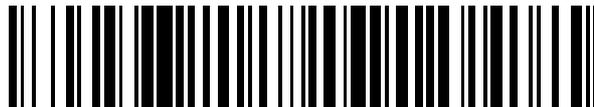


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 121**

51 Int. Cl.:

C09D 5/24 (2006.01)

H01B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2015 PCT/US2015/041492**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2016 WO16014641**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2015 E 15754317 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3172283**

54 Título: **Codispersiones de partículas de carbono grafénico y métodos de preparación de las mismas**

30 Prioridad:

22.07.2014 US 201414337427

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

10.03.2021

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**DECKER, ELDON L.;
NEIDIG, CAITLYN BETH;
VANIER, NOEL R. y
HUNG, CHENG-HUNG**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 811 121 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Codispersiones de partículas de carbono grafénico y métodos de preparación de las mismas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a codispersiones de partículas de carbono grafénico y a métodos de preparación de tales codispersiones.

10 Antecedentes de la invención

Las partículas de carbono grafénico tienen muchos usos potenciales tales como en tintas y recubrimientos. Sin embargo, se ha encontrado que las partículas de carbono grafénico son difíciles de dispersar en varios medios, tales como solventes orgánicos y agua. La etilcelulosa se ha usado como un auxiliar de la dispersión en intentos para mejorar la dispersión de las partículas de carbono grafénico. Sin embargo, existe la necesidad de dispersiones de partículas de carbono grafénico mejoradas para mejorar las propiedades de las tintas y los recubrimientos y otros materiales que contienen tales partículas. Por ejemplo, las propiedades de conductividad eléctrica pueden mejorarse con dispersiones de partículas de carbono grafénico mejoradas en diversos tipos de tintas y recubrimientos, tales como recubrimientos transparentes, recubrimientos de colores, recubrimientos de imprimación, recubrimientos de disipación estática y electrónicos impresos, baterías, capacitores, trazas eléctricas, antenas, recubrimientos de calentamiento eléctrico y similares.

El documento WO 2014/070346 A1 se refiere a composiciones que contienen partículas de carbono grafénico, en donde las partículas de carbono grafénico pueden producirse térmicamente y dispersarse en recubrimientos termoestables y/o de película polimérica termoestable.

El documento CN 103 468 057 A describe tintas conductoras de grafeno.

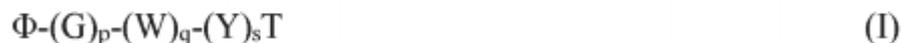
El documento EP 2 562 766 A1 se refiere a dispersiones que comprenden nanotubos de carbono y plaquetas de grafeno.

Resumen de la invención

Un aspecto de la invención proporciona una codispersión que comprende: un solvente; al menos un dispersante polimérico; y al menos dos tipos de partículas de carbono grafénico codispersadas en el solvente y el al menos un dispersante polimérico, obtenida al dispersar juntos los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico en el solvente que contiene el dispersante polimérico en lugar de mezclar dispersiones separadas preparadas al dispersar los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico por separado en un medio, en donde las partículas de carbono grafénico

son partículas de carbono que tienen estructuras que comprenden una o más capas de láminas planas de un átomo de grosor de átomos de carbono unidos por sp^2 que están densamente empaquetados en una red cristalina en forma de panal; y en donde el dispersante de pigmento polimérico tiene una estructura de cadena polimérica representada por la siguiente fórmula general (I),

45

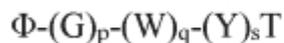


50 en donde G es un residuo de al menos un monómero etilénicamente insaturado radicalmente polimerizable; W y Y son residuos de al menos un monómero etilénicamente insaturado radicalmente polimerizable donde W y Y son diferentes entre sí; Y es opcional; O es un residuo hidrófobo o derivado de un iniciador y está libre del grupo radicalmente transferible; T es o se deriva del grupo radicalmente transferible del iniciador; p, q y s representan números promedio de residuos que se producen en un bloque de residuos; p, q y s se seleccionan individualmente de manera que el dispersante polimérico tiene un peso molecular promedio en número de al menos 250.

