

P-13078

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. **NC2017/0003189**

Solicitud de patente a nombre de **GRAPHENE PLATFORM CORPORATION**

Yo, CAROLINA DAZA MONTALVO identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad GRAPHENE PLATFORM CORPORATION, domiciliada en Tokio, Japón, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. **5793** notificado mediante comunicación electrónica el 20 de abril de 2017, relacionado con los requerimientos formales de la solicitud, atentamente me permito manifestar que, con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, el solicitante realiza las siguientes modificaciones:

**1. Reivindicaciones relativas a un uso**

En respuesta a las objeciones manifestadas por el examinador en relación con los usos, se aclara al examinador que se han modificado las antiguas reivindicaciones 6 a 8, con el fin de describir materia patentable, de conformidad con los lineamientos del artículo 14 de la Decisión 486/00.

**2. Resumen, Descripción y Reivindicaciones**

Se aclara al examinador que se presenta un nuevo resumen, capítulo descriptivo y capítulo reivindicatorio que contiene 12 reivindicaciones y reemplaza el capítulo reivindicatorio presentado anteriormente. Específicamente, se realizaron las siguientes modificaciones:

---

## 2.1 Resumen

Como se indicó anteriormente, se modifica el resumen de la solicitud, con el fin de definir en forma más específica la materia sobre la cual se desea obtener protección.

## 2.2 Descripción

Se modifica el capítulo descriptivo de la solicitud con el fin de realizar algunas aclaraciones formales.

## 2.3 Reivindicaciones

Como primera medida, se reitera que se modifican las antiguas reivindicaciones 6 a 8 con el fin de describir materia patentable.

Adicionalmente, se modifica la antigua reivindicación 1 a 6 con el fin de especificar que *“el grafito tipo grafeno siendo un material mixto que contiene material de carbono a base de grafito a grafeno, producido exfoliando una parte o todo el material de carbono a base de grafito, y el grafeno siendo un cristal de tamaño medio de 100 nm o más y formado en una forma tipo copos o tipo lámina teniendo hasta 10 capas”*.

Por otra parte, se incluyen las nuevas reivindicaciones 9 a 12 que describen el método de producción de un material lubricante compuesto.

En relación con la objeción del examinador a la tasa (3R) entre la capa de grafito romboédrico (3R) y la capa de grafito hexagonal (2H) como *“31 % o más”*, se aclara que dicho valor no hace referencia a un resultado a alcanzar sino a una característica técnica esencial y necesaria para definir específicamente el material de carbono a base de grafito que se utiliza en el método reclamado. Adicionalmente, un experto en la técnica entiende fácilmente la expresión *“31 % o más”* como una indicación de valores entre 31% y 100%.

Respecto a la expresión *“con el propósito de prevenir el deterioro oxidativo”* en la reivindicación 4, se aclara que esta se ha modificado para indicar *“que previenen el deterioro oxidativo”*, de tal forma que es claro para un experto en la técnica que la característica es una propiedad del aditivo presente en el producto reclamado.

En cuanto a los términos *“más”*, *“menos”*, *“al menos un”*, es deseo del solicitante manifestar que el término *“al menos un”* no se incluye en la reivindicación 3. Además, la reivindicación 3 fue modificada para indicar *“the composite lubricating material according to claim 1, wherein the*

---

*base material is a base oil derived from mineral, synthesis, plants or animals*". Por su parte, la reivindicación 2 fue modificada para indicar "*the composite lubricating material according to claim 1, wherein a weight ratio of the graphite-based carbon material to the base material is between 1/10,000 and 1*". Los límites superiores e inferiores descritos en el presente capítulo reivindicatorio son fácilmente entendidos por una persona del oficio normalmente versada en la técnica.

En cuanto a los términos "*material de base*", "*aceite base*", "*minerales*", "*plantas*", "*animales*", "*sustancia radiactiva*" y "*aditivos*", se aclara al examinador que dichos términos son ampliamente entendidos por una persona del oficio normalmente versada en la técnica a la luz de su conocimiento estándar y las definiciones proporcionadas por el solicitante en la descripción de la solicitud.

Respecto a los conectores "*o*" y "*y/o*", se llama la atención del examinador al hecho de que esta terminología es comúnmente usada y aceptada en otras jurisdicciones y es fácilmente entendida por cualquier persona del oficio normalmente versada en la técnica.

En consecuencia, nos permitimos informar que las nuevas reivindicaciones 1 a 12 se ajustan a las disposiciones de los artículos 14 y 30 de la Decisión 486/00.

Teniendo en cuenta el número de reivindicaciones presentado, se incluye el comprobante de pago de la tasa correspondiente para la examinación de dos (2) reivindicaciones adicionales.

Habiendo atendido cabalmente las objeciones presentadas por ese Despacho en el oficio No. 5793 notificado mediante comunicación electrónica el 20 de abril de 2017, solicito atentamente sea tenida en cuenta la información aquí presentada y continuar con el trámite de la presente solicitud.

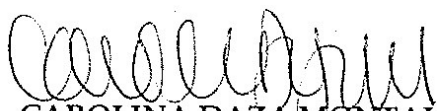
---

### 3. Anexos

3.1 Nuevo resumen, capítulo descriptivo y capítulo reivindicatorio que incluye 12 reivindicaciones.

3.2 Comprobante de pago por dos (2) reivindicaciones adicionales

Señor Director,



CAROLINA DAZA MONTALVO

C.C. 66.783.790 de Palmira Valle

TP-141563 CSJ

[notificaciones@clarkemodet.com.co](mailto:notificaciones@clarkemodet.com.co)

## RESUMEN

Material lubricante compuesto, aceite de motor, grasa y lubricante, y método de producción de material lubricante compuesto, excelente en lubricidad. El material lubricante compuesto comprende al menos un material de carbono a base de grafito y/o grafito tipo grafeno exfoliado a partir del material de carbono a base de grafito disperso en un material base. El material de carbono a base de grafito comprende una capa (3R) de grafito romboédrico y una capa (2H) de grafito hexagonal, en donde una velocidad (3R) de la capa (3R) de grafito romboédrico y la capa (2H) de grafito hexagonal basada en un método de difracción de rayos X, que se define siguiendo la Ecuación 1 es 31% o más:

10    
$$\text{Velocidad (3R)} = P3/(P3 + P4) \times 100 \cdots \text{Ecuación 1.}$$

**MATERIAL LUBRICANTE COMPUESTO, ACEITE DE MOTOR, GRASA Y LUBRICANTE Y  
MÉTODO DE PRODUCCIÓN DE MATERIAL LUBRICANTE COMPUESTO**

**DESCRIPCIÓN**

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un material lubricante compuesto, aceite de motor, grasa y lubricante, y método de producción de material lubricante compuesto.

Antecedentes de la técnica

10 En los últimos años, se ha estudiado la adición de diversos nanomateriales a un mecanismo de accionamiento, tal como un motor, y un mecanismo de transmisión, tal como un engranaje de transmisión y un engranaje de reducción, con el fin de mejorar el consumo de combustible, reducir la fricción y similares. En particular, para problemas ambientales o de recursos, los materiales de carbono tales como grafeno, CNT (nanotubo de carbono) y fullerenos han atraído la atención como nanomateriales no metálicos.

15 Tomando como ejemplo el aceite de motor, se ha conocido la adición de disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) o grafito en escamas que tiene una estructura cristalina en capas, que exhibe una resistencia a cizallamiento baja, y similares (Literatura no Patente 5). Además, se ha estudiado un elemento deslizante en donde se reduce adicionalmente una pérdida por fricción sobre una superficie deslizante utilizando grafito en forma de partículas (Literatura de  
20 Patente 1).

Por otra parte, en cuanto a los lubricantes, con el fin de prolongar la vida de un lubricante mediante la supresión del deterioro del propio aceite base causado por un cambio de temperatura, oxidación y similares, la adición de materiales de carbono, tales como fibras de carbono y nanotubos de carbono, que tienen un efecto antioxidante y un efecto preventivo de  
25 la descomposición/deterioro del aceite base, y se han estudiado sustancias radiactivas que generan un ion negativo y similares (Literatura de Patentes 2, 3 y 4).

Lista de citas

Literatura de Patentes

PTL 1: JP-A-2013-203905 ([0091] y [0120])

30 PTL 2: JP-A-2008-298097 ([0015])

PTL 3: JP-T-2013-538914 ([0074] y [0090])

PTL 4: JP-A-2007-277500 ([0002]-[0003])

PTL 5: WO 2014/064432 ([0040])

Literatura no Patente

35 NPL 1: Structural Change of Graphite with Grinding; authors: Michio INAGAKI, Hisae MUGISHIMA, and Kenji HOSOKAWA; February 1st, 1973 (Received)

NPL 2: Changes of Probabilities P1, PABA, PABC with Heat Treatment of Carbons; authors: Tokiti NODA, Masaaki IWATSUKI, and Michio INAGAKI; September 16th, 1966 (Received)

NPL 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 April 2006

- 5 NPL 4: Classification of solid carbon materials and their structural characteristics; Nagoya Institute of Technology; Shinji KAWASAKI

NPL 5: Catalog "Carbon Products for Mechanical Applications, Toyo Tanso Co., Ltd." (Date of issue: Sep. 12, 2013)

- 10 NPL 6: Tribological properties of monolayer graphene oxide sheets as water-based lubricant additives; H. Kinoshita, Y. Nishina, A.A. Alias, M. Fujii; Carbon, Volume 66, Jan 2014, Pages 720-723

## Resumen de la invención

### Problema técnico

- 15 Sin embargo, existe un problema en los métodos descritos en la Literatura de Patentes 1, a saber, una pieza deslizante está recubierta directamente con grafito, haciendo así difícil volver a aplicar el grafito. Además, los métodos descritos en la Literatura de Patentes 2 y 3 muestran que las fibras de carbono y los nanotubos de carbono se dispersan en aceite base y que realizar esta dispersión es eficaz para mejorar el rendimiento de deslizamiento, prevenir la oxidación y suprimir los cambios de viscosidad causados por cambios de temperatura. Sin embargo, estos efectos no son significativos. Los métodos descritos en la Literatura de Patente 4 están destinados a prevenir la oxidación y la descomposición/deterioro del lubricante mediante la adición de polvos de turmalina, sin embargo, no está claro si esto contribuye a mejorar la lubricidad.

- 25 Además, con respecto a la lubricidad, a partir de experimentos realizados utilizando grafeno oxidado, se muestra que un agente lubricante que comprende una dispersión acuosa de grafeno tiene mejor lubricidad que un agente lubricante convencional (Literatura no Patente 6). De este modo, se considera la utilización de grafeno en un agente lubricante.

- 30 Sin embargo, ha habido un problema que una cantidad del grafeno que es exfoliado es normalmente pequeña procesando el grafito natural sin ningunos tratamientos. Sin embargo, como resultado de estudios serios, llevando a cabo tratamientos predeterminados al grafito que sirve como material fuente, se obtuvo un material de carbono a base de grafito (un precursor de grafeno), del cual el grafeno fue fácilmente exfoliado, siendo el grafeno capaz de ser disperso a una alta concentración o en un alto grado. Una parte o todo el precursor de grafeno se exfolia por ondas ultrasónicas, agitando y deslizándose para producir un material mezclado que es "grafito tipo grafeno", que contiene material a partir del precursor de grafeno al grafeno. Un tamaño, espesor, etc. del grafito tipo grafeno no están limitados ya que son variables dependiendo de una cantidad de adición, un tiempo de proceso, etc. del precursor de grafeno, sin embargo, se prefiere que el grafito tipo grafeno sea más en escamas. Es decir, en otras palabras, el material de carbono a base de grafito (el precursor de grafeno) es grafito capaz de ser fácilmente exfoliado y disperso como grafito tipo grafeno por deslizamiento utilizando una unidad de accionamiento, tal como un motor, un engranaje de transmisión y un engranaje de reducción.

