

COMPUESTO DE MATERIAL DE REFORZAMIENTO Y MATERIAL DE MOLDEADO

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un material compuesto de reforzamiento y a un material de moldeado.

Antecedentes de la técnica

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

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

20 De estos, el grafeno es superior a otros materiales de carbono en el aspecto de la productividad de masa, la manejabilidad, etc., así como su rendimiento, y las expectativas se han colocado en el grafeno en diversos campos. Sin embargo, cuando un material de reforzamiento tal como el grafeno se amasa en una resina, el material de reforzamiento necesita dispersarse uniformemente para exhibir suficientemente un efecto de mejora de las propiedades físicas.

25 Para obtener un grafeno de alta calidad que, por ejemplo, tenga menos capas de grafito, se ha considerado un método en el que se aplican ondas de ultrasonidos débiles al grafito natural en un disolvente (NMP) durante mucho tiempo (7-10 horas), se retiran después grandes aglomerados que se depositan en el fondo y el sobrenadante se centrifuga para concentrarlo, obteniendo de esta manera una dispersión de grafeno en la que el 20 % o más de los copos son de una única capa, el 40 % o más de los copos son de capas dobles o triples y menos del 40 % de los copos son de 10 capas o más de un material de grafito y se dispersan a aproximadamente 0,5 g/l (Bibliografía de Patentes 35 2).

Lista de Citas

Bibliografía de Patentes

- BPT 1: JP-A-2010-254822 ([0032]-[0038])
BPT 2: JP-A-2014-201676 ([0048]-[0064])
5 BPT 3: JP-A-2014-210916 ([0043])
BPT 4: WO 2014/064432 (líneas 4-9 en la página 19)
BPT 5: JP-A-2013-079348 ([0083])
BPT 6: JP-A-2009-114435 ([0044])

Bibliografía distinta de Patentes

- 10 BDP 1: Structural Change of Graphite with Griding; autores: Michio INAGAKI, Hisae MUGISHIMA, y Kenji HOSOKAWA; 1 de febrero, 1973 (Recibido)
BDP 2: Changes of Probabilities P1, PABA, PABC with Heat Treatment of Carbons; autores: Tokiti NODA, Masaaki IWATSUKI, y Michio INAGAKI; 16 de septiembre, 1966 (Recibido)
15 BDP 3: Spectroscopic and X-ray diffraction studies on fluid deposited rhombohedral graphite from the Eastern Ghats Mobile Belt, India; G. Parthasarathy, Current Science, Vol. 90, No. 7, 10 de abril, 2006
BDP 4: Classification of solid carbon materials and their structural characteristics; Nagoya Institute of Technology; Shinji KAWASAKI

20 Sumario de la invención

{Problema Técnico}

- Sin embargo, los métodos desvelados en las Bibliografías de Patentes 1, 2 y 3 usan grafito en copos disponible en el mercado, que difícilmente se dispersa únicamente amasando debido a la naturaleza agregante del grafito en copos, de esta manera no se
25 obtiene suficientemente un efecto del grafito en copos. Sin embargo, incluso cuando el material de grafito (20 % o más de los copos de una única capa, el 40 % o más de los copos de capas dobles o triples y menos del 40 % de los copos de 10 capas o más) obtenido por el método desvelado en la Bibliografía de Patentes 4 se mezcló en un disolvente, la cantidad de grafeno dispersada en el disolvente fue pequeña, y solamente
30 se pudo obtener una dispersión de grafeno diluido. Adicionalmente, aunque se considera que un sobrenadante se recoge y se concentra, toma un largo tiempo para que los tratamientos repitan las etapas de recoger y concentrar el sobrenadante, y hay un problema de la inferior eficacia de producción de una dispersión de grafeno. Como se desvela en la Bibliografía de Patentes 4, incluso sometiendo al grafito natural a un
35 tratamiento de ultrasonidos durante un largo tiempo, solamente se exfolian partes

débiles de la superficie, otras partes grandes no contribuyen a la exfoliación y se considera como un problema que la cantidad de grafeno exfoliado sea pequeña.

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

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

Además, para un fin de mejorar la fuerza de la tensión (resistencia a tensión), se ha realizado la adición de un material de reforzamiento (por ejemplo, Bibliografía de Patentes 1). En general, para aumentar la resistencia a la tensión, un material de reforzamiento (una carga) es adecuadamente un material tipo cuerda que incluye fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de celulosa y similares. Se ha propuesto además que el estrés de rendimiento de tensión se aumenta usando un compatibilizador para un fin de prevenir que un material tipo cuerda salga de un material base (Bibliografía de Patentes 6). Sin embargo se ha descubierto que la resistencia mecánica y similares que incluyen la resistencia a la tensión, etc. no se mejoran suficientemente solo añadiendo un material tipo cuerda. Se considera que la razón es que un material base es demasiado blando para que un material tipo cuerda salga con el material base.

Como se ha mencionado anteriormente, ha habido un problema en que una cantidad del grafeno que se exfolia es normalmente pequeña por el procesamiento de grafito natural sin ningún tratamiento. Sin embargo, como resultado de los estudios más recientes, llevando a cabo tratamientos predeterminados para que el grafito sirva como un material de origen, se obtiene un material de carbono basado en grafito (un precursor de grafeno) a partir del que el grafeno se exfolia fácilmente, siendo el grafeno capaz de dispersarse en una alta concentración o en un alto grado. Una parte o todo el precursor de grafeno se exfolia por ondas ultrasónicas, agitando y amasando para producir un material mixto “tipo grafeno” que contiene material del precursor de grafeno al grafeno. Un tamaño, grosor, etc. del tipo grafeno no se limita ya que son variables dependiendo de una cantidad de adición, un tiempo de procesamiento, etc. del precursor de grafeno, sin embargo, se prefiere que el tipo grafeno sea más en copos. Esto es, en otras palabras,

el material de carbono a base de grafito (el precursor de grafeno) es un tipo de grafito capaz de exfoliarse fácilmente y dispersarse como tipo grafito existiendo procesos o dispositivos de agitación y de amasado.

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

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

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

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

{Solución al problema}

Para resolver los problemas anteriormente descritos, un material compuesto de reforzamiento de la presente invención comprende al menos un material de reforzamiento, tipo grafeno exfoliado de un material de carbono a base de grafito y un material de reforzamiento, en un material base,

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

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

en la que

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

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

De acuerdo con las características, el material compuesto es excelente en resistencia mecánica. Esto es debido a que, se especula que, el efecto de aumentar un

módulo elástico de un material base en sí mismo y el efecto de prevenir que un material de reforzamiento salga se exhibieron sinérgicamente dispersando tipo grafeno en un material base. Entre la resistencia mecánica tal como el módulo de flexión, la resistencia a compresión, la resistencia a la tensión y el módulo de Young, el material compuesto es excelente en la resistencia a la tensión como un ejemplo.

5 El material de reforzamiento se caracteriza por ser una micropartícula en forma tipo cuerda, tipo cadena recta, lineal o tipo copo.

De acuerdo con la característica, la micropartícula se rodea del tipo grafeno, de esta manera puede ejercerse suficientemente una función de reforzamiento.

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

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

Una relación en peso del material de carbono basado en grafito al material de reforzamiento se caracteriza por ser 1/100 o más y menos de 10.