55

Otro aspecto de la invención proporciona un recubrimiento eléctricamente conductor producido a partir de una codispersión que comprende: un solvente; al menos un dispersante polimérico; y al menos dos tipos de partículas de carbono grafénico codispersadas en el solvente y el al menos un dispersante polimérico, obtenida al dispersar juntos los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico en el solvente que contiene el dispersante polimérico en lugar de mezclar las dispersiones separadas preparadas al dispersar los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico por separado en un medio, en donde las partículas de carbono grafénico son partículas de carbono que tienen estructuras que comprenden una o más capas de láminas planas de un átomo de grosor de átomos de carbono unidos por sp^2 que están densamente empaquetados en una red cristalina en forma de panal; y en donde el dispersante de pigmento polimérico tiene una estructura de cadena polimérica representada por la siguiente fórmula general (I),

65



(I)

5 en donde G es un residuo de al menos un monómero etilénicamente insaturado radicalmente polimerizable; W y Y son residuos de al menos un monómero etilénicamente insaturado radicalmente polimerizable donde W y Y son diferentes entre sí; Y es opcional; O es un residuo hidrófobo o derivado de un iniciador y está libre del grupo radicalmente transferible; T es o se deriva del grupo radicalmente transferible del iniciador; p, q y s representan números promedio de residuos que se producen en un bloque de residuos; p, q y s se seleccionan individualmente
10 de manera que el dispersante polimérico tiene un peso molecular promedio en número de al menos 250.

Un aspecto adicional de la invención proporciona un método que comprende codificar al menos dos tipos de partículas de carbono grafénico en un solvente en presencia de al menos un dispersante polimérico para producir de ese modo una codispersión de los al menos dos tipos de partículas de carbono grafénico en el solvente y el al
15 menos un dispersante polimérico, obtenida al dispersar los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico en el solvente que contiene el dispersante polimérico en lugar de mezclar dispersiones separadas preparadas al dispersar los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico por separado en un medio.

20 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que ilustra las propiedades de conductividad eléctrica de los recubrimientos que contienen partículas de carbono grafénico de acuerdo con las modalidades de la invención.

25 Descripción detallada de las modalidades de la invención

De acuerdo con las modalidades de la presente invención, las partículas de carbono grafénico se codispersan en tintas y recubrimientos y otros materiales mediante el uso de dispersantes poliméricos para proporcionar propiedades convenientes tales como un aumento de la conductividad eléctrica. Aunque las modalidades en las que las partículas de carbono grafénico se codispersan dentro de tintas y recubrimientos se describen principalmente en este documento, debe entenderse que otros tipos de materiales que tienen tales codispersiones están dentro del alcance de la presente invención, tales como baterías, capacitores, trazas eléctricas y similares.

35 Como se usa en la presente descripción, el término "codispersadas" significa que diferentes tipos de partículas de carbono grafénico se dispersan juntas en un medio tal como un solvente que contiene un dispersante polimérico para formar una dispersión sustancialmente uniforme de las partículas de carbono grafénico en todo el medio sin aglomeración sustancial de las partículas. Como se usa en la presente descripción, el término "mezcla" significa que diferentes tipos de partículas de carbono grafénico se dispersan por separado en un medio, seguido de la mezcla de las dispersiones separadas. La presencia de aglomeraciones puede determinarse mediante métodos estándar tal como el análisis visual de imágenes de micrografía TEM. Las aglomeraciones también pueden detectarse mediante técnicas estándar de medición de tamaño de partícula, así como también mediciones de conductividad eléctrica o mediciones de características ópticas de materiales que contienen las partículas de carbono grafénico tales como color, turbidez, grado de oscuridad, reflectancia y propiedades de transmisión. Los diferentes tipos de partículas grafénicas que se dispersan juntas pueden comprender partículas que tienen diferentes distribuciones de tamaño de partículas, grosores, relaciones de aspecto, morfologías estructurales, funcionalidades de borde y/o contenidos de oxígeno. En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico se hacen mediante diferentes procesos, tales como métodos de producción térmica, métodos de exfoliación y similares, como se describe más detalladamente más abajo.

50 Como se usa en la presente descripción, el término "eléctricamente conductor", cuando se refiere a una tinta o recubrimiento que contiene partículas de carbono grafénico, significa que la tinta o el recubrimiento tiene una conductividad eléctrica de al menos 0,001 S/m. Por ejemplo, el recubrimiento puede tener una conductividad de al menos 0,01, o al menos 10 S/m. Típicamente, la conductividad puede ser de 100 a 100 000 S/m, o superior. En ciertas modalidades, la conductividad puede ser de al menos 1000 S/m o al menos 10 000 S/m. Por ejemplo, la conductividad puede ser de al menos 20 000 S/m, o de al menos 30 000 S/m, o de al menos 40 000 S/m.

55 De acuerdo con ciertas modalidades, las tintas o recubrimientos no exhiben una conductividad eléctrica significativa sin la adición de partículas de carbono grafénico. Por ejemplo, una resina polimérica curada o seca puede tener una conductividad que no es medible, mientras que las resinas poliméricas curadas o secas de la presente invención que incluyen las partículas de carbono grafénico, pueden exhibir conductividades como se indicó anteriormente.

