90 del óxido de grafeno reducido tal como se mide mediante difracción láser es de entre 2 y 70 micrómetros.
10. La suspensión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde el disolvente orgánico es metanol.
- 10 11. Un procedimiento para la preparación de un polvo húmedo de óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico que tiene una concentración de óxido de grafeno reducido superior a 15,0 mg/ml, que comprende las etapas de:
- 15 (a) hacer reaccionar una dispersión acuosa de óxido de grafeno a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y a un pH de 7,0 o superior, en presencia de un agente reductor y con alto cizallamiento para disminuir el tiempo de reacción requerido para completar la reducción y para reducir el tamaño de partícula del óxido de grafeno reducido, a fin de obtener una suspensión acuosa de óxido de grafeno reducido;
- 20 (b) lavar la suspensión acuosa de óxido de grafeno reducido resultante de la etapa (a) con un disolvente orgánico de modo que, durante el lavado, la concentración del óxido de grafeno reducido sea siempre superior a 0,3 mg/ml con respecto a la mezcla total, y ajustar la cantidad final de disolvente orgánico para obtener el polvo húmedo de óxido de grafeno
- 25 reducido.

12. Un polvo húmedo de óxido de grafeno reducido en un disolvente orgánico, que tiene una concentración de óxido de grafeno reducido superior a 15,0 mg/ml, en donde el tamaño de partícula d90 del óxido de grafeno reducido tal como se mide mediante difracción láser es de entre 2 y 70 micrómetros.

5

13. El polvo húmedo de óxido de grafeno de acuerdo con la reivindicación 12, que tiene una concentración de óxido de grafeno reducido de entre 16,0 y 25,0 mg/ml.

10

14. Una matriz polimérica que comprende un polímero y el óxido de grafeno reducido contenido en la suspensión definida en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 u obtenido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o en el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido definido en cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13, o en el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido obtenido de acuerdo con el procedimiento definido en la reivindicación 11.

15

15. La matriz polimérica de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el óxido de grafeno reducido está presente en la matriz polimérica en una cantidad que varía de un 0,001 % en peso a un 10 % en peso, con respecto al peso total de la matriz polimérica.

20

16. La matriz polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15, en donde el polímero es un polioli.

25

17. Un procedimiento para la preparación de la matriz polimérica definida en una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, que comprende mezclar un polímero con la suspensión definida en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 u obtenida mediante el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o con el polvo húmedo de óxido de grafeno reducido definido en una cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13 u obtenido de acuerdo con el procedimiento definido en la reivindicación 11, y eliminar el disolvente orgánico.

10

18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, que comprende calentamiento.

19. Un artículo que comprende la matriz polimérica definida en una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16.