15 De acuerdo con la característica, una función de reforzamiento del material de reforzamiento puede ejercerse suficientemente.

El material de base se caracteriza por ser un polímero.

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

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

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

Un material de moldeado se caracteriza por comprender el material de reforzamiento compuesto.

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

Breve descripción de las figuras

{Fig. 1} La Figura 1 es una figura que muestra una estructura cristalina del grafito, donde (a) se refiere a una estructura cristalina de los cristales hexagonales, y (b) se refiere a una estructura cristalina de los cristales romboédricos.

30 {Fig. 2} La Figura 2 es un diagrama que muestra un perfil de difracción de rayos X del grafito natural general.

{Fig. 3} La Figura 3 es un diagrama que ilustra un aparato A de producción que usa un molino de chorros y plasma del Ejemplo 1.

35 {Fig. 4} La Figura 4 es una figura que ilustra un aparato B de producción que usa un

molino de bolas y un magnetrón del Ejemplo 1, donde (a) es un diagrama que ilustra un estado pulverizado, y (b) es un diagrama que ilustra un estado donde se recogen materiales a base de carbono en forma de grafito (precursores).

5 {Fig. 5} La Figura 5 es un diagrama que muestra un perfil de difracción de rayos X de un material de carbono a base de grafito de la Muestra 5 que se produjo utilizando el aparato productor B de acuerdo con el Ejemplo 1.

{Fig. 6} La Figura 6 es un diagrama que muestra un perfil de difracción de rayos X de un material de carbono a base de grafito de la Muestra 6 que se produjo utilizando el aparato productor A de acuerdo con el Ejemplo 1.

10 {Fig. 7} La Figura 7 es un diagrama que muestra un perfil de difracción de rayos X de un material de carbono a base de grafito de la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo.

{Fig. 8} La Figura 8 es un diagrama que muestra un aparato para producir una dispersión usando un material de carbono a base de grafito como precursor.

15 {Fig. 9} La Figura 9 es un diagrama que muestra los estados de dispersión de las dispersiones que se produjeron utilizando los materiales de carbono a base de grafito de la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo, y la Muestra 5 que se produjo utilizando el aparato productor B del Ejemplo 1.

20 {Fig. 10} La Figura 10 es una imagen de TEM de un material de carbono a base de grafito (grafeno) disperso en una dispersión.

{Fig. 11} La Figura 11 es una figura que muestra la distribución de estados de un material de carbono a base de grafito disperso en una dispersión que se produjo usando un material de carbono a base de grafito (precursor) de la Muestra 5, donde (a) es un diagrama que muestra una distribución de tamaños normal, mientras que (b) es un diagrama que muestra la distribución del número de capas.

25 {Fig. 12} La Figura 12 es una figura que muestra el estado de la distribución de un material de carbono a base de grafito dispersa en una dispersión que se produjo usando un material de carbono a base de grafito de la Muestra 1 que indica el ejemplo comparativo, donde (a) es un diagrama que muestra una distribución de tamaños normal, y (b) es un diagrama que muestra una distribución del número de capas.

30 {Fig. 13} La Figura 13 es un diagrama que muestra las distribuciones del número de capas de los materiales de carbono a base de grafito cada uno dispersado en dispersiones que se produjeron usando las Muestras 1 a 7 como precursores.

35 {Fig. 14} La Figura 14 es un diagrama que muestra las proporciones entre el grafeno

con 10 capas o menos y el contenido de cristales romboédricos dispersos en una dispersión.

{Fig. 15} La Figura 15 es una figura que muestra un estado de distribución de grafito cuando se varían las condiciones para producir una dispersión usando un material de carbono a base de grafito (precursor) de la Muestra 5 de acuerdo con el Ejemplo 2, donde (a) es un diagrama que muestra la distribución en un caso donde se combinaron un tratamiento ultrasónico y un tratamiento con microondas, mientras que (b) es un diagrama que muestra una distribución del número de capas en un caso donde se llevó a cabo un tratamiento ultrasónico.

{Fig. 16} La Figura 16 es un diagrama que muestra un valor de resistencia cuando se dispersó un material de carbono a base de grafito del Ejemplo 3 en una tinta conductora.

{Fig. 17} La Figura 17 es un diagrama que muestra la resistencia a la tracción cuando se amasó un material de carbono a base de grafito del Ejemplo 4 con una resina.

{Fig. 18} La Figura 18 es un diagrama que muestra un módulo elástico cuando se amasó un material de carbono a base de grafito del Ejemplo 5 con una resina.

{Fig. 19} La Figura 19 es una figura que muestra estados de distribución de materiales de carbono a base de grafito en una dispersión, dispersado en N-metilpirrolidona (NMP), para proporcionar una descripción suplementaria de un estado de dispersión del Ejemplo 5, donde (a) es un estado de distribución de la Muestra 12, y (b) es un estado de distribución de la Muestra 2.

{Fig. 20} La Figura 20 es un gráfico que muestra una resistencia a la tensión y un módulo de flexión de una pieza de ensayo del Ejemplo 6.

{Fig. 21} La Figura 21 es una imagen fotografiada MEB (vista en planta) de un precursor de grafeno.

{Fig. 22} La Figura 22 es una imagen fotografiada MEB (vista en perfil) de un precursor de grafeno.

{Fig. 23} La Figura 23 es una imagen fotografiada MEB (vista en sección transversal) de una resina en la que se dispersa el tipo grafeno.

{Fig. 24} La Figura 24 es una imagen fotografiada MEB (vista en perfil) del tipo grafeno en la Figura 23.

{Fig. 25} La Figura 25 es un gráfico que muestra una resistencia a la tensión y un módulo de flexión de una pieza de ensayo del Ejemplo 7.

{Fig. 26} La Figura 26 es un gráfico que muestra una resistencia a la tensión y un

módulo de flexión de una pieza de ensayo del Ejemplo 8 en el que se cambió una forma de un material de reforzamiento.

{Fig. 27} La Figura 27 es una vista esquemática que ilustra una forma de un material de reforzamiento del Ejemplo 8, donde (a) es una forma de fibras de vidrio y fibras de carbono, (b) es una forma de talco y (c) es una forma de sílice.

{Fig. 28} La Figura 28 es un gráfico que muestra una resistencia a la tensión y un módulo de flexión de una pieza de ensayo del Ejemplo 9 en la que se cambió una relación de precursor de grafeno a material de reforzamiento.

Descripción de las realizaciones

La invención se enfoca en una estructura cristalina del grafito, y, en primer término, se explicarán cuestiones relacionadas con la estructura cristalina. Se ha sabido que el grafito natural se clasifica en tres tipos de estructuras cristalinas, es decir cristales hexagonales, cristales romboédricos y cristales desordenados, dependiendo de la manera en que se superponen las capas. Como se muestra en la Figura 1, los cristales hexagonales tienen una estructura cristalina en la que las capas se disponen en el orden de ABABAB $\cdots$, mientras que los cristales romboédricos tienen una estructura cristalina en la que las capas se disponen en el orden de ABCABCABC $\cdots$.