60 En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico pueden codispersarse dentro de un material de matriz tal como una resina formadora de película en cantidades de 0,1 a 95 por ciento en peso basado en los sólidos totales del material. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico pueden comprender del 1 al 90 por ciento en peso, o del 5 al 85 por ciento en peso del material. En ciertas modalidades, la cantidad de partículas de carbono grafénico contenidas en los materiales puede ser relativamente grande, tal como desde 40 o 50 por ciento en peso hasta 90 o 95 por ciento en peso. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico pueden comprender de 60 a 85
65

por ciento en peso, o de 70 a 80 por ciento en peso. En ciertas modalidades, las propiedades de conductividad de la tinta o el recubrimiento pueden incrementarse significativamente con adiciones relativamente menores de las partículas de carbono grafénico, por ejemplo, menos del 50 por ciento en peso, o menos del 30 por ciento en peso. En ciertas modalidades, los recubrimientos u otros materiales tienen conductividades eléctricas suficientemente altas a cargas relativamente bajas de las partículas de carbono grafénico. Por ejemplo, las conductividades eléctricas mencionadas anteriormente pueden lograrse a cargas de partículas de carbono grafénico de menos del 20 o 15 por ciento en peso. En ciertas modalidades, las cargas de partículas pueden ser menores que el 10 u 8 por ciento en peso, o menor que el 6 o 5 por ciento en peso. Por ejemplo, para recubrimientos que comprenden polímeros formadores de película o resinas que por sí mismas no son conductoras, la dispersión de desde 3 a 5 por ciento en peso de partículas de carbono grafénico puede proporcionar una conductividad eléctrica de al menos 0,1 S/m, por ejemplo, o a al menos 10 S/m.

Las composiciones pueden comprender cualquiera de una variedad de composiciones termoplásticas y/o termoestables conocidas en la técnica. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden comprender resinas formadoras de película seleccionadas de resinas epóxicas, polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliéter, polímeros epóxicos basados en bisfenol A, polímeros de polisiloxano, estirenos, etilenos, butilenos, copolímeros de estos, y sus mezclas. Generalmente, estos polímeros pueden ser cualquier polímero de estos tipos preparados mediante cualquier método conocido para los expertos en la técnica. Tales polímeros pueden ser en base solvente, solubles en agua o dispersables en agua, emulsionables o de solubilidad en agua limitada. Además, los polímeros pueden proporcionarse en sistemas de sol gel, pueden proporcionarse en sistemas de polímero de núcleo-corteza, o pueden proporcionarse en forma de polvo. En ciertas modalidades, los polímeros son dispersiones en una fase continua que comprende agua y/o solvente orgánico, por ejemplo, polímeros en emulsión o dispersiones no acuosas.

Además de los componentes de la resina y de las partículas de carbono grafénico, los recubrimientos u otros materiales de acuerdo con ciertas modalidades de la presente invención pueden incluir componentes adicionales añadidos convencionalmente a composiciones de recubrimiento o tinta, tales como reticuladores, pigmentos, tintas, auxiliares de flujo, antiespumantes, dispersantes, solventes, absorbentes de UV, catalizadores y agentes activos de superficie.

Las composiciones de recubrimiento termoestables o curables comprenden típicamente polímeros formadores de película o resinas que tienen grupos funcionales que son reactivos entre sí o con un agente de reticulación. Los grupos funcionales en la resina formadora de película pueden seleccionarse de cualquiera de una variedad de grupos funcionales reactivos que incluyen, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (incluidos grupos isocianato bloqueados y tris-alkilcarbamoiltriaquina), grupos mercaptano, grupos estirénicos, grupos anhídridos, acrilatos de acetoacetato, uretidiona y sus combinaciones.