15

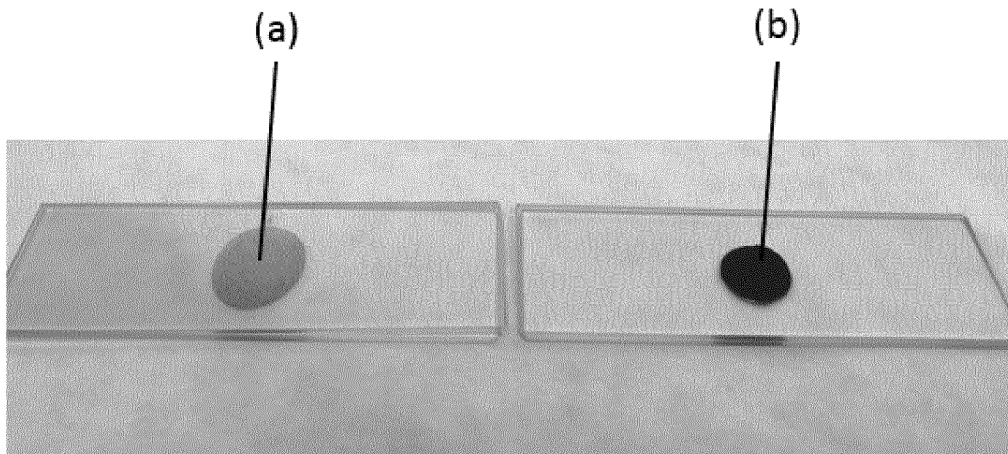


Figura 1

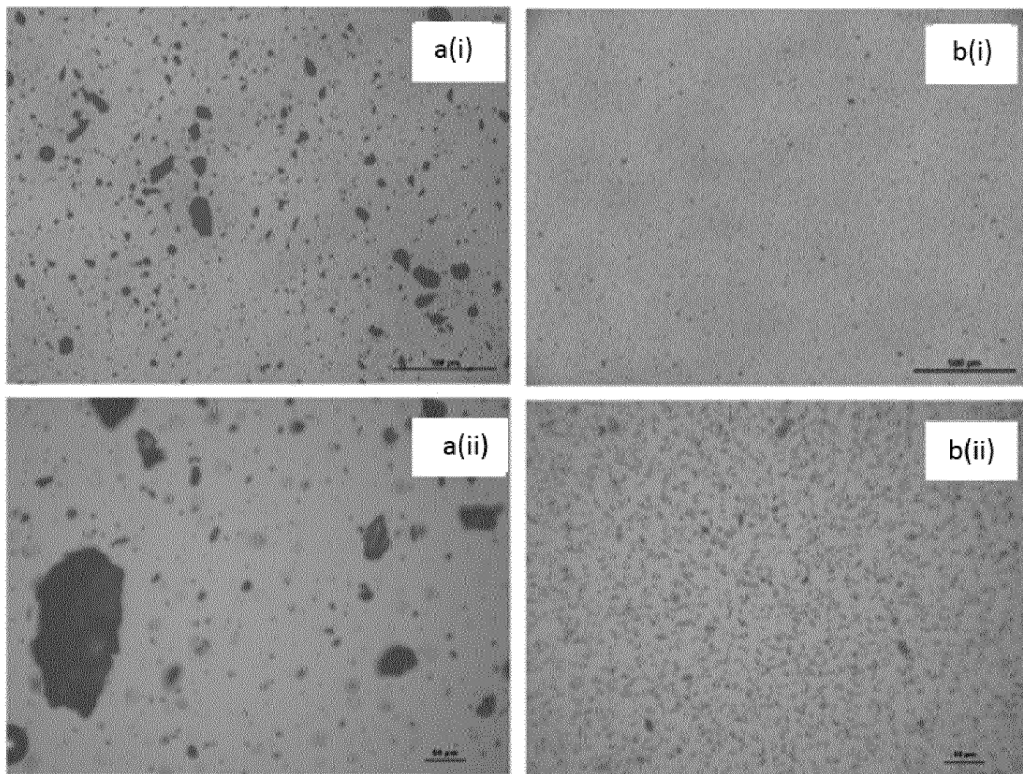


Figura 2