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

Además, un método en el que el grafito se expande por calentamiento, en vez de hacerlo con fuerzas físicas tales como la pulverización, de esa manera rompiendo en copos al grafito. Sin embargo, incluso cuando el grafito se trata con una temperatura de aproximadamente 1.300 °C (1600 K), una proporción de cristales romboédricos es de aproximadamente el 25 % (Bibliografía no de Patentes 3). Adicionalmente, la proporción es de hasta aproximadamente el 30% incluso cuando se aplica al mismo una temperatura extremadamente alta de 3000 °C (Bibliografía no de Patentes 2).

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

Los cristales hexagonales (2H), que se incluyen en el grafito natural en un alto

nivel, son muy estables, y la fuerza de van der Waals entre sus capas de grafeno se muestran en la Ecuación 3 (Bibliografía de Patentes 2). Al aplicar una energía que supera esta fuerza, el grafeno se exfolia. Una energía necesaria para la exfoliación es inversamente proporcional al cubo del espesor. Por lo tanto, en un estado grueso donde se superponen numerosas capas, el grafeno se exfolia por una débil fuerza física por ejemplo por ondas ultrasónicas muy débiles. Sin embargo, en un caso donde el grafeno se exfolia a partir de un grafito algo delgado, se requiere una energía muy grande. En otras palabras, incluso si el grafito se trata durante un tiempo prolongado, solamente se exfolian partes débiles de la superficie, y las partes grandes se quedan sin exfoliar.

10
$$F_{vdw} = H \cdot A / (6\pi \cdot t^3)$$
 Ecuación 3

F_{vdw} : fuerza de van der Waals

H: Constante de Hamaker

A: Área superficial del grafito o el grafeno

t: Espesor del grafito o el grafeno

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

20

25

30

35

grafeno que usa el precursor de grafeno en ese orden en los ejemplos a continuación.

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

Adicionalmente, como el grafeno es un cristal con un tamaño medio de 100 nm o más, cuando el grafito artificial y el negro de carbón, que son materiales de carbono amorfos (microcristalinos) diferentes del grafito natural, se tratan de manera pareja, no puede obtenerse grafeno (Bibliografía no de Patentes 4).

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

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

{Ejemplo 1}

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

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

En la Figura 3, el símbolo 1 se refiere a una partícula de 5 mm o menos de un material de grafito natural (grafito en copos ACB-50 fabricado por Nippon Graphite Industries, Ltd.); el símbolo 2 se refiere a una tolva que almacena el material 1 de grafito natural; el símbolo 3 se refiere a una boquilla Venturi que descarga el material de grafito natural 1 desde la tolva 2; el símbolo 4 se refiere a un molino de chorros que emite chorros del aire que se ha bombeado desde un compresor 5, dividiéndose en ocho lugares, para permitir de esa manera que el material de grafito natural colisione contra el interior de una cámara en un chorro soplado; y el símbolo 7 se refiere a un generador de

plasma que pulveriza un gas 9, tal como oxígeno, argón, nitrógeno o hidrógeno, a través de una boquilla 8 desde un tanque 6 y que aplica un voltaje a una bobina 11, enrollada alrededor de la periferia exterior de la boquilla 8, desde un suministro eléctrico de alta tensión 10, generando de esa manera un plasma en el interior de la cámara del molino de chorros 4, y se proporciona el generador de plasma en cada uno de los cuatro lugares en el interior de la cámara. El símbolo 13 se refiere a una tubería que conecta entre sí al molino de chorros 4 y un recolector de polvo 14; el símbolo 14 se refiere al recolector de polvo, el símbolo 15 se refiere a un recipiente de recolección; el símbolo 16 se refiere a un material de carbono a base de grafito (precursor de grafeno); y el símbolo 17 se refiere a un soplador.

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

Las condiciones para el molino de chorros son como sigue.

Presión: 0,5 MPa

Volumen de aire: 2,8 m³/min

Diámetro interior de la boquilla: 12 mm

Caudal: aproximadamente 410 m/s

Las condiciones para el plasma son como sigue.

Potencia: 15 W

Voltaje: 8 kV

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

Caudal del gas: 5 L/min

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

Un gas que incluye materiales de carbono a base de grafito (precursores de

grafeno), que se ha hecho fluir desde la tubería 13 hacia un recipiente cilíndrico de la cámara del recolector de polvo 14, forma un flujo en espiral, y deja caer los materiales de carbono a base de grafito 16, que colisionan con la pared interna del recipiente, a un recipiente de recolección 15 a continuación, mientras se genera una corriente de aire ascendente en el centro de la cámara debido a una parte ahusada en la parte inferior de la cámara, y al gas se emite desde el soplador 17 (denominado efecto ciclón). De acuerdo con el aparato A de producción en este ejemplo, se usan aproximadamente 800 g de un precursor de grafeno a partir de 1 kg de las materias primas, es decir los materiales de grafito naturales 1. Se obtuvo un material a base de carbono en forma de grafito (precursores de grafeno) 16 (eficiencia de recuperación: aproximadamente un 80 %).

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

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

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

Las condiciones para el molino de bolas son como sigue.

Velocidad de rotación: 30 rpm

Tamaño del medio: $\phi 5$ mm

Especie del medio: bolas de circonia

Tiempo de pulverización: 3 horas

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

Potencia: 300 W

Frecuencia: 2,45 GHz

Método de irradiación: Intermitente

Se cargan 1 kg de materias primas naturales de carbono en forma de grafito 25 y 800 g del medio 24 dentro de la cámara del molino de bolas 20, la cámara se cierra, y la mezcla se trata con una velocidad de rotación de 30rpm durante 3 horas. Durante el
5 tratamiento, se irradia la cámara con microondas de manera intermitente (durante 20 segundos cada 10 minutos). Se considera que la irradiación con microondas actúa directamente sobre los átomos (electrones) de las materias primas, aumentando de esta manera las deformaciones de los cristales. Después del tratamiento, se retiran los medios 24 mediante el filtro 27, y de esta manera puede recolectarse un polvo de
10 aproximadamente 10 μm de materiales a base de carbono en forma de grafito (precursores) 28 en el recipiente de recolección 26.

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

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

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

Fuente : rayos Cu K α

Velocidad de barrido : 20 ° / min

Voltaje en el tubo : 40 kV

25 Corriente en el tubo : 30mA

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

En este punto, las mediciones del perfil de difracción de rayos X han utilizado los denominados valores estandarizados en el país y el extranjero en los últimos años. Este difractómetro de rayos X multipropósito con montaje horizontal de la muestra modelo Ultima IV fabricado por Rigaku Corporation es un aparato que puede medir el
35 perfil de difracción de rayos X de acuerdo con JIS R 7651:2007 “Measurement of

lattice parameters and crystallite sizes of carbon materials”. Además, la Tasa (3R) es la relación entre la intensidad de la difracción que se obtiene con la tasa (3R) = $P3 / (P3 + P4) \times 100$, incluso si se cambia el valor de la intensidad de la difracción, no cambia el valor de la Tasa (3R). Esto significa que la relación entre las intensidades de la difracción está estandarizada, y esto comúnmente se utiliza para evitar llevar a cabo la identificación de un valor absoluto dependiente de la sustancia y su valor no depende de los dispositivos de medición.