Las composiciones de recubrimiento termoestables comprenden típicamente un agente de reticulación que puede seleccionarse, por ejemplo, de aminoplastos, poliisocianatos que incluyen isocianatos bloqueados, poliepóxidos, beta-hidroxiálquilamidas, poliácidos, anhídridos, materiales organometálicos con funcionalidad ácida, poliaminas, poliamidas y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los poliisocianatos adecuados incluyen isocianatos multifuncionales. Los ejemplos de poliisocianatos multifuncionales incluyen diisocianatos alifáticos como el diisocianato de hexametileno y el diisocianato de isoforona, y diisocianatos aromáticos como el diisocianato de tolueno y el diisocianato de 4,4'-di fenil metano. Los poliisocianatos pueden estar bloqueados o no bloqueados. Los ejemplos de otros poliisocianatos adecuados incluyen trímeros de isocianurato, alofanatos y uretidonas de diisocianatos. Los ejemplos de poliisocianatos disponibles comercialmente incluyen DESMODUR N3390, que es vendido por Bayer Corporation, y TOLONATE HDT90, que es vendido por Rhodia Inc. Los aminoplastos adecuados incluyen condensados de aminas y/o amidas con aldehído. Por ejemplo, el condensado de melamina con formaldehído es un aminoplasto adecuado. Los aminoplastos adecuados se conocen bien en la técnica. Se describe un aminoplasto adecuado, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos núms. 6,316,119 en la columna 5, líneas 45-55. En ciertas modalidades, la resina puede ser auto reticulante. La auto reticulación significa que la resina contiene grupos funcionales que son capaces de reaccionar entre sí, tales como los grupos alcoxilano, o que el producto de reacción contiene grupos funcionales que son correactivos, por ejemplo, grupos hidroxilo y grupos isocianato bloqueados.

El grosor de la película seca de los recubrimientos curados puede variar típicamente de menos de 0,5 micras a 100 micras o más, por ejemplo, de 1 a 50 micras. Como un ejemplo particular, el grosor del recubrimiento curado puede variar de 1 a 15 micras. Sin embargo, los grosores de recubrimiento significativamente mayores y las dimensiones de material significativamente mayores para materiales sin recubrimiento, están dentro del alcance de la invención.

Como se usa en la presente descripción, la frase "partículas de carbono grafénico" significa partículas de carbono que tienen estructuras que comprenden una o más capas de láminas planas de un átomo de grosor de átomos de carbono unidos por sp^2 que se empaquetan densamente en una red cristalina en forma de panel. El número promedio de capas apiladas puede ser menor que 100, por ejemplo, menor que 50. En ciertas modalidades, el número promedio de capas apiladas es 30 o menos, tal como 20 o menos, 10 o menos, o, en algunos casos, 5 o

menos. Las partículas de carbono grafénico pueden ser sustancialmente planas, sin embargo, al menos una porción de las láminas planas puede estar sustancialmente curvada, ondulada, arrugada o doblada. Las partículas típicamente no tienen una morfología esférica o equiaxial.

5 En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen un grosor, medido en una dirección perpendicular a las capas de átomos de carbono, de no más de 10 nanómetros, no más de 5 nanómetros o, en ciertas modalidades, no más de 4 o 3 o 2 o 1 nanómetros, tal como no más de 3,6 nanómetros. En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico pueden tener una capa de 1 átomo de hasta capas de 3, 6, 9, 12, 20 o 30 átomos de grosor, o más. En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen un ancho y una longitud, medidas
10 en una dirección paralela a las capas de átomos de carbono, de al menos 50 nanómetros, tal como más de 100 nanómetros, en algunos casos más de 100 nanómetros hasta 500 nanómetros, o más de 100 nanómetros hasta 200 nanómetros. Las partículas de carbono grafénico pueden proporcionarse en forma de escamas, plaquetas u láminas ultrafinas que tienen relaciones de aspecto relativamente altas (la relación de aspecto se define como la relación de la dimensión más larga de una partícula con respecto a la dimensión más corta de la partícula) mayores que 3:1, tal
15 como mayores que 10:1.

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen un contenido de oxígeno relativamente bajo. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico pueden, incluso cuando tienen un grosor de no más de 5 o no más de 2 nanómetros, tener un contenido de oxígeno de no más de 2 por ciento en peso atómico, tal como no más de 1,5 o 1 por ciento en peso atómico, o no más de 0,6 de peso atómico, tal como aproximadamente 0,5 por ciento en peso atómico. El contenido de oxígeno de las partículas de carbono grafénico puede determinarse mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, como se describe en D. R. Dreyer y otros, Chem. Soc. Rev. 39, 228-240 (2010).

25 En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen un área superficial específica de B.E.T. de al menos 50 metros cuadrados por gramo, tal como 70 a 1000 metros cuadrados por gramo, o, en algunos casos, 200 a 1000 metros cuadrados por gramo o 200 a 400 metros cuadrados por gramo. Como se usa en la presente descripción, el término "área superficial específica de B.E.T." se refiere a un área superficial específica determinada por adsorción de nitrógeno de acuerdo con el estándar ASTM D 3663-78 basado en el método Brunauer-Emmett-Teller descrito en la revista "The Journal of the American Chemical Society", 60, 309 (1938).

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen una relación de picos 2D/G de espectroscopía Raman de al menos 1:1, por ejemplo, al menos 1,2:1 o 1,3:1. Como se usa en la presente descripción, el término "relación de picos 2D/G" se refiere a la relación de la intensidad del pico 2D a 2692 cm^{-1} con respecto a la intensidad del pico G a 1,580 cm^{-1} .