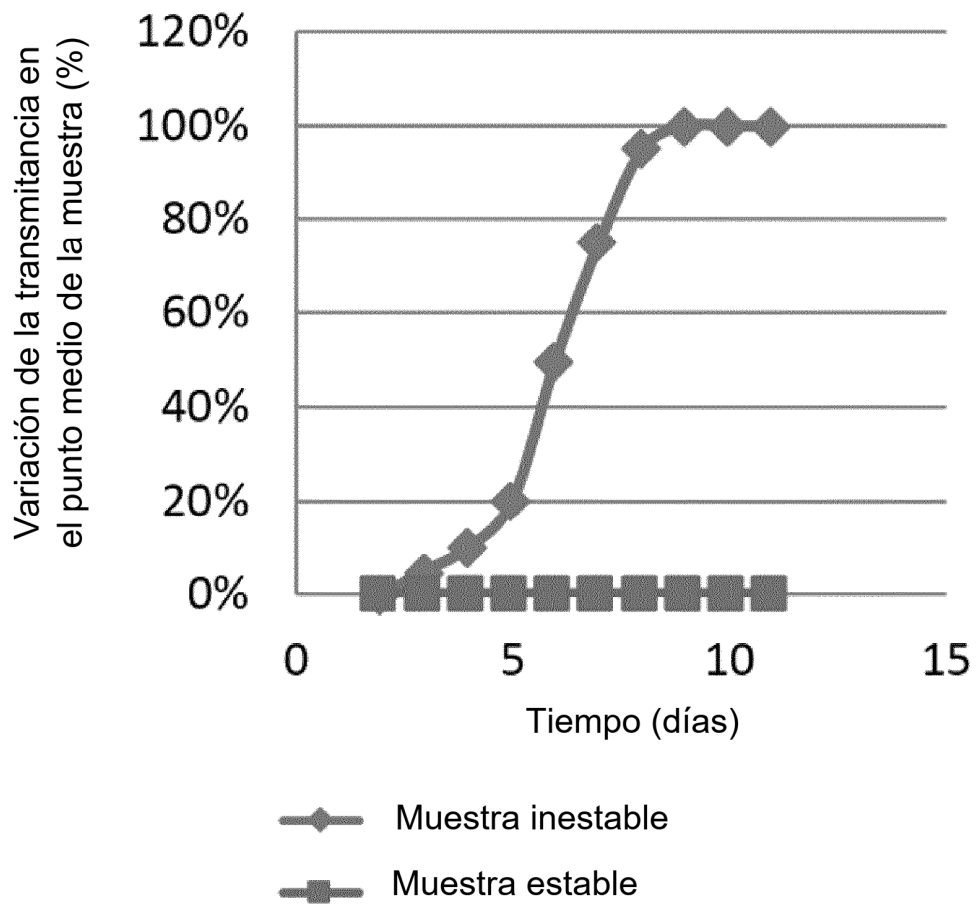
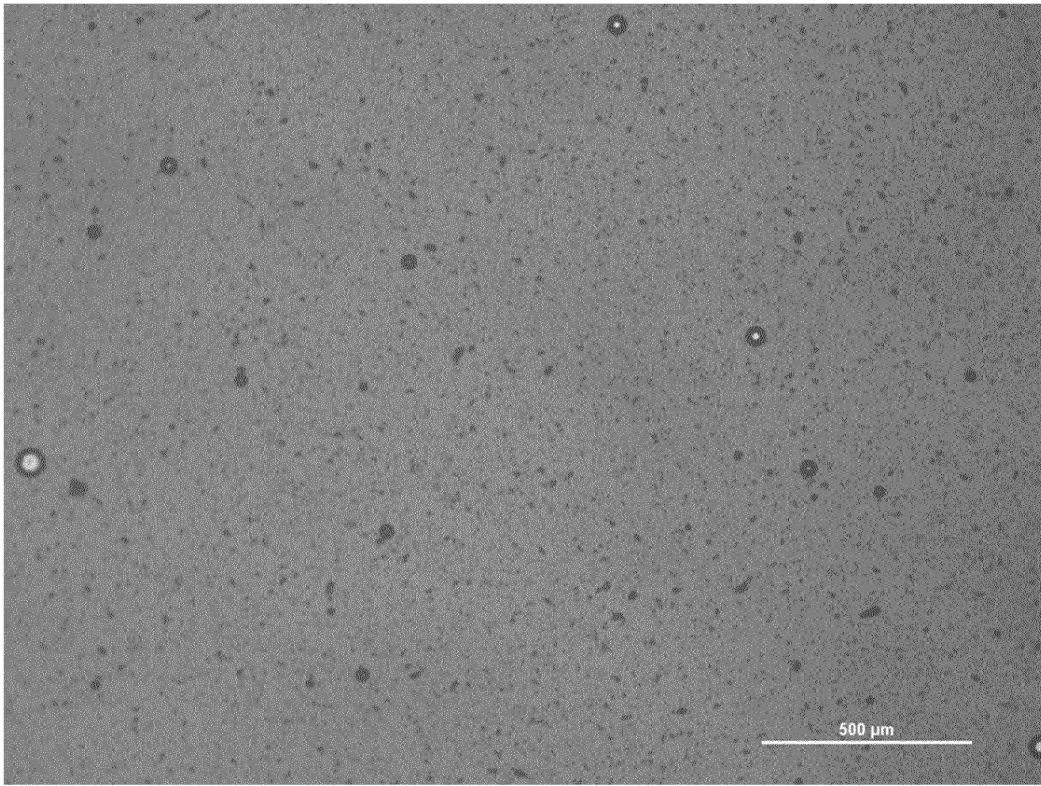
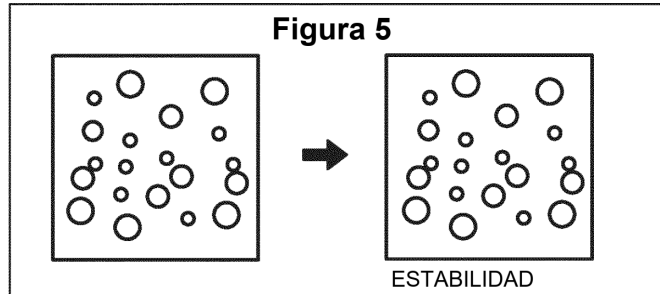