Como se muestra en la Figura 5 y la Tabla 1, la Muestra 5 producida mediante el aparato B de producción, que aplica un tratamiento con un molino de bolas y un tratamiento con microondas, tuvo altas tasas de las intensidades de pico P3 y P1, y una Tasa (3R) definida por la Ecuación 1 que muestra una tasa de P3 para una suma de P3 y P4 fue del 46 %. Adicionalmente, la relación entre las intensidades P1/P2 fue 0,012.

$$\text{Tasa (3R)} = P3/(P3+P4) \times 100 \dots \text{Ecuación 1}$$

en la que

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

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

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

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

{Tabla 1}

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

De la misma manera, como se muestra en la Figura 6 y la tabla 2, la Muestra 6

se produjo mediante el aparato A de producción, que aplica un tratamiento basado en el molino de chorros y un tratamiento basado en plasma, tuvo grandes tasas de intensidades de pico P3 y P1, y la Tasa (3R) fue del 51 %. Además, la relación de intensidad P1/P2 fue 0,014.

5

{Tabla 2}

	Intensidades de pico [recuentos·grado] (2 θ [°])
Cristales hexagonales 2H (100) [P1]	66 (42,43)
Cristales hexagonales 2H (002) [P2]	4.675 (26,49)
Cristales romboédricos 3R (101) [P3]	170 (43,37)
Cristales hexagonales 2H (101) [P4]	162 (44,63)

Adicionalmente, como se muestra en la Figura 7 y la tabla 3, la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo producido solo con el molino de bolas tuvo una pequeña tasa de una intensidad de pico P3, en comparación con las Muestras 5 y 6, y la Tasa (3R) fue del 23 %. Además, la relación de intensidades P1/P2 fue 0,008.

10

{Tabla 3}

	Intensidades de pico [recuentos·grado] (2 θ [°])
Cristales hexagonales 2H (100) [P1]	120 (42,4)
Cristales hexagonales 2H (002) [P2]	15.000 (26,5)
Cristales romboédricos 3R (101) [P3]	50 (43,3)
Cristales hexagonales 2H (101) [P4]	160 (44,5)

Por lo tanto, la Muestra 5 producida por el aparato B de producción del Ejemplo 1, y la Muestra 6 producida por el aparato A de producción del Ejemplo 1 tuvieron Tasas (3R) del 46 % y el 51 %, respectivamente, y se demostró que sus Tasas (3R)

15

fueron del 40 % o más, o el 50 % o más, en comparación con el grafito natural mostrado en la Figura 2 y la Muestra 1 que indica un ejemplo comparativo.

A continuación, se produjeron dispersiones de grafeno usando los precursores de grafeno anteriormente producidos, y se evaluó su facilidad en exfoliación de grafeno.

5 <En cuanto a las dispersiones de grafeno>

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

10 (1) se cargan 0,2 g de un material de carbono a base de grafito útil como precursor de grafeno y 200 ml de N-metilpirrolidona (NMP) que sirve como medio de dispersión en un vaso de precipitados 40.

 (2) El vaso de precipitados 40 se pone dentro de una cámara 42 de un generador de microondas 43, y se inserta un vibrador ultrasónico 44A de una bocina ultrasónica 44
15 dentro del medio de dispersión 41 desde la dirección superior.

 (3) Se activa la bocina ultrasónica 44, y se aplican ondas ultrasónicas de 20 kHz (100 W) de manera continua durante 3 horas.

 (4) Mientras se acciona la anterior bocina ultrasónica 44, se activa el generador de microondas 43 para aplicar microondas de 2,45 GHz (300 W) de manera intermitente
20 (irradiación durante 10 segundos cada 5 minutos) al mismo.

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

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

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

Además, la dispersión de grafeno producida de la manera anteriormente descrita se diluyó a una concentración observable, se recubrió sobre una probeta de muestra
35 (rejilla para MET), y la rejilla se secó. De esa manera, se observó el tamaño y el número

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

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

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

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

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

plasma, y fue una dispersión de grafeno que se produjo utilizando un precursor de grafeno que se había producido aplicando plasma de una mayor potencia que para la Muestra 6.

A partir de la Figura 13, en lo que respecta a las Muestras 2 y 3 que muestran Tasas (3R) del 31 % y el 38 %, respectivamente, las distribuciones del número de capas tienen picos del número de capas en un número de aproximadamente 13; esto es, las formas de las distribuciones son cercanas a las de una distribución normal (dispersiones usando las Muestras 2 y 3). En lo que respecta a las Muestras 4 a 7 que muestran Tasas (3R) del 40 % o más, las distribuciones del número de capas tienen picos en varios números de capas (grafeno delgado); esto es, las formas de las distribuciones son las de una denominada distribución log-normal. Por otro lado, en lo que respecta a la Muestra 1 que tiene una Tasa (3R) del 23 %, la distribución de la misma tiene un pico correspondiente a un número de capas de 30 o más (una dispersión que se hizo usando la Muestra 1). Esto es, se entiende lo siguiente: existe una tendencia que, en los casos donde la Tasa (3R) alcanza un 31 % o más, las formas de las distribuciones del número de capas difieren de la que tienen en los casos donde la Tasa (3R) es menor del 31 %; y además, en los casos donde la Tasa (3R) alcanza un 40 % o más, las formas de la distribuciones del número de capas difieren claramente de aquellas de los casos donde la Tasa (3R) es menor del 40 %. Además, puede entenderse que, en lo que respecta a las proporciones de grafeno de 10 capas o menos, la Tasa (3R) de la dispersión en la que se usó la Muestra 3 es del 38 %, mientras que la Tasa (3R) de la dispersión en la que se usó la Muestra 4 es del 42 %, y que, cuando la Tasa (3R) alcanza un 40 % o más, se aumenta rápidamente la proporción del grafeno de 10 capas o menos.

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

Además, los resultados que se obtienen al comparar las Tasas (3R) y las proporciones de grafeno de 10 capas o menos incluidas en los mismos se muestran en la Figura 14. Con referencia a la figura 14, se reveló que, cuando la Tasa (3R) alcanzó un 25 % o más, alrededor del 31 %, el grafeno de 10 capas o menos comenzó a aumentar

(mostrando una pendiente siempre creciente). Además, se reveló que, en aproximadamente el 40 %, el grafeno de 10 capas o menos aumentaba rápidamente (en lo que se refiere a las proporciones de grafeno de 10 capas o menos, mientras la Tasa (3R) de la dispersión en la que se usó la Muestra 3 fue del 38 %, la Tasa (3R) de la dispersión en la que se usó la Muestra 4 fue del 62 %, y la proporción del grafeno de 10 capas o menos aumentó rápidamente en un 24 % cuando la Tasa (3R) aumentó en un 4 %), y que el porcentaje de grafeno de 10 capas o menos contra el total de grafeno fue del 50 % o más. Además, los puntos de cuadrados negros en la Figura 14 corresponden cada uno a muestras diferentes, y allí se incluyen las Muestras 1 a 7 descritas anteriormente y otras muestras.

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

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

Además, un límite superior para la Tasa (3R) se considera que el límite superior

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

{Ejemplo 2}

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

La Figura 15 (b) muestra la distribución de un número de capas con respecto a una dispersión de grafeno que se obtuvo por un tratamiento ultrasónico usando el precursor de grafeno de la Muestra 5 (Tasa (3R) = 46 %) que se produjo utilizando el aparato productor B. Además, la Figura 15 (a) es la misma que la distribución mostrada en la Figura 11 (b) de la Muestra 5 producida mediante el aparato B de producción del Ejemplo 1.