35 En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen una densidad aparente relativamente baja. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico se caracterizan por tener una densidad aparente (densidad compactada) de menos de 0,2 g/cm^3 , tal como no más de 0,1 g/cm^3 . Para los fines de la presente invención, la densidad aparente de las partículas de carbono grafénico se determina colocando 0,4 gramos de las partículas de carbono grafénico en un cilindro de medición de vidrio que tiene una escala legible. El cilindro se eleva aproximadamente una pulgada y se golpea 100 veces, golpeando la base del cilindro sobre una superficie dura, para permitir que las partículas de carbono grafénico se depositen dentro del cilindro. A continuación, se mide el volumen de las partículas y se calcula la densidad aparente dividiendo 0,4 gramos por el volumen medido, en donde la densidad aparente se expresa en términos de g/cm^3 .

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen una densidad comprimida y un por ciento de densificación que es menor que la densidad comprimida y el por ciento de densificación del polvo de grafito y ciertos tipos de partículas de carbono grafénico sustancialmente planas tales como las formadas a partir de grafito exfoliado. Actualmente, se considera que la densidad comprimida de la torre y el por ciento de densificación más bajo contribuyen a mejores propiedades de dispersión y/o reológicas que las partículas de carbono grafénico que exhiben una densidad comprimida más alta y un por ciento de densificación más alto. En ciertas modalidades, la densidad comprimida de las partículas de carbono grafénico es de 0,9 o menos, tal como menos de 0,8, menos de 0,7, tal como de 0,6 a 0,7. En ciertas modalidades, el por ciento de densificación de las partículas de carbono grafénico es menor que el 40 %, tal como menor que el 30 %, tal como del 25 al 30 %.

Para los fines de la presente invención, la densidad comprimida de partículas de carbono grafénico se calcula a partir de un grosor medido de una masa dada de las partículas después de la compresión. Específicamente, el grosor medido se determina al someter 0,1 gramos de las partículas de carbono grafénico a presión en frío bajo 15 000 libras de fuerza en una matriz de 1,3 centímetros durante 45 minutos, en donde la presión de contacto es 500 MPa. La densidad comprimida de las partículas de carbono grafénico se calcula a partir de este grosor medido de acuerdo con la siguiente ecuación:

65

$$\text{Densidad Comprimida (g/cm}^3\text{)} = \frac{0,1 \text{ gramos}}{\pi \cdot (1,3 \text{ cm}/2)^2 \cdot (\text{grosor medido en cm})}$$

5

El por ciento de densificación de las partículas de carbono grafénico se determina entonces como la relación de la densidad comprimida calculada de las partículas de carbono grafénico, como se determinó anteriormente, a 2,2 g/cm³, que es la densidad del grafito.

10

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen una conductividad líquida en masa medida de al menos 100 microSiemens, tal como al menos 120 microSiemens, tal como al menos 140 microSiemens inmediatamente después de la mezcla y en puntos posteriores en el tiempo, tal como a los 10 minutos, o 20 minutos, o 30 minutos, o 40 minutos. Para los fines de la presente invención, la conductividad líquida aparente de las partículas de carbono grafénico se determina como sigue. Primero, una muestra que comprende una solución al 0,5 % de partículas de carbono grafénico en butil celosolve se somete a sonicación durante 30 minutos con un sonicador de baño. Inmediatamente después de la sonicación, la muestra se coloca en una celda de conductividad electrolítica calibrada estándar (K=l). Se introduce un medidor de conductividad Fisher Scientific AB 30 en la muestra para medir la conductividad de la muestra. La conductividad se traza en el transcurso de aproximadamente 40 minutos.

15

20

De acuerdo con ciertas modalidades, la percolación, definida como interconectividad de largo alcance, se produce entre las partículas de carbono grafénico conductoras. Tal percolación puede reducir la resistividad de las composiciones de recubrimiento. Las partículas grafénicas conductoras pueden ocupar un volumen mínimo dentro del recubrimiento de manera que las partículas formen una red continua o casi continua. En tal caso, las relaciones de aspecto de las partículas de carbono grafénico pueden afectar el volumen mínimo requerido para la percolación.