Figura 3

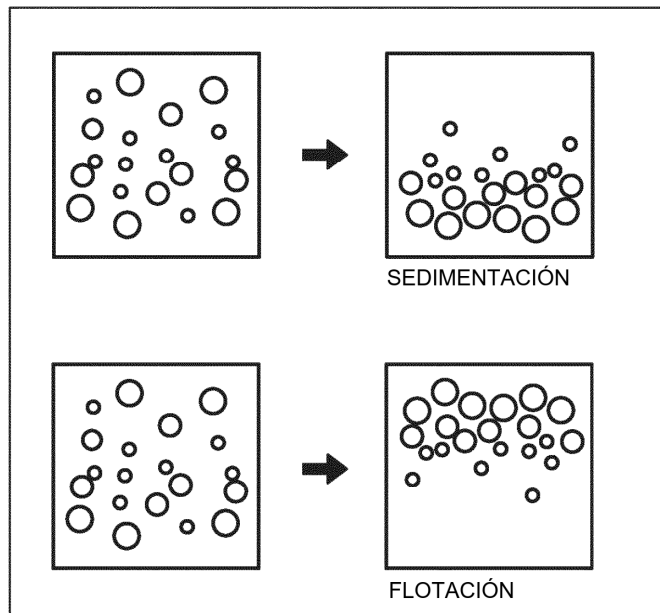


**Figura 4**

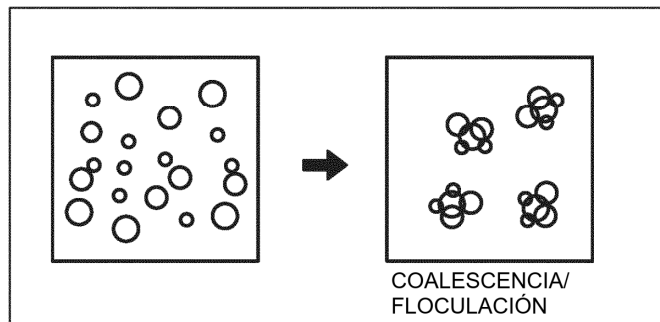
ESTABILIDAD



MIGRACIÓN DE LAS PARTÍCULAS



VARIACIÓN DEL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS



**Figura 5**