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

{Ejemplo 3}

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

Se usaron la Muestra 1 (Tasa (3R) = 23 %), Muestra 3 (Tasa (3R) = 38 %), Muestra 5 (Tasa (3R) = 46 %) y Muestra 6 (Tasa (3R) = 51 %) del Ejemplo 1 como precursores de grafeno mezclados en una solución de agua y un alcohol del número de átomos de carbono de 3 o menos, que sirvió como agente para conferir conductividad,

en concentraciones adaptadas para tintas conductoras, produciendo de esta manera: TINTA1, TINTA3, TINTA5 y TINTA6, y se compararon sus valores de resistencias. En base a los resultados, a medida que las Tasas (3R) se volvieron mayores, los valores de la resistencia fueron menores.

5 {Ejemplo 4}

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

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

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

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

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

(a) Sin aditivos

(b) un agente dispersante general (estearato de cinc)

30 (c) un compatibilizante (un polímero modificado por injerto)

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

35 En el caso (a) donde no se añadió aditivo, la diferencia entre las resistencias a la

tracción fue pequeña.

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

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

10 El uso de estearato de cinc se explicó antes como ejemplo de agente dispersante. Sin embargo, pueden seleccionarse aquellos que sean apropiados para los compuestos. Como ejemplos de agentes dispersantes, pueden mencionarse los tensioactivos aniónicos (anión), tensioactivos catiónicos (catión), tensioactivos dipolares, y tensioactivos no iónicos. En particular, para el grafeno son preferibles los tensioactivos
15 aniónicos y tensioactivos no iónicos. Los más preferibles son los tensioactivos no iónicos. Ya que los tensioactivos no iónicos son tensioactivos que no se disocian en iones y que muestran propiedades hidrófilas debido a la formación de uniones por puentes hidrógeno con el agua, como se observa en los grupos oxietileno, grupos hidroxilo, cadenas de carbohidratos tales como los glucósidos, y similares, aunque no
20 posean el fuerte carácter hidrófilo como los tensioactivos iónicos los mismos presentan la ventaja de que se los puede utilizar en disolventes apolares. Además, esto es debido a que, al variar las longitudes de cadena de sus grupos hidrófilos, sus propiedades pueden cambiarse libremente de lipófilas a hidrófilas. Como tensioactivos aniónicos, son preferibles las sales de ácidos X (por ejemplo de ácido X, por ejemplo, ácido cólico, y
25 ácido desoxicólico), por ejemplo, SDC: desoxicolato de sodio, y ésteres fosfato. Además, como tensioactivos no iónicos, son preferibles los ésteres de glicerol y ácido graso, ésteres de sorbitán y ácido graso, etoxilatos de alcohol graso, polioxietileno alquil fenil éter, alquil glicósidos, y otros similares.

{Ejemplo 5}

30 Para verificar adicionalmente que los productos que se obtienen cuando la proporción (3R) es del 31 % o mayor son beneficiosos como precursores de grafeno, que se describieron anteriormente en el Ejemplo 1, se explicará de manera más detallada un ejemplo en el cual se amasó un precursor de grafeno con una resina en Ejemplo 5. Lo que sigue explica los módulos elásticos de los artículos moldeados en resina en los
35 cuales se utilizaron como precursores los materiales de carbono a base de grafito que

contenían las Muestras 1 a 7 del Ejemplo 1, con las Tasas (3R) graficadas en la Figura 14.

5 (1) Usando el material a base de carbono en forma de grafito descrito anteriormente como precursor, se mezclaron 5 % en peso de LLDPE (polietileno: 20201J producido por Prime Polimer Co., Ltd.) y 1 % en peso de un dispersante (tensioactivo no iónico) en agua de intercambio iónico, y el dispositivo descrito anteriormente ilustrado en la Figura 8 se accionó en las mismas condiciones, con lo cual se obtuvieron dispersiones de grafeno que contenían un 5 % en peso de grafeno y materiales de carbono a base de grafito.

10 (2) se amasaron 0,6 kg de la dispersión de grafeno que se obtuvo en (1) inmediatamente dentro de una resina de 5,4 kg usando una amasadora (del tipo amasadora presurizada WDS7-30 producida por Moriyama Co., Ltd.), con lo cual se produjeron gránulos. Las condiciones del amasado se describirán a continuación. Nótese que la relación de mezcla entre la resina y la dispersión se seleccionó de manera
15 tal que la cantidad del grafeno y materiales a base de carbono en forma de grafito que se mezclaron fuese finalmente del 0,5 % en peso.

(3) Los gránulos producidos en (2) se dieron forma de una pieza de ensayo de acuerdo con JIS K7161 1A (longitud: 165 mm, ancho: 20 mm, espesor: 4 mm) mediante una máquina de moldeo por inyección.

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

Las condiciones del amasado fueron como sigue.

25 Temperatura del amasado: 135 °C

Velocidad de rotación del rotor: 30 rpm

Tiempo de amasado: 15 minutos

Presurización en horno: aplicando 0,3 MPa durante 10 minutos después del inicio, y despresurizando a presión atmosférica después de transcurridos los
30 10 minutos.

En este punto, la dispersión de la dispersión de grafeno anteriormente descrita dentro de una resina se considera como sigue. Como el punto de fusión de la resina generalmente es de 100 °C o mayor, el agua se evapora en la atmósfera, pero en una amasadora de tipo prensa, el interior del horno se puede presurizar. En el interior del
35 horno, el punto de ebullición del agua se eleva de tal manera que la dispersión se

mantiene en forma líquida, por lo que puede obtenerse una emulsión de la dispersión y la resina. Después de aplicar presión durante un tiempo predeterminado, el interior se despresuriza gradualmente, lo que provoca que el punto de ebullición del agua disminuya, permitiendo de esa manera que el agua se evapore. En este punto, el grafeno confinado en el agua se deja en la resina. Esto provoca que el grafeno y los materiales de carbono a base de grafito se dispersen en la resina con una alta concentración.

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

Nótese que lo siguiente puede usarse como un medio para obtener la emulsión de la dispersión y la resina, diferente de la amasadora presurizada: un propulsor de productos químicos; una mezcladora de vórtice; una homomezcladora; una homogeneizadora de alta presión; una máquina HydroShear®; una mezcladora de chorros; un molino de chorros hidráulico; y un generador ultrasónico.

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

La tabla 4 ilustra la relación entre las Tasas (3R) de aproximadamente un 30 % y los módulos elásticos de los artículos moldeados en resina. Nótese que la Muestra 00 de la tabla 4 es una muestra de blanco que se amasó sin precursor, las Muestras 11 y 12 tienen Tasas (3R) entre la de la Muestra 1 y la de la Muestra 2, y la Muestra 21 tiene una Tasa (3R) entre la de la Muestra 2 y la de la Muestra 3.