25

En ciertas modalidades, al menos una porción de las partículas de carbono grafénico a codispersar en las composiciones de la presente invención puede hacerse mediante procesos térmicos. De acuerdo con las modalidades de la invención, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente están hechas de materiales precursores que contienen carbono que se calientan a altas temperaturas en una zona térmica tal como un plasma. Como se describe más detalladamente más abajo, los materiales precursores que contienen carbono se calientan a una temperatura suficientemente alta, por ejemplo, por encima de 3500 °C, para producir partículas de carbono grafénico que tienen las características como se describió anteriormente. El precursor que contiene carbono, tal como un hidrocarburo proporcionado en forma gaseosa o líquida, se calienta en la zona térmica para producir las partículas de carbono grafénico en la zona térmica o aguas abajo de la misma. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente pueden fabricarse mediante los sistemas y métodos descritos en las patentes de Estados Unidos núms. 8,486,363 y 8,486,364.

30

35

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente pueden prepararse mediante el uso del aparato y el método descritos en la Patente de Estados Unidos núm. 8,486,363 en [0022] a [0048] en el que (i) uno o más materiales precursores de hidrocarburos capaces de formar una especie de fragmentos de carbono (tal como n-propanol, etano, etileno, acetileno, cloruro de vinilo, 1,2-dicloroetano, alcohol alílico, propionaldehído y/o bromuro de vinilo) se introducen en una zona térmica (tal como un plasma), y (ii) el hidrocarburo se calienta en la zona térmica para formar las partículas de carbono grafénico. En otras modalidades, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente pueden prepararse mediante el uso del aparato y el método descritos en la patente de Estados Unidos núm. 8,486,364 en [0015] a [0042] en el que (i) un material precursor de metano (tal como un material que comprende al menos 50 por ciento de metano o, en algunos casos, metano gaseoso o líquido de al menos 95 o 99 por ciento de pureza o más) se introduce en una zona térmica (tal como un plasma), y (ii) el precursor de metano se calienta en la zona térmica para formar las partículas de carbono grafénico. Tales métodos pueden producir partículas de carbono grafénico que tienen al menos algunas, en algunos casos todas, de las características descritas anteriormente.

40

45

50

Durante la producción de las partículas de carbono grafénico mediante los métodos de producción térmica descritos anteriormente, se proporciona un precursor que contiene carbono como un material de alimentación que puede ponerse en contacto con un gas portador inerte. El material precursor que contiene carbono puede calentarse en una zona térmica, por ejemplo, mediante un sistema de plasma. En ciertas modalidades, el material precursor se calienta a una temperatura de al menos 3500 °C, por ejemplo, desde una temperatura mayor que 3500 °C o 4000 °C hasta 10 000 °C o 20 000 °C. Aunque la zona térmica puede ser generada por un sistema de plasma, debe entenderse que puede usarse cualquier otro sistema de calentamiento adecuado para crear la zona térmica, tal como varios tipos de hornos, incluyendo hornos de tubos calentados eléctricamente y similares.

55

60

La corriente gaseosa puede ponerse en contacto con una o más corrientes de enfriamiento que se inyectan en la cámara de plasma a través de al menos un puerto de inyección de corriente de enfriamiento. La corriente de enfriamiento puede enfriar la corriente gaseosa para facilitar la formación o controlar el tamaño de partículas o la morfología de las partículas de carbono grafénico. En ciertas modalidades de la invención, después de poner en

65

5 contacto la corriente de producto gaseoso con las corrientes de enfriamiento, las partículas ultrafinas pueden pasar a través de un miembro convergente. Después de que las partículas de carbono grafénico salen del sistema de plasma, pueden recolectarse. Puede usarse cualquier medio adecuado para separar las partículas de carbono grafénico del flujo de gas, tal como, por ejemplo, un filtro de bolsa, un separador ciclónico o una deposición sobre un sustrato.

10 En ciertas modalidades, al menos una porción de las partículas de carbono grafénico puede obtenerse de fuentes comerciales, por ejemplo, de Angstrom, XG Sciences y otras fuentes comerciales. En tales modalidades, las partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente pueden comprender grafito exfoliado y tener diferentes características en comparación con las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente, tales como diferentes distribuciones de tamaño, grosores, relaciones de aspecto, morfologías estructurales, contenidos de oxígeno y funcionalidades químicas en el planos/bordes basales.

15 Diferentes tipos de partículas de carbono grafénico se codispersan en la composición. Por ejemplo, cuando las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se combinan con partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente de acuerdo con las modalidades de la invención, puede lograrse una distribución bimodal, distribución trimodal, etc. de las características de partículas de carbono grafénico. Las partículas de carbono grafénico contenidas en las composiciones pueden tener distribuciones multimodales de tamaño de partícula, distribuciones de relación de aspecto, morfologías estructurales, diferencias de funcionalidad de borde, contenido de oxígeno y similares.