Se encontró que la lubricidad se podría mejorar dispersando una pequeña cantidad de los precursores de grafeno y/o del grafito tipo grafeno en un material base. Además, se encontró

que el material lubricante compuesto podría producirse sin usar un método de producción específico. Con respecto a la lubricidad, por ejemplo, se puede mejorar la reducción del coeficiente de fricción, la reducción de la resistencia a la fricción, la radiación del calor deslizante, la prevención de la oxidación y la descomposición/deterioro del aceite base, y similares, y como resultado, esto contribuye, por ejemplo, a mejorar el consumo de combustible y similares.

La invención se ha completado centrándose en tales problemas, y un objeto de la invención es proporcionar un material lubricante compuesto, aceite de motor, grasa y lubricante, y un método de producción de un material lubricante compuesto, excelente en lubricidad.

- 10 Otro objeto de la invención es proporcionar un material lubricante compuesto capaz de presentar características deseadas, aunque una cantidad del grafito tipo grafeno disperso/añadido en un material base, sea pequeña.

Incluso otro objeto de la invención es proporcionar un material lubricante compuesto excelente en lubricidad utilizando un proceso de producción convencional.

- 15 Solución al problema

Con el fin de resolver los problemas anteriormente descritos, un material lubricante compuesto de la presente invención comprende al menos un material de carbono a base de grafito y/o grafito tipo grafeno exfoliado a partir del material de carbono a base de grafito disperso en un material base,

- 20 el material de carbono a base de grafito caracterizado porque tiene una capa (3R) de grafito romboédrico y una capa (2H) de grafito hexagonal, en donde una velocidad (3R) de la capa (3R) de grafito romboédrico y la capa (2H) de grafito hexagonal, basándose en un método de difracción de rayos X, que se define siguiendo la ecuación 1 es 31% o más:

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

- 25 en donde

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

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

- 30 De acuerdo con las características, el material compuesto es excelente en lubricidad. Esto se debe a que se especula que al menos uno de un material de carbono a base de grafito y grafito tipo grafeno está disperso en un material base y como el deslizamiento es realizado por una pieza deslizante, el material de carbono a base de grafito o el grafito tipo grafeno es en escamas, aumentando así un número absoluto de piezas del tipo grafeno. Como resultado,
- 35 se incrementa una densidad del grafito tipo grafeno con el tiempo y se mejora la lubricidad.

Se observa que, en esta memoria descriptiva, "un material de carbono a base de grafito y/o grafito tipo grafeno exfoliado a partir del material de carbono a base de grafito (se) dispersa" significa que al menos uno cualquiera de un material de carbono a base de grafito y grafito tipo grafeno exfoliado a partir del material de carbono a base de grafito se dispersa.

- 40 Una relación de peso del material de carbono a base de grafito con el material de base se caracteriza por ser 1/10,000 o más a menos de 1.

De acuerdo con la característica, una función de lubricación de productos añadidos se puede aplicar suficientemente.

El material de base se caracteriza por ser al menos uno o más de aceite base derivado de minerales, síntesis, plantas o animales.

- 5 De acuerdo con la característica, se puede obtener un material lubricante compuesto excelente en lubricidad.

El material lubricante compuesto se caracteriza por comprender al menos uno o más tipos de aditivos con el fin de prevenir el deterioro oxidativo.

- 10 De acuerdo con la característica, el material lubricante compuesto no sólo es excelente en lubricidad, sino que también puede aplicar totalmente una función de lubricación durante mucho tiempo.

Los aditivos se caracterizan por comprender una sustancia radiactiva.

- 15 De acuerdo con la característica, un ion negativo generado por la sustancia radioactiva suprime el oxígeno activo que causa la oxidación y la descomposición del aceite base, así la vida de un material lubricante compuesto se puede prolongar más.

El aceite de motor se caracteriza porque comprende el material lubricante compuesto.

De acuerdo con la característica, se puede obtener aceite de motor excelente en lubricidad utilizado para un motor de combustión interna o similar.

La grasa se caracteriza por comprender el material lubricante compuesto.

- 20 De acuerdo con la característica, se puede obtener grasa excelente en lubricidad usada para un elemento deslizante tal como un cojinete.

El lubricante se caracteriza porque comprende el material lubricante compuesto.

De acuerdo con la característica, se puede obtener lubricante utilizado para una parte operativa tal como un cojinete de fluido.

- 25 Breve descripción de los dibujos

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

- 30 La figura 2 es un diagrama que muestra un perfil de difracción de rayos X de grafito natural general.

La figura 3 es un diagrama que ilustra un aparato A de producción, utilizando un molino de chorro y un plasma del ejemplo 1.

- 35 La figura 4 es una figura que ilustra un aparato B de producción, utilizando un molino de bolas y un magnetrón del ejemplo 1, donde (a) es un diagrama que ilustra un estado de pulverización, y (b) es un diagrama que ilustra un estado donde se recolectan los materiales de carbono a base de grafito (precursores).

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 producida por el aparato B de producción de acuerdo con el ejemplo 1.

5 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 producida por el aparato A de producción de acuerdo con el ejemplo 1.

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.

10 La figura 8 es un diagrama que muestra un aparato productor de dispersión que produce una dispersión utilizando un material de carbono a base de grafito como precursor.

La figura 9 es un diagrama que muestra los estados de dispersión de las dispersiones producidas utilizando materiales de carbono a base de grafito de la muestra 1, indicando un ejemplo comparativo y la muestra 5 producida por el aparato B de producción del ejemplo 1.

15 La figura 10 es una imagen TEM de un material de carbono a base de grafito (grafeno) disperso en una dispersión.

La figura 11 es una figura que muestra los estados de distribución de un material de carbono a base de grafito disperso en una dispersión que se produjo utilizando un material de carbono a base de grafito (precursor) de la muestra 5, donde (a) es un diagrama que muestra una distribución de tamaño promedio, mientras que (b) es un diagrama que muestra una distribución del número de capas.

20

La figura 12 es una figura que muestra un estado de distribución de un material de carbono a base de grafito disperso en una dispersión que se produjo utilizando un material de carbono a base de grafito de la muestra 1, indicando el ejemplo comparativo, donde (a) es un diagrama que muestra una distribución de tamaño promedio, y (b) es un diagrama que muestra una distribución del número de capas.

25

La figura 13 es un diagrama que muestra distribuciones del número de capas de materiales de carbono a base de grafito dispersados cada uno en dispersiones que se produjeron utilizando las muestras 1 a 7 como precursores.

30 La figura 14 es un diagrama que muestra proporciones de grafeno que tienen 10 capas o menos hasta un contenido de cristales romboédricos dispersados en una dispersión.

La figura 15 es una figura que muestra un estado de distribución de grafito cuando se utilizan condiciones variables para producir una dispersión utilizando 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 una distribución en un caso donde un tratamiento por ultrasonidos y un tratamiento por microondas se combinaron, mientras que (b) es un diagrama que muestra una distribución del número de capas en un caso donde se realizó un tratamiento por ultrasonidos.

35

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.

40 La figura 17 es un diagrama que muestra una resistencia a la tracción cuando un material de carbono a base de grafito del ejemplo 4 se amasa con una resina.

La figura 18 es un diagrama que muestra un módulo de elasticidad cuando un material de carbono a base de grafito del ejemplo 5 se amasa con una resina.

La figura 19 es un diagrama que muestra los estados de distribución de materiales de carbono a base de grafito en una dispersión, dispersada 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.

La figura 20 es un diagrama que ilustra un dispositivo de ensayo de abrasión por fricción del ejemplo 6.

La figura 21 es un gráfico que muestra un coeficiente de fricción de una probeta del ejemplo 6.

La figura 22 es un gráfico que muestra una profundidad de abrasión de la probeta del ejemplo 6.

La figura 23 es una imagen fotografiada SEM (vista en planta) de un precursor de grafeno.

La figura 24 es una imagen fotografiada SEM (vista lateral) de un precursor de grafeno.

La figura 25 es un gráfico que muestra un coeficiente de fricción de una probeta del ejemplo 7.

La figura 26 es un gráfico que muestra una profundidad de abrasión de la probeta del ejemplo 7.

La figura 27 es un gráfico que muestra un coeficiente de fricción de una probeta del ejemplo 8.

La figura 28 es un gráfico que muestra una profundidad de abrasión de la probeta del ejemplo 8.

La figura 29 es un gráfico que muestra un coeficiente de fricción de una probeta del ejemplo 9.

La figura 30 es un gráfico que muestra una profundidad de abrasión de la probeta del ejemplo 9.

#### Descripción de las realizaciones

La invención se centra en una estructura cristalina de grafito, y, en primer lugar, se explicarán las cuestiones relacionadas con la estructura cristalina. Se ha sabido que el grafito natural se clasifica en tres tipos de estructuras cristalinas, a saber, cristales hexagonales, cristales romboédricos y cristales desordenados, dependiendo de una capa superpuestas de capas. Como se muestra en la figura 1, los cristales hexagonales tienen una estructura cristalina en la que las capas están dispuestas en el orden de ABABAB..., mientras que los cristales romboédricos tienen una estructura cristalina en la que se disponen capas del orden de ABCABCABC....

En grafito natural, casi no hay cristales romboédricos en una etapa donde se graba grafito natural. Sin embargo, aproximadamente 14% de cristales romboédricos existen en general materiales de carbono naturales a base de grafito naturales porque la pulverización o similar se lleva a cabo en una etapa de purificación. Además, se ha sabido que una proporción de cristales romboédricos converge en aproximadamente un 30% incluso cuando la pulverización se lleva a cabo durante la purificación durante mucho tiempo (Literaturas de no Patentes 1 y 2).

Además, un método en el que el grafito se expande mediante calentamiento, en lugar de con fuerzas físicas tales como pulverización, con lo que se descama el grafito. Sin embargo, incluso cuando se trata el grafito con un calor de 1600 K (aproximadamente 1.300°C), una proporción de cristales romboédricos es de aproximadamente 25% (Literatura no Patente 3).

- 5 Además, la proporción es de hasta aproximadamente el 30% incluso cuando se aplica calor de una temperatura extremadamente alta de 3000°C (Literatura de no Patente 2).

De este modo, aunque es posible aumentar una proporción de cristales romboédricos por tratamiento de grafito natural con fuerzas físicas o calor, el límite superior es aproximadamente 30%.

- 10 Los cristales hexagonales (2H), que están incluidos en el grafito natural a un nivel alto, son muy estables, y una fuerza intermedia de van der Waals entre sus capas de grafeno se muestra mediante la Ecuación 3 (Literatura de Patente 5). Aplicando una energía que exceda esta fuerza, el grafeno es exfoliado. Una energía requerida para la exfoliación es inversamente proporcional al cubo del espesor. Por lo tanto, en un estado espeso donde se superponen
- 15 numerosas capas, el grafeno es exfoliado por una fuerza física débil, tal como por ondas ultrasónicas muy débiles. Sin embargo, en un caso donde el grafeno se exfolia a partir de grafito algo delgado, se requiere una energía muy grande. En otras palabras, incluso si el grafito es tratado durante mucho tiempo, sólo las partes débiles de la superficie son exfoliadas y las partes grandes permanecen sin exfoliar.