{Tabla 4}

N.º de la Muestra	00	1	11	12	2	21	3	4
P3/(P3+P4)	-	23 %	25 %	28 %	31%	35 %	38 %	42 %
Módulo elástico (MPa) (Promedio de 5 veces)	175	197	196	199	231	249	263	272
Diferencia del blanco	-	12,4 %	12,0 %	13,9 %	31,7 %	42,1 %	50,0 %	55,6 %
Menos de 10 capas al dispersarse en NMP	-	10 %	12 %	25 %	25 %	30 %	38 %	62 %

N.º de la Muestra	00	1	11	12	2	21	3	4
(Referencia)								

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

Se considera que esta tendencia se atribuye a un acentuado aumento en el contenido de grafeno con 10 o menos capas del material delgado de carbono a base de grafito que está en contacto con la resina después de que la Tasa (3R) alcanza el 31 %. En este punto, en el Ejemplo 5, es imposible determinar el número de capas del grafeno por una observación con MET debido a las influencias del dispersante que se utiliza para obtener la dispersión en agua. Por lo tanto, solo como referencia, se considera que la razón del agudo incremento que se describió anteriormente se basa en la distribución de los números de capas del material de carbono a base de grafito que se ilustra en la tabla 4 al dispersarse en NMP. Se compararon la Muestra 12 y la Muestra 2 entre sí, y se descubrió que ambas proporciones de grafeno (el número de capas es de 10 o menos) fueron del 25 %. Por otro lado, como se ilustra en la Figura 19, en lo que respecta a la Muestra 2, la proporción entre los materiales delgados con menos del 15 capas fue mayor en comparación con la Muestra 12; en otras palabras, el material de carbono a base de grafito disperso con precursor tenía una mayor área superficial, lo que significa que el área del mismo en contacto con la resina se aumentó agudamente.

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

{Ejemplo 6}

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

De esta manera, los experimentos se realizaron añadiendo el precursor de grafeno producido por los métodos anteriores y una fibra de vidrio a una resina.

<Diversas condiciones>

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

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

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

Material de carbono basado en grafito: precursor de grafeno (producido por el método anterior),

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

<Condición de mezclado 1: velocidad de rotación 25 rpm x 10 min>

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

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

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

Dispositivo de medición: máquina de ensayo de fin general de tablero exacto AUTOGRAPH AGS-J fabricado por Kishida Chemical Shimadzu Corp.

<Procedimientos experimentales>

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

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

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

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

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

Tabla 5

	Relación de mezcla (% en peso)							Resistencia a tensión (MPa)	Módulo de flexión (GPa)
	P P	Compatibilizador	G F	Precursor de grafeno					
				tasa (3R) =23 % (Muestra 1)	tasa (3R) =31 % (Muestra 2)	tasa (3R) =35 % (Muestra 21)	tasa (3R) =42 % (Muestra 4)		
Ejemplo 6-1	86	1	10	3	-	-	-	73	3,9
Ejemplo 6-2	86	1	10	-	3	-	-	99	5,6
Ejemplo 6-3	86	1	10	-	-	3	-	108	6,2
Ejemplo 6-4	86	1	10	-	-	-	3	116	6,5
Ejemplo Comparativo 6-1	100	-	-	-	-	-	-	25	1,2
Ejemplo Comparativo 6-2	89	1	10	-	-	-	-	70	3,8
Ejemplo Comparativo 6-3	96	1	-	-	-	-	-	27	2,5

A partir de la Tabla 5 y la Figura 20, se observó que una resistencia a la tensión en los Ejemplos 6-2, 6-3 y 6-4 fue mayor que en Ejemplo 6-1 y los Ejemplos Comparativos 6-1, 6-2 y 6-3. En particular, cuando la tasa (R3) del precursor de grafeno alcanzaba el 31 % o más, se observó una tendencia remarcable en una resistencia a la
5 tensión, que aumentó un 30 % o más en comparación con los casos siendo la tasa (3R) el 0 % (Ejemplo comparativo 6-2) y siendo la tasa (3R) el 23 % (Ejemplo 6-1). Nótese que los datos de los ejemplos Comparativos 6-1 y 6-3, en los que GF no se incluye, no se grafican en la Figura 20.

Además, similarmente en el caso de la resistencia a la tensión, se observó que un
10 módulo de flexión en los Ejemplos 6-2, 6-3 y 6-4 fue mayor que en Ejemplo 6-1 y los Ejemplos Comparativos 6-1, 6-2 y 6-3. En particular, cuando la tasa (R3) del precursor de grafeno alcanzaba el 31 % o más, se observó una tendencia remarcable en un módulo de flexión, que aumentó un 40 % o más en comparación con los casos siendo la tasa (3R) el 0 % (Ejemplo comparativo 6-2) y siendo la tasa (3R) el 23 % (Ejemplo 6-1).

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

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

35 Cuando la tasa (3R) es el 35 % o más (Ejemplos 6-3 y 6-4), un módulo de flexión y una resistencia a la tensión son excelentes en comparación con los casos

siendo la tasa (3R) igual a o menor que esa. La razón se considera que la cantidad de tipo grafeno que provoca un aumento de un módulo elástico del PP se vuelve mayor en comparación con el caso de siendo la tasa (3R) el 31 % (Ejemplo 6-2).

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

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

{Ejemplo 7}

Se realizaron experimentos para obtener un artículo moldeado en resina usando
20 los precursores de grafeno producidos en los métodos anteriores.

<Diversas condiciones>

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

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

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

Material de carbono basado en grafito: precursor de grafeno (producido por los
métodos anteriores),

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

30 <Condición de mezclado 1: velocidad de rotación 25 rpm x 10 min>

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

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

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

Dispositivo de medición: máquina de ensayo de fin general de tablero exacto AUTOGRAPH AGS-J fabricado por Kishida Chemical Shimadzu Corp.

<Procedimientos experimentales>

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

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

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

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

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

{Tabla 6}

	Relación de mezcla (% en peso)							Resistencia a tensión (MPa)	Módulo de flexión (GPa)
	PP	Compatibilizador	GF	Precursor de grafeno					
				tasa (3R) =23 % (Muestra 1)	tasa (3R) =31 % (Muestra 2)	tasa (3R) =35 % (Muestra 21)	tasa (3R) =42 % (Muestra 4)		
Ejemplo 7-1	80,5	1,5	15	3	-	-	-	111	4,9
Ejemplo 7-2	80,5	1,5	15	-	3	-	-	138	6,2
Ejemplo	80,	1,5	15	-	-	3	-	143	6,6

	Relación de mezcla (% en peso)							Resistencia a tensión (MPa)	Módulo de flexión (GPa)
	PP	Compatibilizador	GF	Precursor de grafeno					
				tasa (3R) =23 % (Muestra 1)	tasa (3R) =31 % (Muestra 2)	tasa (3R) =35 % (Muestra 21)	tasa (3R) =42 % (Muestra 4)		
7-3	5								
Ejemplo 7-4	80,5	1,5	15	-	-	-	3	146	6,8
Ejemplo Comparativo 7-1	100	-	-	-	-	-	-	57	2,7
Ejemplo Comparativo 7-2	83,5	1,5	15	-	-	-	-	107	4,8
Ejemplo Comparativo 7-3	95,5	1,5	-	-	-	-	-	90	3,3

A partir de la Tabla 6 y la Figura 25, se observó que una resistencia a la tensión en los Ejemplos 7-2, 7-3 y 7-4 fue mayor que en Ejemplo 7-1 y los Ejemplos Comparativos 7-1, 7-2 y 7-3. En particular, cuando la tasa (R3) del precursor de grafeno alcanzaba el 31 % o más, se observó una tendencia remarcable en una resistencia a la tensión, que aumentó un 20 % o más en comparación con los casos siendo la tasa (3R) el 0 % (Ejemplo comparativo 7-2) y siendo la tasa (3R) el 23 % (Ejemplo 7-1). Nótese que los datos de los ejemplos Comparativos 7-1 y 7-3, en los que GF no se incluye, no se grafican en la Figura 25.