25 En una modalidad de la presente invención en la que tanto las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente como las partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente, por ejemplo, a partir de grafito exfoliado, se codispersan y se añaden a una composición de recubrimiento para producir una distribución bimodal de tamaño de partícula de grafeno. Las cantidades relativas de los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico se controlan para producir las propiedades de conductividad deseadas de los recubrimientos. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente pueden comprender del 1 al 50 por ciento en peso, y las partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente pueden comprender del 50 al 99 por ciento en peso, basado en el peso total de las partículas de carbono grafénico. En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente pueden comprender de 2 o 4 a 40 por ciento en peso, o de 6 u 8 a 35 por ciento en peso, o de 10 a 30 por ciento en peso. Cuando las codispersiones de la presente invención que tienen tales cantidades relativas de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente y partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente se incorporan en recubrimientos, tintas u otros materiales, tales materiales pueden exhibir conductividades eléctricas significativamente mayores en comparación con materiales similares que contienen mezclas de tales tipos de partículas de carbono grafénico en relaciones similares. Por ejemplo, las codispersiones pueden aumentar la conductividad eléctrica en al menos 10 o 20 por ciento en comparación con las mezclas. En ciertas modalidades, la conductividad eléctrica puede incrementarse en al menos 50, 70 o 90 por ciento, o más.

40 En ciertas modalidades, las composiciones de recubrimiento u otros materiales producidos con las presentes dispersiones están sustancialmente libres de ciertos componentes tales como polialquileniminas, grafito u otros componentes. Por ejemplo, el término "sustancialmente libre de polialquileniminas" significa que las polialquileniminas no se añaden a propósito, o están presentes como impurezas o en cantidades traza, por ejemplo, menos del 1 por ciento en peso o menos del 0,1 por ciento en peso. El término "sustancialmente libre de grafito" significa que el grafito no se añade a propósito, o está presente como una impureza o en cantidades traza, por ejemplo, menos del 1 por ciento en peso o menos del 0,1 por ciento en peso. En ciertas modalidades, el grafito en cantidades menores puede estar presente en los materiales, por ejemplo, menos del 5 por ciento en peso o menos del 1 por ciento en peso del material. Si el grafito está presente, típicamente está en una cantidad menor que las partículas de carbono grafénico, por ejemplo, menos del 30 por ciento en peso basado en el peso combinado de las partículas de grafito y carbono grafénico, por ejemplo, menos del 20 o 10 por ciento en peso.

55 En ciertas modalidades, las composiciones de la presente invención se preparan a partir de una codispersión que comprende: (a) al menos dos tipos de partículas de carbono grafénico tales como cualquiera de las descritas anteriormente; (b) un portador que puede seleccionarse de agua, al menos un solvente orgánico, o combinaciones de agua y al menos un solvente orgánico; (c) al menos un dispersante polimérico, tal como el copolímero descrito generalmente más abajo; y, opcionalmente, (d) al menos una resina como se describió anteriormente u otros aditivos, obtenida al dispersar juntos los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico en el portador que contiene el dispersante polimérico en lugar de mezclar dispersiones separadas preparadas al dispersar los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico por separado en un medio.

60 Las composiciones de la presente invención comprenden al menos un dispersante polimérico.

65 El dispersante de pigmento polimérico tiene una estructura de cadena polimérica representada por la siguiente fórmula general (I),



(I)

5 en donde G es un residuo de al menos un monómero etilénicamente insaturado radicalmente polimerizable; W y Y son residuos de al menos un monómero etilénicamente insaturado radicalmente polimerizable donde W y Y son diferentes entre sí; Y es opcional; O es un residuo hidrófobo o derivado de un iniciador y está libre del grupo radicalmente transferible; T es o se deriva del grupo radicalmente transferible del iniciador; p, q y s representan números promedio de residuos que se producen en un bloque de residuos; p, q y s se seleccionan individualmente de manera que el dispersante polimérico tiene un peso molecular promedio en número de al menos 250.

15 El dispersante polimérico puede describirse generalmente como que tiene una estructura de cabeza y cola, es decir, como que tiene una porción de cabeza polimérica y una porción de cola polimérica. La porción de cola polimérica puede tener una porción hidrófila y una porción hidrófoba, particularmente en su extremo. Si bien no pretende unirse a ninguna teoría, se considera que la porción de cabeza polimérica del dispersante polimérico puede asociarse con las partículas de carbono grafénico, mientras que la porción de cola polimérica ayuda a dispersar las partículas de carbono grafénico y puede asociarse con otros componentes de una tinta o composición de recubrimiento. Como se usa en la presente descripción, los términos "hidrófobo" e "hidrófilo" son relativos entre sí.