20 
$$F_{vdw} = H \cdot A / (6\pi \cdot t^3) \quad \dots \text{Ecuación 3}$$

$F_{vdw}$ : Fuerza de van der Waals

H: Constante de Hamaker

A: Área superficial del grafito o del grafeno

t: Espesor del grafito o del grafeno

- 25 Los presentes inventores lograron aumentar una proporción de cristales romboédricos (3R), que se habían aumentado hasta sólo aproximadamente un 30% mediante tratamientos de pulverización o calentamiento hasta una temperatura extremadamente alta, hasta un 30% o más realizando tratamientos predeterminados, como se muestra a continuación, A grafito natural. Los siguientes resultados se obtuvieron como resultados de experimentos y estudios.
- 30 Es decir, cuando un 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, existe una tendencia de que el grafeno se exfolia fácilmente mediante el uso de dicho material de carbono a base de grafito como un precursor, obteniendo con ello fácilmente una dispersión de grafeno altamente concentrada y dispersa o similar. Por ello, se considera que cuando se aplica una
- 35 fuerza de cizalla o similar a cristales romboédricos (3R), se produce una deformación entre capas, esto es, una deformación en toda la estructura del grafito se hace grande, y el grafeno se exfolia fácilmente independientemente de la fuerza de van der Waals. De acuerdo con lo anterior, en la invención, un material de carbono a base de grafito, a partir del cual el grafeno se exfolia fácilmente mediante la realización de tratamientos predeterminados a grafito
- 40 natural, y que hace posible dispersar el grafeno a una concentración elevada o en un grado elevado, se denomina grafeno precursor. A continuación, se describirá un método para producir un precursor de grafeno que muestra tratamientos predeterminados, una estructura cristalina del precursor de grafeno y una dispersión de grafeno utilizando el precursor de grafeno en ese orden en los ejemplos que siguen.

En este caso, en la memoria descriptiva, un grafeno se refiere a un grafeno similar a escamas o similar a 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.

- 5 Además, dado que el grafeno es un cristal con un tamaño medio de 100 nm o más, cuando se trata incluso el grafito artificial y el negro de carbón, que son materiales de carbono amorfos (microcristales) distintos del grafito natural, no se puede obtener el grafeno (Literatura no Patente 4).

- 10 Además, en la memoria descriptiva, un compuesto de grafeno significa un compuesto que se produce utilizando el material de carbono a base de grafito útil como precursor de grafeno de acuerdo con la invención, esto es, un material de carbono a base de grafito que tiene una velocidad (3R) del 31% o más (por ejemplo, las muestras 2-7 del ejemplo 1, muestras 2, 21, del ejemplo 5, descritas más adelante).

- 15 A continuación, se describirán ejemplos para realizar el material lubricante compuesto, el aceite de motor, la grasa y el lubricante, de acuerdo con la presente invención.

### Ejemplo 1

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

- 20 Se explicará un método para obtener un material de carbono a base de grafito útil como precursor de grafeno por un aparato A de producción, utilizando un molino de chorro y un plasma mostrado en la figura 3. A modo de ejemplo, el aparato A de producción se refiere a un caso en el que se aplica plasma para el tratamiento basado en la fuerza de las ondas de radio y en el que el molino de chorro se utiliza para el tratamiento basado en la fuerza física.

- 25 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 escamas 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 de Venturi que descarga el material 1 de grafito natural de la tolva 2; el símbolo 4 se refiere a un molino de chorro que inyecta el aire que ha sido bombeado desde un compresor 5, mientras que está dividido en ocho lugares, para permitir así que el material de grafito natural choque contra el interior de una cámara mediante un chorro de un reactor; y el símbolo 7 se refiere a un generador de plasma que rocía 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, a partir de una fuente de alimentación de alto voltaje 10, generando así plasma dentro de la cámara del molino 4 de chorro, y el generador de plasma está dispuesto en cada uno de cuatro lugares dentro de la cámara. El símbolo 13 se refiere a una tubería que conecta el molino 4 de chorro y un colector 14 de polvo entre sí; el símbolo 14 se refiere a un colector de polvo; el símbolo 15 se refiere a un recipiente de recogida; 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.

- 40 A continuación, se explicará el método de producción. Las condiciones para el molino de chorro y el plasma son las siguientes.

Las condiciones para el molino de chorro son las siguientes.

Presión: 0.5 MPa

Volumen de aire: 2.8 m<sup>3</sup>/min

Diámetro interior de la boquilla: 12 mm

Velocidad de flujo: aproximadamente 410 m/s

Las condiciones para el plasma son las siguientes.

Salida: 15 W

5 Voltaje: 8 kV

Especie de gas: Ar (pureza 99.999% en volumen)

Velocidad de flujo de gas: 5 L/min

10 Se considera que los materiales 1 de grafito naturales, que se han cargado en la cámara del molino 4 de chorro desde la boquilla de Venturi 3 se aceleran a la velocidad sónica o más alta dentro de la cámara y se pulverizan por impacto entre los materiales 1 de grafito naturales o por impacto de los mismos contra la pared, y que, simultáneamente, el plasma 12 descarga una corriente eléctrica o excita los materiales 1 de grafito naturales, actúa directamente sobre los átomos (electrones) y aumenta las deformaciones de los cristales, promoviendo así la pulverización. Cuando los materiales 1 de grafito naturales se convierten en partículas finas  
15 de un diámetro de partícula determinado (de aproximadamente 1 a 10  $\mu\text{m}$ ), se reduce su masa, se debilita la fuerza centrífuga, y, por consiguiente, se bombean los materiales 1 de grafito naturales desde la tubería 13 que está conectada al centro de la cámara.

20 Un gas que incluye materiales de carbono a base de grafito (precursores de grafeno), que han fluido desde la tubería 13 en un recipiente cilíndrico de la cámara del colector 14 de polvo, forma un flujo espiral y deja caer los materiales 16 de carbono a base de grafito, que chocan con la pared interna del recipiente, a un recipiente 15 de recogida debajo, mientras que una corriente de aire ascendente genera en el centro de la cámara debido a una parte de recipiente ahusado del lado inferior de la cámara y el gas es emitido desde el ventilador 17 (los llamados efectos ciclónicos). De acuerdo con el aparato A de producción en este ejemplo, se utilizan  
25 aproximadamente 800 g de un precursor de grafeno a partir de 1 kg de las materias primas, esto es, materiales 1 de grafito naturales. Se obtuvo el material 16 de carbono a base de grafito (precursores de grafeno) (rendimiento de recuperación: aproximadamente 80%).

30 A continuación, basándose en el aparato B de producción utilizando un molino de bolas y microondas mostradas en la figura 4, se describirá un método para obtener un material de carbono a base de grafito útil como precursor de grafeno. El aparato B se refiere, a modo de ejemplo, a un caso donde se aplican microondas como el tratamiento basado en la fuerza de la onda radiofónica y donde se utiliza un molino de bolas para el tratamiento basado en la fuerza física.

35 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 escamas ACB-50 fabricado por Nippon Graphite Industries, Ltd.); el símbolo 26 se refiere a un recipiente de recogida; el símbolo 27 se refiere a un filtro; y el símbolo 28 se refiere a  
40 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 las siguientes.

Las condiciones para el molino de bolas son las siguientes.

Velocidad de rotación: 30 rpm

Tamaño del material:  $\phi 5$  mm

Especie de medios: bolas de zirconia

Tiempo de pulverización: 3 horas

- 5 Las condiciones para el generador de microondas (magnetron) son las siguientes.

Salida: 300 W

Frecuencia: 2.45 GHz

Método de irradiación: Intermitente

- 10 Se carga 1 kg de materias primas 25 naturales de carbono de grafito y 800 g de medio 24 en la cámara del molino 20 de bolas, se cierra la cámara y se trata la mezcla a una velocidad de rotación de 30 rpm durante 3 horas. Durante el tratamiento, las microondas se irradian intermitentemente (durante 20 segundos cada 10 minutos) a la cámara. Se considera que la irradiación de microondas actúa directamente sobre los átomos (electrones) de las materias primas, aumentando así las deformaciones de los cristales. Después del tratamiento, los
- 15 medios 24 son eliminados por el filtro 27 y, de este modo, se puede recoger en el recipiente 26 de recogida polvo de aproximadamente 10  $\mu$ m de materiales 28 carbonosos a base de grafito (precursores).

En cuanto a un perfil de difracción de rayos X de materiales de carbono a base de grafito (precursores de grafeno)

- 20 Con referencia a las figuras 5 a 7, se describirán los perfiles de difracción de rayos X y las estructuras de cristal con respecto a materiales naturales a base de grafito (muestras 6 y 5) producidos por los aparatos A y B de producción, y el polvo de aproximadamente 10  $\mu$ m de materiales naturales a base de grafito (muestra 1: un ejemplo comparativo) obtenido utilizando únicamente el molino de bolas del aparato B de producción.
- 25 Las condiciones de medición para el aparato de difracción de rayos X son las siguientes.

Fuente: Rayo Cu K $\alpha$

Velocidad de barrido: 20°/min

Voltaje del tubo: 40kV

Corriente del tubo: 30mA

- 30 De acuerdo con el método de difracción de rayos X (difractómetro de rayos X multiusos de modelo de montaje de muestra horizontal, Ultima IV fabricado por Rigaku Corporation), cada muestra muestra las 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 romboédricos 3R. Por lo tanto, se explicarán estas intensidades de pico.
- 35 En este documento, las medidas del perfil de difracción de rayos X han utilizado los llamados valores estandarizados en el país y en el extranjero en los últimos años. Este difractómetro de rayos X multiusos de modelo de montaje de muestra horizontal, Ultima IV fabricado por Rigaku Corporation es un aparato que puede medir el 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 velocidad (3R) es la relación de la intensidad de difracción obtenida por la velocidad  $(3R) = P3/(P3 + P4) \times 100$ , incluso si se cambia el valor de la intensidad de difracción, el valor de velocidad (3R) no se cambia. Significa que la relación de la intensidad de difracción está estandarizada, se utiliza comúnmente para evitar realizar la identificación de la sustancia de valor absoluto y su valor no depende de dispositivos de medición.

Como se muestra en la figura 5 y la tabla 1, la muestra 5 producida por el aparato B de producción, que aplica un tratamiento con un molino de bolas y un tratamiento de microondas, tenía altas velocidades de intensidades de pico P3 y P1 y una velocidad (3R) definida por la Ecuación 1 que muestra una velocidad de P3 a una suma de P3 y P4 fue 46%. Adicionalmente, la relación de intensidad P1/P2 fue 0.012.

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

donde

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

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

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

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

Tabla 1

|                                            | Intensidades de pico [recuentos·grado]<br>(2θ[°]) |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Cristales hexagonales 2H<br>(100)<br>[P1]  | 162<br>(42.33)                                    |
| Cristales hexagonales 2H<br>(002)<br>[P2]  | 13157<br>(26.50)                                  |
| Cristales romboédricos 3R<br>(101)<br>[P3] | 396<br>(43.34)                                    |
| Cristales hexagonales 2H<br>(101)<br>[P4]  | 466<br>(44.57)                                    |

De la misma manera, como se muestra en la figura 6 y la tabla 2, la muestra 6 producida por el aparato A de producción, que aplica un tratamiento basado en el molino de chorro y un tratamiento basado en plasma, tenía altas velocidades de intensidades de pico P3 y P1 y la velocidad (3R) fue del 51%. Además, la relación de intensidad P1/P2 fue 0.014.