Además, similarmente en el caso de la resistencia a la tensión, se observó que un módulo de flexión en los Ejemplos 7-2, 7-3 y 7-4 fue mayor que en Ejemplo 7-1 y los Ejemplos Comparativos 7-1, 7-2 y 7-3. En particular, cuando la tasa (R3) del precursor de grafeno alcanzaba el 31 % o más, se observó una tendencia remarcable en un módulo de flexión, que aumentó un 20 % o más en comparación con los casos siendo la tasa (3R) el 0 % (Ejemplo comparativo 7-2) y siendo la tasa (3R) el 23 % (Ejemplo 7-1).

Se considera que una resistencia a la tensión y un módulo de flexión se mejoran

por la misma razón que se explica en el Ejemplo 6.

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

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

A partir de los Ejemplos 6 y 7, se observó que se mejoraron una resistencia a la tensión y un módulo de flexión independientemente de que una resina sirviera como un material base. Se da una explicación en un caso donde un precursor de grafeno se añade junto con GF. Cuando los precursores de grafeno tenían la Tasa (3R) del 23 % (Ejemplos 6-1 y 7-1), se observó que una resistencia a la tensión y un módulo de flexión se mejoraron ligeramente independientemente de que una resina sirviera como un material base en comparación con casos donde no se añadió un precursor de grafeno (Ejemplos Comparativos 6-2 y 7-2), mientras que cuando los precursores de grafeno en uso tenían la Tasa (3R) del 31 % o más, se observó que una resistencia a la tensión y un módulo de flexión se mejoraron de forma aguda (un 10 % o más). {Ejemplo 8}

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

En el Ejemplo 8, se usaron una fibra de vidrio (GF), una fibra de carbono (CF), talco y sílice como un material de reforzamiento para confirmar un efecto

provocado por una forma de un material de reforzamiento. Excepto por un material de reforzamiento, las condiciones experimentales y similares son las mismas que en el Ejemplo 6.

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

10

{Tabla 7}

	Relación de mezcla (% en peso)							Resistencia a tensión (MPa)	Módulo de flexión (GPa)
	PP	Compatibilizador	GF	CF	Talco	Sílice	Precursores de grafeno tasa (3R) =31 % (Muestra 2)		
Ejemplo 6-2	86	1	10	-	-	-	3	99	5,6
Ejemplo 8-1	86	1	-	10	-	-	3	168	6,7
Ejemplo 8-2	86	1	-	-	10	-	3	45	4,0
Ejemplo 8-3	86	1	-	-	-	10	3	33	3,8
Ejemplo Comparativo 6-2	89	1	10	-	-	-	-	70	3,8
Ejemplo Comparativo 8-1	89	1	-	10	-	-	-	130	5,2
Ejemplo Comparativo	89	1	-	-	10	-	-	35	3,5

	Relación de mezcla (% en peso)							Resistencia a la tensión (MPa)	Módulo de flexión (GPa)
	PP	Compatibilizado	GF	CF	Talcó	Sílice	Precursor de grafeno		
							tasa (3R) = 31 % (Muestra 2)		
Ejemplo 8-2									
Ejemplo Comparativo 8-3	89	1	-	-	-	10	-	32	1,9
Ejemplo Comparativo 6-1	100		-	-	-	-	-	25	1,2

Como se muestra en la Tabla 7 y la Figura 26, una resistencia a la tensión y un módulo de flexión se mejoran en todos los casos donde se añade un material de reforzamiento en comparación con el Ejemplo Comparativo 6-1 donde no se añade un material de reforzamiento. Se hizo una comparación entre los casos donde se añadieron un material de reforzamiento y un precursor de grafeno (Ejemplos 6-2, 8-1, 8-2 y 8-3) y casos donde se añadió un material de reforzamiento solo (Ejemplos Comparativos 6-2, 8-1, 8-2 y 8-3). Cuando se añadió GF como un material de reforzamiento junto con un precursor de grafeno, una resistencia a la tensión y un módulo de flexión se mejoraron ambos 1,4 veces y 1,4 veces, respectivamente (una tasa de cambio observada en el Ejemplo 6-2 sobre el ejemplo comparativo 6-2). Similarmente, una resistencia a la tensión y un módulo de flexión se mejoraron 1,3 veces y 1,3 veces, respectivamente en el caso de CF, 1,3 veces y 1,1 veces, respectivamente en el caso del talco, y 1,0 y 2,0 veces, respectivamente en el caso de sílice. A partir de esto, se descubrió que usar un material de reforzamiento en una forma tipo cuerda, lineal o tipo copos junto con un precursor de grafeno mejoró una resistencia a la tensión y un módulo de flexión un 10 % o más, siendo de esta manera preferible. Se especula que un material de nano-reforzamiento en una forma tipo cuerda, lineal o tipo copos, teniendo un área superficial amplia por unidad de masa debido a su forma, es altamente eficaz mejorando una

resistencia a la tensión así como es capaz de aumentar un módulo de flexión, por lo tanto tiene alta compatibilidad con el tipo grafeno. También se reveló que, como un material de reforzamiento en una forma tipo cuerda, lineal o tipo copos, el uno teniendo una relación de aspecto de 5 o más es particularmente preferible. En contraste, un material de reforzamiento que tiene una relación de aspecto de 5 o menos, tal como sílice, dio como resultado aumentar solamente un módulo de flexión. Nótese que una relación de aspecto de un material que tiene una forma tipo copos puede obtenerse calculando una relación de un grosor medio a una longitud de la parte más larga. Una relación de aspecto mencionada en el presente documento puede calcularse usando un valor medio de un diámetro o un grosor y un valor medio de una longitud, descritos en un catálogo y similares de un material de reforzamiento. Especialmente, cuando no están disponibles un catálogo y similares, un material se observa por un microscopio electrónico tal como MEB en un número arbitrario para obtener valores medios de longitud y grosor del mismo, a partir de los que se calcula una relación de aspecto.