Tabla 2

|                                            | Intensidades de pico [recuentos·grado]<br>( $2\theta[^\circ]$ ) |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Cristales hexagonales 2H<br>(100)<br>[P1]  | 66<br>(42.43)                                                   |
| Cristales hexagonales 2H<br>(002)<br>[P2]  | 4.675<br>(26.49)                                                |
| Cristales romboédricos 3R<br>(101)<br>[P3] | 170<br>(43.37)                                                  |
| Cristales hexagonales 2H<br>(101)<br>[P4]  | 162<br>(44.63)                                                  |

Además, como se muestra en la figura 7 y la tabla 3, la muestra 1, indicando un ejemplo comparativo producido sólo con el molino de bolas tenía una velocidad pequeña de una intensidad de pico P3, en comparación con las muestras 5 y 6, y la velocidad (3R) fue de 23%.  
5 Además, la relación de intensidad P1/P2 fue de 0.008.

Tabla 3

|                                            | Intensidades de pico [recuentos·grado]<br>( $2\theta[^\circ]$ ) |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Cristales hexagonales 2H<br>(100)<br>[P1]  | 120<br>(42.4)                                                   |
| Cristales hexagonales 2H<br>(002)<br>[P2]  | 15.000<br>(26.5)                                                |
| Cristales romboédricos 3R<br>(101)<br>[P3] | 50<br>(43.3)                                                    |
| Cristales hexagonales 2H<br>(101)<br>[P4]  | 160<br>(44.5)                                                   |

De este modo, 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 velocidades (3R) de 46% y 51%, respectivamente, y se mostró que sus velocidades (3R) fueron 40% o más, o 50% o más, en comparación con el grafito natural mostrado en la figura 2 y la muestra 1, indicando un ejemplo comparativo.  
10

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

15 En cuanto a dispersiones de grafeno

Un método para producir una dispersión de grafeno se explicará con referencia a la figura 8. La figura 8 muestra, a modo de ejemplo, un caso donde un tratamiento por ultrasonidos y un

tratamiento de microondas se combinan en un líquido cuando se produce una dispersión de grafeno.

(1) 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 dispersante se cargan en un vaso 40 de precipitados.

(2) El vaso 40 de precipitados se pone en una cámara 42 de un generador 43 de microondas y un vibrador 44A ultrasónico de un cuerno 44 ultrasónico se inserta en el medio 41 de dispersión desde la dirección superior.

(3) El cuerno 44 ultrasónico se activa y se aplican continuamente ondas de ultrasonidos de 20 kHz (100 W), durante 3 horas.

(4) Mientras se acciona el cuerno 44 ultrasónico anterior, el generador 43 de microondas se activa para aplicar microondas de 2.45 GHz (300 W) intermitentemente (irradiación durante 10 segundos cada 5 minutos).

La figura 9 se refiere a las apariencias de dispersiones de grafeno producidas de la manera anteriormente descrita cuando pasaron 24 horas.

Aunque se depositó una parte de la dispersión 30 de grafeno utilizando la muestra 5 producida por el aparato B de producción, se observó un producto que mostraba completamente un color negro. Por esto, se considera que una gran parte de los materiales de carbono a base de grafito utilizados como precursores de grafeno se dispersan en un estado donde el grafeno se exfolia a partir de ellos.

En la dispersión 31 utilizando la muestra 1 indicando un ejemplo comparativo, se depositó la mayoría de los materiales de carbono a base de grafito y se confirmó que una parte de los mismos flotaba como sobrenadante. A partir de los hechos, se considera que el grafeno se exfoliaba a partir de una pequeña parte del mismo y que flotaba como sobrenadante.

Además, la dispersión de grafeno producida de la manera descrita anteriormente se diluyó hasta una concentración observable, se recubrió sobre una etapa de muestra (rejilla TEM) y la rejilla se secó. De este modo, el tamaño y el número de capas de grafeno se observó en la imagen capturada de un microscopio electrónico de transmisión (TEM), como se muestra en la figura 10. Además, se utilizó la rejilla revestida con el sobrenadante diluido para la muestra 1. Por ejemplo, en el caso de la figura 10, el tamaño corresponde a una longitud L máxima de una escama 33, que era 600 nm, basada en la figura 10 (a). En cuanto al número de capas, se observó la cara extrema de la escama 33 en la figura 10 (b), y se contaron capas de grafeno solapantes, calculando así el número de capas como 6 capas (una parte indicada por el símbolo 34). De esta manera, se midió el tamaño y el número de capas con respecto a cada escama ("N" indica el número de escamas), y el número de capas de grafeno y los tamaños mostrados en las figuras 11 y 12.

Haciendo referencia a la figura 11 (a), una distribución del tamaño de partícula (distribución de tamaños) de escamas delgadas incluidos en la dispersión de grafeno de la muestra 5 (velocidad (R3) del 46%) producida por el aparato B de producción del ejemplo 1 era una distribución que tenía un pico de 0.5  $\mu\text{m}$ . Además, en la figura 11 (b), en cuanto al número de capas, se observó una distribución que tenía un pico en 3 capas y en el que el grafeno que tenía 10 capas o menos era 68%.

Haciendo referencia a la figura 12, una distribución del tamaño de partícula (distribución de tamaños) de las escamas delgadas incluidas en la dispersión de la muestra 1 (Velocidad (R3) del 23%) del ejemplo comparativo fue una distribución que tenía un pico de 0.9  $\mu\text{m}$ . Además,

en cuanto al número de capas, se observó una distribución en la que las que tenían 30 capas o más ocupaban la parte mayor y en las que el grafeno que tenía 10 capas o menos era 10%.

A partir de los resultados, se reveló que cuando el producto de la muestra 5 producido por el aparato B de producción se usó como precursor de grafeno, se puede obtener una dispersión de grafeno altamente concentrada que contiene abundante grafeno de 10 capas o menos y que tiene excelente dispersabilidad de grafeno.

A continuación, con referencia a la figura 13, se describirá una relación entre la velocidad (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 los descritos anteriormente. Las muestras 2, 3 y 4 fueron producidas por el aparato B de producción, que llevó a cabo un tratamiento basado en un molino de bolas y un tratamiento de microondas, y se produjeron dispersiones de grafeno producidas utilizando precursores de grafeno que se habían producido haciendo que el tiempo de irradiación de microondas sea menor que el de la muestra 5. Además, la muestra 7 se produjo mediante el aparato A de producción que llevó a cabo un tratamiento basado en un molino de chorro y un tratamiento con plasma y fue una dispersión de grafeno producida utilizando un precursor de grafeno que se había producido aplicando plasma de una producción más alta que la de la muestra 6.

De la figura 13, en cuanto a las muestras 2 y 3 que muestran velocidades (3R) de 31% y 38%, respectivamente, las distribuciones del número de capas tienen picos alrededor de 13 como el número de capas; es decir, las formas de las distribuciones son próximas a la de una distribución normal (dispersiones utilizando las muestras 2 y 3). En cuanto a las muestras 4 a 7 que muestran velocidades (3R) de 40% o más, las distribuciones del número de capas tienen picos en varios como el número de capas (grafeno delgado); es decir, las formas de las distribuciones son las de una distribución llamada lognormal. Por otra parte, en cuanto a la muestra 1 que tiene una velocidad (3R) de 23%, la distribución del mismo tiene un pico a 30 o más como el número de capas (una dispersión utilizando la muestra 1). Es decir, se entiende lo siguiente: existe una tendencia de que, en los casos en que la velocidad (3R) alcanza el 31% o más, las formas de las distribuciones del número de capas difieren de aquellas en las que la velocidad (3R) es menor que 31%; y, además, en los casos en que la velocidad (3R) alcanza el 40% o más, las formas de las distribuciones del número de capas difieren claramente de las de los casos en que la velocidad (3R) es inferior al 40%. Además, se puede entender que, en cuanto a las proporciones de grafeno de 10 capas o menos, la velocidad (3R) de la dispersión utilizando la muestra 3 es 38%, mientras que la velocidad (3R) de la dispersión utilizando la muestra 4 es 62%, y que cuando la velocidad (3R) alcanza el 40% o más, aumenta rápidamente una proporción de grafeno de 10 capas o menos.

A partir de estos hechos, se puede considerar que el grafeno de 10 capas o menos es fácilmente exfoliado en casos en que la velocidad (3R) es del 31% o más y que, a medida que la velocidad (3R) aumenta a 40%, 50% y 60 %, el grafeno de 10 capas o menos es más fácilmente exfoliado. Además, centrándose en la relación de intensidad  $P1/P2$ , las muestras 2 a 7 muestran valores dentro de un intervalo relativamente estrecho de 0.012 a 0.016, y cualquiera de ellos es preferible porque exceden de 0.01 donde se considera que el grafeno se exfolia fácilmente ya que las estructuras cristalinas se deformarán.

Además, los resultados obtenidos comparando las velocidades (3R) y las proporciones de grafeno de 10 capas o menos incluidas en ellas se muestran en la figura 14. Con referencia a la figura 14, se reveló que, cuando la velocidad (3R) alcanzó el 25% o más, alrededor del 31%, el grafeno de 10 capas o menos comenzó a aumentar (mostrando una pendiente cada vez mayor). Además, se reveló que alrededor del 40%, el grafeno de 10 capas o menos aumentaba rápidamente (en cuanto a proporciones de grafeno de 10 capas o menos, mientras que la velocidad (3R) de la dispersión utilizando la muestra 3 fue del 38%, la velocidad (3R)

de la dispersión utilizando la muestra 4 fue de 62%, y la proporción de grafeno de 10 capas o menos aumentó rápidamente en un 24% cuando la velocidad (3R) aumentó en un 4%) y que un porcentaje de grafeno de 10 capas o menos frente al grafeno total fue de 50% o más. Además, los puntos de los cuadrados negros de la figura 14 corresponden cada una a diferentes muestras, y las muestras 1 a 7 descritas anteriormente y se incluyen en esta otra muestra.

De los hechos, cuando se utiliza una muestra que muestra una velocidad (3R) de 31% o más como un precursor de grafeno para producir una dispersión de grafeno, la proporción de grafeno distribuido de 10 capas o menos comienza a aumentar; además, cuando se utiliza una muestra que muestra una velocidad (3R) de 40% o más como precursor de grafeno para producir una dispersión de grafeno, se producen 50% o más de grafeno de 10 capas o menos. En otras palabras, se puede obtener una dispersión de grafeno en la que el grafeno está altamente concentrado y altamente disperso. Además, debido a que casi ningún material de carbono a base de grafito (precursores) incluido en el depósito de dispersión como se ha descrito anteriormente, se puede obtener fácilmente una dispersión concentrada de grafeno. De acuerdo con este método, incluso una dispersión de grafeno cuya concentración de grafeno supera el 10% se puede producir sin concentrarla. Particularmente, la velocidad (3R) es preferiblemente 40% o más desde un punto de vista que la proporción de grafeno disperso de 10 capas o menos aumenta bruscamente hasta 50% o más.

La descripción anterior aclara lo siguiente: cuando la velocidad (3R) es 31% o más, preferiblemente 40% o más, y además preferiblemente 50% o más, separación en grafeno de 10 capas o menos y materiales de carbono a base de grafito fino de alrededor 10 capas se produce en una mayor proporción en muchos casos; y en el caso en que estos materiales de carbono a base de grafito se usen como precursores de grafeno, se puede obtener una dispersión de grafeno altamente concentrada que tiene excelente dispersabilidad de grafeno. Aún más, el ejemplo 5 que se describirá a continuación aclara que, en el caso en que la velocidad (3R) sea del 31% o más, los materiales de carbono a base de grafito son útiles como precursores de grafeno.

Además, se considera que un límite superior para la velocidad (3R) el límite superior no está particularmente definido. Sin embargo, es preferible que el límite superior se defina de modo 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 utilizan aparatos A y B de producción, el límite superior es de aproximadamente el 70%, desde el punto de vista de que el grafeno se produce fácilmente. Además, es más preferible un método que combina un tratamiento basado en el molino de chorro del aparato A de producción y un tratamiento con plasma, porque se puede obtener fácilmente un precursor de grafeno que tiene una velocidad (3R) más alta. Además, la velocidad (3R) siempre y cuando alcance el 31% o más, combinando el tratamiento basado en la fuerza física y el tratamiento basado en la fuerza de la onda radiofónica.

## Ejemplo 2

En el ejemplo 1, se explica un caso donde el tratamiento por ultrasonidos y el tratamiento por microondas se combinaron para obtener una dispersión de grafeno. En el ejemplo 2, sólo se llevó a cabo un tratamiento por ultrasonidos mientras no se llevó a cabo un tratamiento por microondas, y otras condiciones fueron las mismas que las del ejemplo 1.

La figura 15 (b) muestra una distribución de un número de capas con respecto a una dispersión de grafeno que se obtuvo realizando un tratamiento por ultrasonidos utilizando el precursor de grafeno de la muestra 5 (velocidad (3R) = 46%) producida por el aparato B de

producción. Además, la figura 15 (a) es la misma que la distribución mostrada en la figura 11 (b) de la muestra 5 producida por el aparato B de producción del ejemplo 1.

- 5 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 estaba ligeramente disminuida, en comparación con el 68% del ejemplo 1. Del hecho, se reveló que era más eficaz llevar a cabo simultáneamente dos de los tratamientos basados en una fuerza física y una fuerza de ondas de radio para producir una dispersión de grafeno.

### Ejemplo 3

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

- 10 La muestra 1 (Velocidad (3R) = 23%), la muestra 3 (Velocidad (3R) = 38%), la muestra 5 (Velocidad (3R) = 46%) y la muestra 6 (Velocidad (3R) = 51%) del ejemplo 1 se utilizaron como precursores de grafeno en solución de mezcla de agua y un alcohol del número de carbonos de 3 o menos, que se separó como un agente transmisor de conductividad, a concentraciones adoptadas para tintas conductoras, produciendo así INK1, INK3, INK5 e INK6  
15 y se compararon sus valores de resistencia. Con base en los resultados, a medida que las velocidades (3R) se hicieron más altas, los valores de resistencia fueron más bajos.

### Ejemplo 4

En el ejemplo 4, se explicará un ejemplo en el cual un precursor de grafeno se amasa con una resina.

- 20 Cuando se produjo una lámina de resina, en la que se dispersó grafeno, la resistencia a la tracción fue muy superior, aunque se añadieron a estas fibras de vidrio. Por lo tanto, se estudió un factor para ello y, por consiguiente, se pudo obtener el hallazgo de que un compatibilizador añadido simultáneamente con las fibras de vidrio contribuye a la formación de grafeno a partir del precursor. Por lo tanto, se estudiaron los productos obtenidos mezclando agentes  
25 dispersantes y un compatibilizante en una resina.

Se añadió 1% en peso de la muestra 5 (velocidad (3R) = 46%) del ejemplo 1 como precursor directamente al LLDPE (polietileno), y la mezcla se amasó al aplicarle cizallamiento (una fuerza de cizallamiento) con una amasadora, una amasadora de dos ejes (extrusora) o similares.

- 30 Se ha sabido públicamente que, cuando los materiales de carbono a base de grafito se convierten en grafeno, estando altamente dispersos en una resina, la resistencia a la tracción aumenta. Por lo tanto, midiendo una resistencia a la tracción de la resina, se pueden estimar relativamente grados de exfoliación en grafeno y dispersión. La resistencia a la tracción se midió con una máquina de mesa de ensayo de uso general (AUTOGRAPH AGS-J), fabricada  
35 por Shimadzu Corporation bajo una condición de velocidad de ensayo de 500 mm/min.

Además, con el fin de comparar el grado de exfoliación en el grafeno y la dispersabilidad dependiendo de la presencia o ausencia de aditivos, se llevaron a cabo las siguientes comparaciones de tres tipos de (a), (b) y (c).

(a) Sin aditivos

- 40 (b) un agente dispersante general (estearato de zinc)

(c) un compatibilizador (un polímero modificado por injerto)

Haciendo referencia a la figura 17 mostrando los resultados de la medición, se explicarán los resultados. Además, en la figura 17, los círculos se refieren a materiales de resina utilizando la muestra 1 del ejemplo comparativo, y los cuadrados se refieren a materiales de resina utilizando la muestra 5 del ejemplo 1.

- 5 En el caso (a) donde no se añadió aditivo, una diferencia de las resistencias a la tracción fue pequeña.

En el caso (b) donde se añadió el agente dispersante, se reveló que la formación de grafeno se promovió hasta cierto grado en el precursor de grafeno de la muestra 5.

- 10 En el caso (c) donde se añadió el compatibilizador, se reveló que esa formación de grafeno se promovió significativamente en el precursor de grafeno de la muestra 5. Esto se debe a que se considera que, además de efectos para dispersar grafeno, el compatibilizador une los cuerpos unidos a la capa de grafeno y la resina, y actúa sobre ellos de manera que los cuerpos unidos a la capa de grafeno queden despojados de los mismos, al aplicar el cizallamiento en ese estado.

- 15 El estearato de zinc se explica más arriba a modo de ejemplo del agente dispersante. Sin embargo, se pueden seleccionar los adecuados para compuestos. Como ejemplos del agente dispersante, se pueden mencionar surfactantes aniónicos (aniónicos), surfactantes catiónicos (catiónicos), surfactantes zwitteriónicos y surfactantes no iónicos. En particular, son preferibles surfactantes aniónicos y surfactantes no iónicos para grafeno. Los surfactantes no  
20 iónicos son más preferibles. Dado que los surfactantes no iónicos son surfactantes que no se disocian en iones y que muestran propiedades hidrófilas por enlaces de hidrógeno con agua, como se observa en grupos oxietileno, grupos hidroxilo, cadenas de carbohidratos tales como glucósido y similares, existe el mérito de que puedan usarse en solventes no polares, aunque no tienen una resistencia de hidrofilia tan alta como surfactantes iónicos. Además, esto se  
25 debe a que, variando las longitudes de cadena de sus grupos hidrófilos, sus propiedades se pueden cambiar libremente de propiedades lipófilas a propiedades hidrófilas. Como surfactantes aniónicos, son preferibles las sales de ácido X (en cuanto al ácido X, por ejemplo, ácido cólico y ácido desoxicólico), por ejemplo, SDC: desoxicolato sódico y ésteres fosfato son preferibles. Además, como surfactantes no iónicos, son preferibles ésteres de ácidos  
30 grasos de glicerol, ésteres de ácidos grasos de sorbitán, etoxilatos de alcoholes grasos, éter de polioxietilen alquilfenilo, alquilglucósidos y similares.

### Ejemplo 5

- 35 Con el fin de verificar adicionalmente que los obtenidos cuando la velocidad (3R) es del 31% o más son beneficiosos como precursores de grafeno, que se describe anteriormente en el ejemplo 1, un ejemplo en el cual un precursor de grafeno se amasa con una resina se explicará adicionalmente en el ejemplo 5. A continuación se explican los módulos de elasticidad de artículos moldeados de resina en los que los materiales de carbono a base de grafito que contienen las muestras 1 a 7 en el ejemplo 1, con las velocidades (3R) representados en la figura 14, se utilizaron como precursores.

- 40 (1) Utilizando el material de carbono a base de grafito anteriormente descrito como precursor, se mezclaron 5% en peso de LLDPE (polietileno: 20201J producido por Prime Polymer Co., Ltd.) y 1% en peso de un dispersante (surfactante no iónico) en un agua de intercambio iónico, y el dispositivo descrito anteriormente ilustrado en la figura 8 se actuó bajo las mismas condiciones, por lo que se obtuvieron dispersiones de grafeno que contenían 5% en peso de  
45 grafeno y materiales de carbono a base de grafito.

(2) Se amasaron inmediatamente 0.6 kg de la dispersión de grafeno obtenida en (1) en una resina de 5.4 kg utilizando una amasadora (amasadora de tipo prensado WDS7-30 producida por Moriyama Co., Ltd.), por lo que se produjeron pellas. Las condiciones de amasado se describirán a continuación. Debe tenerse en cuenta que la relación de mezcla entre la resina y la dispersión se seleccionó de manera que la cantidad del grafeno y materiales de carbono a base de grafito mezclados en el mismo fuera eventualmente 0.5% en peso.

(3) Las pellas producidas en (2) se convirtieron en una probeta según JIS K7161 1A (longitud: 165 mm, anchura: 20 mm, espesor: 4 mm) mediante una máquina de moldeo por inyección.

(4) El módulo de elasticidad (Mpa) de la probeta producida en (3) se midió bajo una condición de una velocidad de ensayo de 500 mm/min de acuerdo con JIS K7161 mediante un probador universal de precisión de tipo de mesa producido por Shimadzu Corporation (AUTOGRAPH AGS-J).

Las condiciones de amasado fueron las siguientes.

Temperatura de amasado: 135°C

Velocidad de rotación del rotor: 30 rpm

Tiempo de amasado: 15 minutos

Presurización en horno: aplicación de 0.3 MPa durante 10 minutos después del arranque y despresurización a presión atmosférica después de los 10 minutos transcurridos

En este documento, la dispersión de la dispersión de grafeno anteriormente descrita en una resina se considera como sigue. Como el punto de fusión de una resina es generalmente de 100°C o más alto, el agua se evapora en atmósfera, pero en un amasador de tipo prensado, el interior de un horno se puede presurizar. En el interior del horno, se eleva el punto de ebullición del agua de modo que la dispersión se mantiene en forma líquida, por lo que se puede obtener una emulsión de la dispersión y la resina. Después de aplicar presión durante un tiempo predeterminado, el interior se despresuriza gradualmente, lo que hace que el punto de ebullición del agua disminuya, permitiendo así que el agua se evapore. Aquí, el grafeno confinado en agua se deja en la resina. Esto hace que el grafeno y los materiales de carbono a base de grafito se dispersen a una alta concentración en la resina.

Además, dado que los materiales de carbono a base de grafito y grafeno tienden a precipitar en la dispersión de grafeno a medida que transcurre el tiempo, la dispersión de grafeno se amasa en la resina preferiblemente inmediatamente después de obtenerse la dispersión de grafeno.

Debe tenerse en cuenta que se pueden utilizar como medio para obtener la emulsión de la dispersión y la resina, distinto de la amasadora de prensado: un propulsor químico; un mezclador de vórtex; un homomezclador; un homogeneizador de alta presión; un hidrocizalla; un mezclador a chorro de flujo; un molino de chorro húmedo; y un generador ultrasónico.

Además, se puede utilizar como solvente para la dispersión, distinto del agua: 2-propanol (IPA); acetona; tolueno; N-metilpirrolidona (NMP); y N,N-dimetilformamida (DMF).

La Tabla 4 ilustra la relación entre las velocidades (3R) de alrededor del 30% y los módulos de elasticidad de los artículos moldeados de resina. Se debe observar que la muestra 00 de la tabla 4 es una muestra blanco en la que no se amasó ningún precursor, las muestras 11 y 12 tienen velocidades (3R) entre la de la muestra 1 y la de la muestra 2 y la muestra 21 tiene una velocidad (3R) entre la de la muestra 2 y la de la muestra 3.