{Ejemplo 9}

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

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

{Tabla 8}

	Relación de mezcla (% en peso)				Resistencia a tensión (MPa)	Módulo de flexión (GPa)
	PP	Compatibilizador	GF	Precursor de grafeno		
				tasa (3R) =31 % (Muestra 2)		
Ejemplo 9-1	88	1	10	1	87	4,7
Ejemplo 6-2	86	1	10	3	99	5,6
Ejemplo 9-2	84	1	10	5	107	6,3
Ejemplo 9-3	81	1	10	8	116	6,9
Ejemplo 9-4	79	1	10	10	120	7,1
Ejemplo 9-5	74	1	10	15	121	7,2
Ejemplo 9-6	88,5	1	10	0,5	80	4,5

	Relación de mezcla (% en peso)				Resistencia a tensión (MPa)	Módulo de flexión (GPa)
	PP	Compatibilizador	GF	Precursor de grafeno		
				tasa (3R) =31 % (Muestra 2)		
Ejemplo 9-7	88,7	1	10	0,3	79	4,2
Ejemplo 9-8	88,9	1	10	0,1	73	4,0
Ejemplo Comparativo 6-1	100	-	-	-	25	1,2
Ejemplo Comparativo 6-2	89	1	10	-	70	3,8

Como se muestra en la Tabla 8 y la Figura 28, cuando la relación de mezcla del precursor de grafeno al material de reforzamiento se vuelve más de 1 (Ejemplo 9-4), se observó que una resistencia a la tensión y un módulo de flexión se mantenían en su mayoría en los mismos valores y sus características se volvieron saturadas. Además, cuando la relación de mezcla del precursor de grafeno es 10 o más, un impacto en las propiedades de un material base se vuelve significativo. Por otro lado, cuando la relación de mezcla fue 1/100 (Ejemplo 9-8), se observó que una resistencia a la tensión y un módulo de flexión se aumentaron un 4 % o más y un 10 % o más, respectivamente, en comparación con el Ejemplo comparativo 6-2 donde no se añadió un precursor de grafeno. Además, se observó que una resistencia a la tensión se aumentó de forma aguda cuando la relación de mezcla fue 1/10 (Ejemplo 6-2) o más, mientras que un módulo de flexión se aumentó de forma aguda cuando la relación de mezcla fue 1/3 (Ejemplo 9-1) o más.

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

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

En el Ejemplo 6-9, el precursor de grafeno se produce por un tratamiento basado en fuerzas de ondas de radio y/o un tratamiento basado en fuerza física como se

describe anteriormente, de esta manera no es necesario realizar un tratamiento de oxidación/reducción. Además ya que no es necesario un tratamiento de reducción para producir una pieza de ensayo, no se requiere alta temperatura, como resultado, se realiza fácilmente producir una pieza de ensayo.

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

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

 Los ejemplos de una resina incluyen resinas termoplásticas tales como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), resinas ABS (ABS), ácido poliláctico (PLA), resinas acrílicas (PMMA),
20 poliamida/nylon (PA), poliacetal (POM), policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), poliolefinas cíclicas (COP), sulfuro de polifenileno (PPS), politetrafluoroetileno (PTFE), polisulfonas (PSF), poliamida-imida (PAI), poliimida termoplástica (PI), poliéter éter cetona (PEEK), polímeros cristalinos (LCP) y similares. Además, entre las resinas sintéticas, se pueden mencionar las resinas termoendurecibles,
25 resinas termoplásticas tales como las resinas epoxi (EP), resinas fenólicas (PF), resinas de melamina (MF), poliuretanos (PUR) y resinas poliéster insaturadas (UP); también se pueden mencionar las fibras de nylon, y fibras de poliéster, acrílicas, de vinilo, poliolefina, poliuretano, rayón u otras similares; como elastómeros, se pueden mencionar los cauchos de isopreno (IR), cauchos de butadieno (BR), cauchos de estireno/butadieno (SBR), cauchos de cloropreno (CR), cauchos nitrilo (NBR), cauchos de poliisobutileno /cauchos de butilo (IIR), cauchos de etileno propileno (EPM/EPDM), polietileno clorosulfonado (CSM), cauchos acrílicos (ACM), cauchos de epiclorhidrina (CO/ECO), y otros similares; como elastómeros a base de resinas termoendurecibles, se
30 incluyen algunos cauchos de uretano (U), cauchos de silicona (Q), cauchos que
35 contienen flúor (FKM), y otros similares; y, como elastómeros termoplásticos, se

incluyen los elastómeros basados en estireno, olefina, poli(cloruro de vinilo), uretano, o amida.

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

5 Los ejemplos de un material de reforzamiento incluyen los siguientes.

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

10 Como un material de carbono se incluyen negro de carbono, fibras de carbono, CNT, grafito, carbono activado y similares.

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

15 Además, como un ejemplo de grafito natural para producir un material de carbono a base de grafito que es útil como precursor de grafeno, se describe anteriormente partículas de 5 mm o menos de un material de grafito natural (grafito en copos ACB-50 fabricado por Nippon Graphite Industries, Ltd.). Sin embargo, en lo que se refiere al grafito natural, son preferibles productos que son grafito en copos, que se
20 pulveriza hasta 5 mm o menos, y que tienen una Tasa (3R) de menos del 25 % y una proporción entre las intensidades P1/P2 menor de 0,01, desde un punto de vista de que están fácilmente disponibles. Correspondiendo al desarrollo reciente de la tecnología, puede sintetizarse artificialmente grafito tipo grafito natural (en el que los cristales se agrupan en capas), de esta manera los materiales de partida para el grafeno y el tipo
25 grafito no se limitan a grafito natural (mineral). El grafito artificial que tiene un alto grado de pureza se usa preferentemente para un fin de controlar un contenido metálico.

Como polímeros conductores, se incluyen PEDOT, politofeno, poliacetileno, polianilina, polipirrol y similares. En particular, los materiales fibrosos que están en forma tipo cadena, tipo cuerda y tipo copos son excelentes en conductividad.

30 Además, como aceites minerales, se incluyen los aceites lubricantes, y grasas, y, como aceites compuestos para cauchos, se incluyen los aceites minerales a base de parafina, aceite mineral nafténico, aceites minerales aromáticos, y similares.

Además, como productos no polares, se incluyen hexano, benceno, tolueno, cloroformo, acetato de etilo, y similares; como productos polares apróticos, se incluyen
35 acetona, N,N-dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidona (NMP), acetonitrilo, y

similares; y, como productos polares próticos, se incluyen ácido acético, etanol, metanol, agua, 1-butanol, 2-propanol, ácido fórmico, y similares. Además, siempre que la Tasa (3R) sea el 31 % o más, puede usarse grafito artificial, que no se produce por un tratamiento basado en fuerzas físicas o un tratamiento basado en fuerzas de ondas de radio descritos anteriormente.

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

10 **Aplicabilidad industrial**

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

(1) Ejemplos en los que un material base es un material orgánico (resinas y plásticos)

(1-1) Transporte para transportes

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

(1-2) Artículos de fines generales

Muebles, aplicaciones eléctricas del hogar, suministros domésticos, carcasas para juguetes, etc., miembros de estructuras tales como partes.

(1-3) Impresoras 3D

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

(1-4) Agentes de recubrimiento

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

automóviles, aviones, etc., y para artículos moldeados en resina tales como cascos y protectores.

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

5 Miembros de estructuras reforzadas por fibras, tales como cemento (concreto, mortero), pizarras de yeso, cerámicas y compuestos C/C (materiales compuestos de carbono reforzado con fibra de carbono). Los productos se realizan dispersando tipo grafeno y un material de reforzamiento en estos materiales inorgánicos como un material base.

(3) Materiales metálicos como un material de base

10 Miembros de estructuras, tales como aluminio, acero inoxidable, titanio, latón, bronce, acero blando, aleación de níquel y carburo de tungsteno (para miembros de estructuras, metal reforzado con fibras y similares). Los productos se realizan dispersando tipo grafeno y un material de reforzamiento en estos materiales inorgánicos como un material base.

15