Tabla 4

| Muestra No.                                                 | 00  | 1      | 11     | 12     | 2      | 21     | 3      | 4      |
|-------------------------------------------------------------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| P3/(P3+P4)                                                  | -   | 23%    | 25%    | 28%    | 31%    | 35%    | 38%    | 42%    |
| Módulo elástico (MPa) (Promedio en 5 veces)                 | 175 | 197    | 196    | 199    | 231    | 249    | 263    | 272    |
| Diferencia respecto al blanco                               | -   | 12.4 % | 12.0 % | 13.9 % | 31.7 % | 42.1 % | 50.0 % | 55.6 % |
| Por debajo de 10 capas sobre dispersión en NMP (Referencia) | -   | 10%    | 12%    | 25%    | 25%    | 30%    | 38%    | 62%    |

La figura 18 y la tabla 4 demuestran que la diferencia del módulo de elasticidad con respecto a la de la muestra 00 (blanco) (relación de aumento del módulo de elasticidad) es aproximadamente uniforme alrededor del 10% hasta que la velocidad (3R) alcanza el 31%; después de que la velocidad (3R) alcance el 31%, la diferencia aumenta bruscamente hasta el 32%; mientras que la velocidad (3R) aumenta del 31% al 42%, la diferencia monótonamente aumenta hasta el 50%; y después de que la velocidad (3R) alcance el 42%, la diferencia aumenta ligeramente y converge a alrededor del 60%. De esta manera, cuando la velocidad (3R) es 31% o más, se puede obtener un artículo moldeado de resina que tiene un módulo elástico excelente. Además, dado que la cantidad de grafeno y materiales de carbono a base de grafito contenidos en un artículo moldeado de resina es de 0.5% en peso, el cual es pequeño, la influencia sobre las propiedades que la resina posee originalmente es pequeña.

Se considera que esta tendencia se atribuye a un fuerte aumento en un material de carbono fino a base de grafito que contiene grafeno que tiene 10 o menos capas en contacto con una resina después de que la velocidad (3R) alcance el 31%. En este documento, en el ejemplo 5, es imposible determinar el número de capas de grafeno por observación con TEM debido a influencias de un dispersante utilizado para dispersión en agua. A continuación, sólo a título de referencia, la razón del aumento brusco descrito anteriormente se considera basada en la distribución del número de capas del material de carbono a base de grafito ilustrado en la tabla 4 tras la dispersión en NMP. La muestra 12 y la muestra 2 se comparan entre sí, y se ha encontrado que ambas proporciones de grafeno (el número de capas son 10 o menos) eran del 25%. Por otra parte, como se ilustra en la figura 19, en cuanto a la muestra 2, la proporción de los finos que tienen menos de 15 capas fue mayor en comparación con la muestra 12; en otras palabras, el material de carbono a base de grafito disperso como precursor tenía un área superficial mayor, lo que significa que su área en contacto con la resina aumentó bruscamente.

De esta manera, el ejemplo 5 indica claramente que cuando la velocidad (3R) es 31% o más, un material de carbono a base de grafito utilizado como precursor de grafeno tiende a separarse en grafeno que tiene 10 o menos capas y un material fino de carbono a base de grafito.

### Ejemplo 6

Los experimentos se realizaron añadiendo los precursores de grafeno producidos por los métodos anteriores al aceite base.

#### Diversas condiciones

Aceite base (aceite mineral): Daphne Mechanic Oil 32 (grado de viscosidad ISO de VG32 fabricado por Idemitsu Kosan. Co., Ltd.) (para la industria),

- 5 Dispositivo de ensayo: Dispositivo de prueba de abrasión por fricción TRB-S-DU-0000 (fabricado por CSM Instruments),

Método de bola en el disco

Bola (diámetro:  $\varnothing 6$  mm, material: SUJ2, dureza HV780),

Disco (diámetro:  $\varnothing 30$ , espesor: 2 mm, material: SUS440C, dureza: HV240, rugosidad superficial  $0.3 \mu\text{m Rzjs}$ ),

- 10 Condiciones de fricción 1: velocidad de rotación: 100 rpm, radio: 10 mm, carga: 5 N, temperatura del aceite:  $80^{\circ}\text{C}$  30 min

Conforme a JIS R 1613 y DIN50324, así como ASTM e ISO

Dispositivo de medición de la rugosidad superficial: SV-3000CNC (fabricado por Mitutoyo Corp.)

- 15 Condición de medición: Velocidad de  $0.1 \text{ mm/s}$ , radio de la punta de  $2 \mu\text{m}$ , fuerza de medición de  $0.75 \text{ mN}$ , según JIS B0651: 2001

Material de carbono a base de grafito: precursor de grafeno (producido por los métodos anteriores),

Mezclador (ARE-310 fabricado por THINKY),

- 20 Condiciones de mezcla 1: temperatura normal de  $25^{\circ}\text{C}$ , mezcla a  $2.000 \text{ rpm} \times 10 \text{ min}$ , eliminación de espuma después de mezclar a  $2.100 \text{ rpm} \times 30 \text{ seg}$ )

Material comparativo: polvo de disulfuro de molibdeno (M-5 fabricado por Daizo Corp. Diámetro promedio de  $0.45 \mu\text{m}$ ).

#### Procedimientos experimentales

- 25 Etapa 1. Se añaden 10 g de precursores de grafeno a base de aceite (990 g) (véanse las muestras 1, 2, 21 y 4 (muestras utilizadas en los ejemplos 1 y 5)) y, bajo la condición de mezcla 1, los precursores de grafeno se exfolian y dispersan para obtener una dispersión 62 que tiene una concentración de 1% en peso.

- 30 Etapa 2. Se colocaron 600 g de la dispersión 62 en un soporte 61 de líquido de un dispositivo 60 de ensayo y se realizó un ensayo de fricción girando un disco 64 mientras se ponía en contacto con una bola 63 bajo la condición de fricción 1.

Etapa 3. En una prueba de 30 minutos de duración, los valores promedio de un coeficiente de fricción ( $\mu$ ) durante los últimos 30 segundos antes del final del ensayo fueron leídos y se representan en la figura 21.

- 35 Etapa 4. Mediante el uso de un dispositivo de medición de la rugosidad de la superficie, se midieron cinco partes desgastadas sobre una superficie del disco 64 provocadas por un contacto con la bola 63 y se obtuvo una profundidad de abrasión a partir de valores promedio de esta medición y se representan en la figura 22.

Con el fin de confirmar un efecto de grafito tipo grafeno, se realizaron experimentos con una velocidad (3R) de 23% (muestra 1), 31% (muestra 2), 35% (muestra 21) y 42% (muestra 4) con una relación de mezcla mostrada en la tabla 5.

Tabla 5

|                         | Relación de mezcla (% en peso) |                  |                                         |                 |                  |                 | Coeficiente de fricción (μ) | Profundidad de abrasión (μm) |
|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------|
|                         | Aceite base                    | MoS <sub>2</sub> | Velocidad del precursor de grafeno (3R) |                 |                  |                 |                             |                              |
|                         |                                |                  | 23% (muestra 1)                         | 31% (muestra 2) | 35% (muestra 21) | 42% (muestra 4) |                             |                              |
| Ejemplo 6-1             | 99                             | -                | 1                                       |                 | -                | -               | 0.095                       | 7.2                          |
| Ejemplo 6-2             | 99                             | -                | -                                       | 1               | -                | -               | 0.041                       | 3.1                          |
| Ejemplo 6-3             | 99                             | -                | -                                       | -               | 1                | -               | 0.025                       | 2.2                          |
| Ejemplo 6-4             | 99                             | -                | -                                       | -               | -                | 1               | 0.022                       | 2.0                          |
| Ejemplo comparativo 6-1 | 100                            | -                | -                                       | -               | -                | -               | 0.125                       | 11                           |
| Ejemplo comparativo 6-2 | 99                             | 1                | -                                       | -               | -                | -               | 0.093                       | 9.2                          |

5

De la tabla 5 y las figuras 21 y 22, se observó que un coeficiente de fricción en los ejemplos 6-2, 6-3 y 6-4 fue menor que en el ejemplo 6-1 y los ejemplos comparativos 6-1 y 6-2, es decir, las propiedades de deslizamiento fueron mejoradas. En particular, cuando la velocidad (3R) del precursor de grafeno alcanzó el 31% o más, se observó que un coeficiente de fricción tenía una notable tendencia a volverse significativamente bajo, en comparación con los casos en que la velocidad (3R) era 0% (ejemplo comparativo 6-1) (estrictamente hablando, esto no es la mismo que la velocidad (3R) = 0%. Puesto que no se añadió un precursor de grafeno, los datos del 0% no deben representarse en el mismo gráfico. No obstante, el dato se representa en la posición de 0% por conveniencia. De aquí en adelante, 0% tiene el mismo significado, incluyendo un caso de que se utilice MoS<sub>2</sub>, siendo la velocidad (3R) el 23% (ejemplo 6-1) y el ejemplo comparativo 6-2 donde se añadió MoS<sub>2</sub>.

10

15

Además, se observó que una profundidad de abrasión en los ejemplos 6-2, 6-3 y 6-4 era más superficial que en el ejemplo 6-1 y en los ejemplos comparativos 6-1 y 6-2, en otras palabras, se redujo la abrasión. Además, se observó que una profundidad de abrasión tendía a ser superficial cuando se añadió un precursor de grafeno independientemente de una velocidad (3R) del precursor de grafeno. Una profundidad de abrasión en el ejemplo comparativo 6-2 donde se añadió MoS<sub>2</sub> fue más profunda que en el ejemplo 6-1. Esto se debe a que se especula que MoS<sub>2</sub> con una dureza Mohs de 1 es más suave que el tipo grafeno que tiene

20

una dureza comparable a un diamante (dureza Mohs de 10), o tiene menos lubricidad que el tipo grafeno.

Cuando se dispersan los precursores de grafeno que tienen la velocidad (3R) del 31% o más (ejemplos 6-2, 6-3 y 6-4) en el aceite base, se reduce un coeficiente de fricción y se hizo superficial una profundidad de abrasión. Esto se debe a que se especula que se exfolió más grafito tipo grafeno a partir de los precursores de grafeno o del grafito tipo grafeno por la fuerza de cizallamiento generada entre la bola 63 y el disco 64 y, al mismo tiempo, se protegió una superficie del disco por el grafito tipo grafeno adsorbido sobre una pieza deslizante, como resultado, se redujo un coeficiente de fricción y se hizo superficial una profundidad de abrasión.

Cuando la velocidad (3R) es menor que 31% (ejemplo 6-1), se considera que una cantidad de grafito tipo grafeno que es exfoliada por la fuerza de cizallamiento es demasiado pequeña para que no sea suficientemente ejercido un efecto de adición del precursor de grafeno.

Por el contrario, cuando la velocidad (3R) es del 35% o más (ejemplos 6-3 y 6-4), se obtiene un efecto excelente por tener un menor coeficiente de fricción y una profundidad de abrasión más superficial que los casos de la velocidad (3R) es igual o inferior a eso. Se considera que esto se debe a que el número de piezas de grafito tipo grafeno se incrementó en comparación con el caso de que la velocidad (3R) era del 31% (ejemplo 6-2).

Como referencia, se da una explicación sobre las imágenes fotografiadas de los precursores de grafeno tomadas por un microscopio electrónico de barrido (SEM). Los precursores de grafeno obtenidos en el ejemplo 1 son un laminado de grafito en escamas que tiene una longitud de 7  $\mu\text{m}$  y un espesor de 0.1  $\mu\text{m}$ , como se muestra por ejemplo en las figuras 23 y 24.

### Ejemplo 7

Los experimentos se realizaron añadiendo los precursores de grafeno producidos por los métodos anteriores al aceite base.

Diversas condiciones

Aceite base (aceite sintético): Exxon Mobil 1 0W-20 (grado de viscosidad SAE de 0W-20 fabricado por Exxon Mobil Corp.) (para automóviles),

Excepto para el aceite base, las condiciones experimentales y similares son las mismas que en el ejemplo 6.

Tabla 6

|             | Relación de mezcla (% en peso) |                  |                                         |                 |                  |                 | Coeficiente de fricción (μ) | Profundidad de abrasión (μm) |
|-------------|--------------------------------|------------------|-----------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------|
|             | Aceite base                    | MoS <sub>2</sub> | Velocidad del precursor de grafeno (3R) |                 |                  |                 |                             |                              |
|             |                                |                  | 23% (muestra 1)                         | 31% (muestra 2) | 35% (muestra 21) | 42% (muestra 4) |                             |                              |
| Ejemplo 7-1 | 99                             | -                | 1                                       |                 | -                | -               | 0.062                       | 3.2                          |

|                         |     |   |   |   |   |   |       |     |
|-------------------------|-----|---|---|---|---|---|-------|-----|
| Ejemplo 7-2             | 99  | - | - | 1 | - | - | 0.023 | 2.5 |
| Ejemplo 7-3             | 99  | - | - | - | 1 | - | 0.015 | 2.4 |
| Ejemplo 7-4             | 99  | - | - | - | - | 1 | 0.013 | 2.0 |
| Ejemplo comparativo 7-1 | 100 | - | - | - | - | - | 0.083 | 8.2 |
| Ejemplo comparativo 7-2 | 99  | 1 | - | - | - | - | 0.065 | 6.2 |

De la tabla 6 y las figuras 25 y 26, se observó que un coeficiente de fricción en los ejemplos 7-2, 7-3 y 7-4 era menor que en el ejemplo 7-1 y en los ejemplos comparativos 7-1 y 7-2. En particular, cuando la velocidad (3R) de los precursores de grafeno alcanzó el 31% o más, se observó que un coeficiente de fricción tenía una notable tendencia a volverse significativamente baja, en comparación con los casos en que la velocidad (3R) era del 0% (ejemplo comparativo 7-1), siendo la velocidad (3R) del 23% (ejemplo 7-1), y el ejemplo comparativo 7-2 donde se incluyó MoS<sub>2</sub>.

Además, de manera similar en el caso de un coeficiente de fricción, se observó que una profundidad de abrasión en los ejemplos 7-2, 7-3 y 7-4 era más superficial que en el ejemplo 7-1 y en los ejemplos comparativos 7-1 y 7-2. Además, se observó que una profundidad de abrasión tendía a ser superficial cuando se añadió un precursor de grafeno independientemente de la velocidad (3R) del precursor de grafeno. Una profundidad de abrasión en el ejemplo comparativo 7-2, donde se incluyó MoS<sub>2</sub> fue más profunda que en el ejemplo 7-1. Esto se debe a que se especula que MoS<sub>2</sub> con una dureza Mohs de 1 es más suave que el grafito tipo grafeno que tiene una dureza comparable a un diamante (dureza Mohs de 10), o tiene menos lubricidad que el grafito tipo grafeno.

Se considera que se mejora un coeficiente de fricción y una profundidad de abrasión por la misma razón explicada en el ejemplo 6.

A partir de los ejemplos 6 y 7, se observó que se redujo el coeficiente de fricción y que la profundidad de abrasión se hizo superficial independientemente del tipo de aceite base. Cuando se utilizaron los precursores de grafeno que tenían la velocidad (3R) del 23% (ejemplos 6-1 y 7-1), se observó que la profundidad de abrasión se hizo superficial y un coeficiente de fricción se disminuye ligeramente independientemente del aceite base en comparación con el casos en los que no se añadieron precursores de grafeno (ejemplos comparativos 6-2 y 7-2), mientras que cuando se utilizaron los precursores de grafeno que tienen la velocidad (3R) del 31% o más, se observó que se redujo un coeficiente de fricción y se hizo superficial una profundidad de la abrasión de una manera sorprendente (ambos fueron mejorados en gran medida).

### **Ejemplo 8**

Los experimentos se realizaron añadiendo los precursores de grafeno producidos por los métodos anteriores al aceite base.

## Diversas condiciones

Aceite base (aceite mineral): Daphne Eponex Grease No.1 (NLGI No. No.1 fabricada por Idemitsu Kosan Co., Ltd.) (para la industria),

5 Condiciones de fricción 2: velocidad de rotación: 100 rpm, radio: 10 mm, carga: 5 N, temperatura del aceite: 80°C, 10 min>

Excepto para el aceite base y las condiciones de fricción, las condiciones experimentales y similares son las mismas que en el ejemplo 6.

10 Etapa 1. A 500 g de aceite base, se añaden 5 g de precursores de grafeno (véanse las muestras 1, 2, 21 y 4 (muestras utilizadas en los ejemplos 1 y 5)) y, bajo la condición de mezcla 1, los precursores de grafeno son exfoliados y se dispersan para obtener la grasa 62 que tiene una concentración de 1% en peso. (para mayor comodidad de la explicación, un signo de referencia 62 en la figura 20 se refiere a la grasa en el ejemplo 8.)

15 Etapa 2. Se introdujeron 100 g de la grasa 62 en un soporte 61 de líquido de un dispositivo 60 de ensayo y se realizó un ensayo de fricción haciendo girar un disco 64 mientras se ponía en contacto con una bola 63 bajo la condición de fricción 2.

Etapa 3. En una prueba de 30 minutos de duración, los valores promedio de un coeficiente de fricción ( $\mu$ ) durante los últimos 30 segundos antes del final del ensayo fueron leídos y representados en la figura 27.

20 Etapa 4. Mediante el uso de un dispositivo de medición de la rugosidad de la superficie, se midieron cinco partes desgastadas sobre una superficie del disco 64 provocadas por un contacto con la bola 63 y se obtuvo una profundidad de abrasión a partir de valores promedio de esta medición y se representan en la figura 28.

Tabla 7

|                         | Relación de mezcla (% en peso) |                  |                                         |                 |                  |                 | Coeficiente de fricción (μ) | Profundidad de abrasión (μm) |
|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------|
|                         | Aceite base                    | MoS <sub>2</sub> | Velocidad del precursor de grafeno (3R) |                 |                  |                 |                             |                              |
|                         |                                |                  | 23% (muestra 1)                         | 31% (muestra 2) | 35% (muestra 21) | 42% (muestra 4) |                             |                              |
| Ejemplo 8-1             | 99                             | -                | 1                                       |                 | -                | -               | 0.103                       | 4.8                          |
| Ejemplo 8-2             | 99                             | -                | -                                       | 1               | -                | -               | 0.069                       | 3.1                          |
| Ejemplo 8-3             | 99                             | -                | -                                       | -               | 1                | -               | 0.044                       | 2.4                          |
| Ejemplo 8-4             | 99                             | -                | -                                       | -               | -                | 1               | 0.041                       | 2.2                          |
| Ejemplo comparativo 8-1 | 100                            | -                | -                                       | -               | -                | -               | 0.132                       | 7.9                          |

|                         |    |   |   |   |   |   |       |     |
|-------------------------|----|---|---|---|---|---|-------|-----|
| Ejemplo comparativo 8-2 | 99 | 1 | - | - | - | - | 0.102 | 5.2 |
|-------------------------|----|---|---|---|---|---|-------|-----|

Como se muestra en la tabla 7 y las figuras 27 y 28, se observó que un coeficiente de fricción en los ejemplos 8-2, 8-3 y 8-4 era menor que en el ejemplo 8-1 y en los ejemplos comparativos 8-1 y 8-2. En particular, cuando la velocidad (3R) de los precursores de grafeno alcanzó el 31% o más, se observó que un coeficiente de fricción tenía una notable tendencia a volverse significativamente bajo en comparación con casos en que la velocidad (3R) era 0% (ejemplo comparativo 8-1), siendo la velocidad (3R) el 23% (ejemplo 8-1) y el ejemplo comparativo 8-2 donde se incluyó MoS<sub>2</sub>.

Además, de manera similar en el caso de un coeficiente de fricción, se observó que una profundidad de abrasión en los ejemplos 8-2, 8-3 y 8-4 era más superficial que en el ejemplo 8-1 y en los ejemplos comparativos 8-1 y 8-2. Además, se observó que una profundidad de abrasión tendía a ser superficial cuando se añadió un precursor de grafeno independientemente de una velocidad (3R) del precursor de grafeno. Una profundidad de abrasión en el ejemplo comparativo 8-2, donde se incluyó MoS<sub>2</sub> fue más profunda que en el ejemplo 8-1. Esto se debe a que se especula que MoS<sub>2</sub> con una dureza Mohs de 1 es más suave que el grafito tipo grafeno que tiene una dureza comparable a un diamante (dureza Mohs de 10), o tiene menos lubricidad que el grafito tipo grafeno.

Se considera que una razón para mejoras tales como un coeficiente de fricción bajo y una profundidad superficial de abrasión es la misma que se ha explicado en el ejemplo 6.

A partir de los ejemplos 6, 7 y 8, se observaron mejoras tales como un coeficiente de fricción bajo y una profundidad de abrasión superficial independientemente del tipo de aceite base. Cuando se utilizaron los precursores de grafeno que tenían la velocidad (3R) del 23% (ejemplos 6-1, 7-1 y 8-1), se observó que una profundidad de abrasión se hizo superficial y un coeficiente de fricción ligeramente disminuido independientemente del aceite base en comparación con los casos en los que no se añadieron precursores de grafeno (ejemplos comparativos 6-2, 7-2 y 8-2), mientras que cuando se utilizaron los precursores de grafeno con la velocidad (3R) del 31% o más, se observó que un coeficiente de fricción se redujo y se hizo superficial una profundidad de abrasión de manera llamativa (ambos fueron mejorados en gran medida).

### Ejemplo 9

A continuación, se realizaron experimentos añadiendo los precursores de grafeno producidos por los métodos anteriores al aceite base. Los experimentos se realizaron con una relación de mezcla de los precursores de grafeno que tienen la velocidad (3R) de 31% a aceite base en las condiciones mostradas en la tabla 8. Otras condiciones experimentales y similares son las mismas que en el ejemplo 6.

Tabla 8

|  | Relación de mezcla (% en peso) |                                  | Coeficiente de fricción (μ) | Profundidad de abrasión (μm) |
|--|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
|  | Aceite base                    | Precursor de grafeno             |                             |                              |
|  |                                | Velocidad (3R) = 31% (muestra 2) |                             |                              |

|                         |      |     |        |     |
|-------------------------|------|-----|--------|-----|
| Ejemplo 6-1             | 99   | 1   | 0.0952 | 6.5 |
| Ejemplo 9-1             | 98   | 2   | 0.0792 | 5.9 |
| Ejemplo 9-2             | 97   | 3   | 0.0652 | 5.2 |
| Ejemplo 9-3             | 95   | 5   | 0.0434 | 4.2 |
| Ejemplo 9-4             | 93   | 7   | 0.0352 | 3.7 |
| Ejemplo 9-5             | 91   | 9   | 0.0321 | 3.6 |
| Ejemplo 9-6             | 89   | 11  | 0.0325 | 3.5 |
| Ejemplo 9-7             | 87   | 13  | 0.0357 | 3.7 |
| Ejemplo 9-8             | 85   | 15  | 0.0389 | 3.5 |
| Ejemplo 9-9             | 99.2 | 0.8 | 0.0998 | 7.3 |
| Ejemplo 9-10            | 99.5 | 0.5 | 0.1082 | 8.2 |
| Ejemplo 9-11            | 99.7 | 0.3 | 0.1127 | 9.5 |
| Ejemplo 9-12            | 99.9 | 0.1 | 0.1201 | 10  |
| Ejemplo comparativo 6-1 | 100  | -   | 0.1253 | 11  |

De la tabla 8 y las figuras 29 y 30, cuando la relación de mezcla de los precursores de grafeno con el aceite base estaba en la proximidad de 1/10 (ejemplo 9-5), se observó que un coeficiente de fricción y una profundidad de abrasión permanecieron principalmente en los mismos valores y sus características se saturaron. Además, cuando la relación de mezcla de los precursores de grafeno es 1/10 o más, se observó que se incrementó de forma inversa un coeficiente de fricción. Por otra parte, cuando la relación de mezcla era 1/200 (ejemplo 9-10), se observó que un coeficiente de fricción se redujo en 10% o más y una profundidad de abrasión se hizo superficial en un 20% o más, en comparación con el ejemplo comparativo 6-1, donde no se añadió un precursor de grafeno. Además, se observó que el coeficiente de fricción se reducía bruscamente cuando la relación de mezcla fue de 1/50 (ejemplo 9-1) o más, mientras que la profundidad de abrasión se hacía bruscamente superficial cuando la relación de mezcla era 1/200 (ejemplo 9-10) o más.

Basándose en esto, un límite inferior de la relación de mezcla es 1/10.000 o más, preferiblemente 1/1.000 o más, y además preferiblemente 1/200 o más, y un límite superior de la misma es menor que 1, preferiblemente menor que 1/10, y además preferiblemente menor que 1/50.

Además, en el ejemplo 6-9, se puede añadir un aditivo con el fin de evitar la oxidación del aceite base. En este caso, un aditivo se incluirá en una relación de mezcla (% en peso) de aceite base. Ejemplos de tales aditivos incluyen ZnDTP (ditiofosfato de zinc), fenoles, aminas, sulfuros y sustancias radiactivas. Son particularmente preferibles las sustancias radiactivas que emiten iones negativos que tienen un efecto supresor de grupos radicales (actividad) que actúan como un factor de oxidación. De éstos, son preferibles los minerales de Bad Gastein (lugar de origen: Austria) que contienen radio 226 que tiene una semivida larga.

Este párrafo describe un mecanismo de oxidación. Los factores de oxidación incluyen oxígeno, temperatura, polvos de metal desgastados, humedad, gas de soplado y similares, y

cuando estos factores interactúan con un grupo hidrocarburo contenido en aceite base, el grupo hidrocarburo (RH) se descompone en R (actividad) y H (hidrógeno). Posteriormente, el R descompuesto se cambia para formar un peróxido, tal como (ROO) y (ROOH), por unión a oxígeno (O<sub>2</sub>). Este peróxido reacciona con otro grupo hidrocarburo contenido en aceite base para inducir una reacción en cadena, provocando de este modo una reacción de oxidación rápida.

Por otra parte, en el ejemplo 6-9, los precursores de grafeno se producen mediante un tratamiento a base de la fuerza de las ondas de radio y/o un tratamiento basado en la fuerza física como se ha descrito anteriormente, de este modo no es necesario realizar un tratamiento de oxidación/reducción. Además, puesto que no es necesario un tratamiento de reducción para producir una mezcla con aceite base, no se requiere alta temperatura o secado a un polvo, como resultado, se realiza fácilmente el amasado con aceite base.

Lo anterior explica las realizaciones de la presente invención utilizando dibujos, sin embargo, se debe entender que las constituciones específicas no están restringidas en absoluto a estas realizaciones, y los cambios y adiciones también se incluyen en la presente invención sin apartarse de la esencia de la presente invención.

Ejemplos de un material base para dispersar un material de carbono a base de grafito incluyen lo siguiente. Se observa que una relación de mezcla de un material base puede ser menor que la de un material de carbono a base de grafito.

Como aceite base, se incluyen aceites minerales tales como aceites a base de parafina y aceite nafténico. Se incluyen además aceites sintéticos basados en ésteres, tales como  $\alpha$ -olefina (PA0), ésteres de polioles, diésteres y ésteres complejos, hidrocarburos sintéticos, éteres, éteres de fenilo, siliconas y similares. Se incluyen además aceites derivados de plantas, tales como aceite de ricino, aceite de colza y cera. También se incluyen aceites derivados de animales, tales como el aceite de esperma de ballena y el aceite de sebo de vaca.

Como grasa se incluyen grasa a base de jabón de calcio, grasa a base de complejo de calcio, grasa a base de jabón de sodio, grasa a base de jabón de aluminio, grasa a base de jabón de litio, grasa sin jabón, grasa de silicona, grasa de fluoroéter y similares.

Además, a modo de ejemplo de grafito natural para producir un material de carbono a base de grafito útil como precursor de grafeno, las partículas de 5 mm o menos de un material de grafito natural (grafito en escamas ACB-50 fabricado por Nippon Graphite Industries, Ltd.) descrito arriba.

Sin embargo, en cuanto al grafito natural, los productos que son grafito en escamas, que se pulverizan en 5 mm o menos, y que tienen una velocidad (3R) inferior al 25% y una relación de intensidad P1/P2 de menos de 0.01 son preferibles, desde un punto de vista que son fácilmente disponibles. Correspondiendo al reciente desarrollo tecnológico, se puede sintetizar artificialmente grafito similar al grafito natural (en el que los cristales se apilan en capas), de este modo las materias primas para grafeno y grafito tipo grafeno no se limitan al grafito natural (mineral). El grafito artificial que tiene un alto grado de pureza se utiliza preferiblemente con el fin de controlar un contenido de metal. Además, siempre y cuando una velocidad (3R) sea del 31% o más, se puede utilizar grafito artificial, que no se produce mediante un tratamiento basado en la fuerza de las ondas de radio o un tratamiento basado en la fuerza física descrito anteriormente.

Debe tenerse en cuenta que un material de carbono a base de grafito útil como precursor de grafeno se denomina generalmente grafeno, un precursor de grafeno, una nanoplaqueta de

grafeno (GNP), un grafeno de poca capa (FLG), nanografeno y similares, sin embargo, no está particularmente limitado a esto.

#### Aplicabilidad Industrial

- 5 La presente invención cubre un material lubricante compuesto que tiene lubricidad, y su campo de aplicación no está limitado. Por ejemplo, los siguientes campos se incluyen en la presente invención.

(1) Aceite de motor

Para motores de combustión interna de automóviles, etc.

(2) Aceite de superficie deslizante

- 10 Para superficies deslizantes de herramientas de máquinas.

(3) Aceite de turbina

Para turbinas de generación de energía térmica, generación de energía hidráulica, generación de energía nuclear, barcos, aviones, etc.

(4) Aceite hidráulico

- 15 Para sistemas hidráulicos que operan la presión de aceite de máquinas pesadas, etc.

(5) Aceite de cojinete

Para rodamientos, cojinetes, etc.

(6) Lubricante para suministro de aceite de niebla

Para enfriamiento durante el recocido, agentes de liberación, etc.

- 20 (7) Aceite de engranajes

Para engranajes cónicos, engranajes helicoidales, etc.

(8) Aceite de compresor

Para compresores de aire, etc.

(9) Aceite base para el aceite refrigerador

- 25 Para enfriadores, acondicionadores de aire, etc.

(10) Aceite de bomba de vacío

Para bombas de vacío de tipo de rotación de aceite, bombas de neblina de aceite, etc.

(11) Aceite de transmisión

Para transmisiones tales como CVT

## REIVINDICACIONES

1. Un material lubricante compuesto que comprende un material de carbono a base de grafito y/o grafito tipo grafeno exfoliado a partir del material de carbono a base de grafito disperso en un material base,

- 5 el material de carbono a base de grafito que tiene una capa (3R) de grafito romboédrico y una capa (2H) de grafito hexagonal, en donde una velocidad (3R) de la capa (3R) de grafito romboédrico y la capa (2H) de grafito hexagonal, basado en un método de difracción de rayos X, que se define mediante la siguiente ecuación 1 es 31% o más:

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

- 10 en donde

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

P4 es una intensidad de pico de un plano (101) de la capa (2H) de grafito hexagonal basada en el método de difracción de rayos X,

- 15 el grafito tipo grafeno siendo un material mixto que contiene material de carbono a base de grafito a grafeno, producido exfoliando una parte o todo el material de carbono a base de grafito, y

el grafeno siendo un cristal de tamaño medio de 100 nm o más y formado en una forma tipo copos o tipo lámina teniendo hasta 10 capas.

- 20 2. El material lubricante compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde una relación en peso del material de carbono a base de grafito con el material de base es entre 1/10.000 y 1.

3. El material lubricante compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material base es un aceite base derivado de minerales, síntesis, plantas o animales.

- 25 4. El material lubricante compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende aditivos que previenen el deterioro oxidativo.

5. El material lubricante compuesto de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el aditivo es una sustancia radiactiva.

- 30 6. Aceite de motor, que comprende el material lubricante compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.

7. Grasa que comprende el material lubricante compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.

8. Lubricante que comprende el material lubricante compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.

- 35 9. Un método de producción de un material lubricante compuesto, que comprende una etapa de amasado de un material de carbono a base de grafito en un material base,

el material de carbono a base de grafito que tiene una capa (3R) de grafito romboédrico y una capa (2H) de grafito hexagonal, en donde una velocidad (3R) de la capa (3R) de grafito romboédrico y la capa (2H) de grafito hexagonal, basado en un método de difracción de rayos X, que se define mediante la siguiente ecuación 1 es 31% o más:

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

en donde

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

- 5 P4 es una intensidad de pico de un plano (101) de la capa (2H) de grafito hexagonal basada en el método de difracción de rayos X.

10. El método de producción de un material lubricante compuesto de acuerdo con la reivindicación 9, en donde una relación en peso del material de carbono a base de grafito con el material de base es entre 1/10.000 y 1.

- 10 11. El método de producción de un material lubricante compuesto de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el material base es un aceite base derivado de minerales, síntesis, plantas o animales.

- 15 12. El método de producción de un material lubricante compuesto de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el material lubricante compuesto incluye aditivos que previene el deterioro oxidativo.



# SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT: 800.176.089-2

## COMPROBANTE DE RECAUDO SISTEMA SIPI

**Radicado: NC2017/0003189**

**Recibo: 17-43603**

**Fecha: 05/06/2017**

**CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO**

**CC: 66.783.790**

**Pago PSE No: 83067**

**CUS: 262252832**

Patente PCT

MATERIAL LUBRICANTE COMPUESTO, ACEITE DE MOTOR, GRASA Y LUBRICANTE

### Detalle del pago

| Id.   | Rentístico  | Concepto y Servicio                                                        | Cant. | Val. Unit. | Subtotal  |
|-------|-------------|----------------------------------------------------------------------------|-------|------------|-----------|
| 1     | 50005-01-02 | Pago unitario reivindicacion adicional (A partir de de undécima reivindica | 2     | \$ 36,000  | \$ 72,000 |
| TOTAL |             |                                                                            |       |            | \$ 72,000 |

**Sede Centro: Carrera 13 No.27-00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá D.C. - Colombia**

**Web: [www.sic.gov.co](http://www.sic.gov.co) e-mail: [contactenos@sic.gov.co](mailto:contactenos@sic.gov.co) Conmutador: (571)5870000 Contact Center: (571)5920400**