20 En ciertas modalidades, el dispersante polimérico se prepara mediante la polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP). El proceso de ATRP puede describirse generalmente como que comprende: polimerizar uno o más monómeros radicalmente polimerizables en presencia de un sistema de iniciación; formar un polímero; y aislar el polímero formado. En ciertas modalidades, el sistema de iniciación comprende: un iniciador monomérico que tiene un solo átomo o grupo radicalmente transferible; un compuesto de metal de transición, es decir, un catalizador, que participa en un ciclo redox reversible con el iniciador; y un ligando, que se coordina con el compuesto de metal de transición. El proceso de ATRP se describe con más detalle en la publicación de patente internacional núm. WO 98/40415 y la patente de Estados Unidos núms. 5,807,937, 5,763,548 y 5,789,487.

30 Los catalizadores que pueden usarse en la preparación por ATRP del dispersante polimérico incluyen cualquier compuesto de metal de transición que pueda participar en un ciclo redox con el iniciador y la cadena polimérica en crecimiento. Puede preferirse que el compuesto de metal de transición no forme enlaces directos de carbono-metal con la cadena polimérica. Los catalizadores de metales de transición útiles en la presente invención pueden representarse mediante la siguiente fórmula general (II),



(II)

40 en donde M es el metal de transición; n es la carga formal en el metal de transición que tiene un valor de 0 a 7; y X es un contraión o componente unido covalentemente. Los ejemplos del metal de transición M incluyen, pero no se limitan a, Cu, Fe, Au, Ag, Hg, Pd, Pt, Co, Mn, Ru, Mo, Nb y Zn. Los ejemplos de X incluyen, pero no se limitan a, haluro, hidróxido, oxígeno, alcoxi C₁-C₆, ciano, cianato, tiocianato y azido. En un ejemplo específico, el metal de transición es Cu(I) y X es haluro, por ejemplo, cloruro. En consecuencia, una clase específica de catalizadores de metal de transición son los haluros de cobre, por ejemplo, Cu(I)Cl. En ciertas modalidades, el catalizador de metal de transición puede contener una pequeña cantidad, por ejemplo, 1 por ciento en moles, de un conjugado redox, por ejemplo, Cu(II)Cl₂ cuando se usa Cu(I)Cl. Los catalizadores adicionales útiles en la preparación del dispersante polimérico se describen en la patente de Estados Unidos núm. 5,807,937 en la columna 18, líneas 29 a 56. Los conjugados redox se describen con más detalle en la patente de Estados Unidos núm. 5,807,937 en la columna 11, línea 1 a la columna 13, línea 38.

50 Los ligandos que pueden usarse en la preparación por ATRP del dispersante polimérico incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen uno o más átomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre, que pueden coordinarse con el compuesto catalizador de metal de transición, por ejemplo, a través de enlaces sigma y/o pi. Las clases de ligandos útiles incluyen, pero no se limitan a, piridinas y bupiridinas no sustituidas y sustituidas; porfirinas; criptandos; éteres corona; por ejemplo, 18-corona-6; poliaminas, por ejemplo, etilendiamina; glicoles, por ejemplo, alquilenglicoles, tales como etilenglicol; monóxido de carbono; y monómeros de coordinación, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo. Como se usa en la presente descripción, el término "(met)acrilato" y términos similares se refieren a acrilatos, metacrilatos y mezclas de acrilatos y metacrilatos. Una clase específica de ligandos son las bupiridinas sustituidas, por ejemplo, 4,4'-dialquil-bupiridilos. Los ligandos adicionales que pueden usarse en la preparación del dispersante polimérico se describen en la patente de Estados Unidos núm. 5,807,937 en la columna 18, línea 57 a la columna 21, línea 43.

65 Las clases de iniciadores monoméricos que pueden usarse en la preparación por ATRP del dispersante polimérico incluyen, pero no se limitan a, compuestos alifáticos, compuestos cicloalifáticos, compuestos aromáticos, compuestos aromáticos policíclicos, compuestos heterocíclicos, compuestos de sulfonilo, compuestos de sulfenilo, ésteres de ácidos carboxílicos, nitritos, cetonas, fosfonatos y sus mezclas, cada uno de los cuales tiene un grupo radicalmente transferible, y preferentemente un único grupo radicalmente transferible. El grupo radicalmente

transferible del iniciador monomérico puede seleccionarse de, por ejemplo, grupos ciano, cianato, tiocianato, azido y haluro. El iniciador monomérico también puede estar sustituido con grupos funcionales, por ejemplo, grupos oxirano, tales como grupos glicídilo. Los iniciadores útiles adicionales se describen en la patente de Estados Unidos núm. 5,807,937 en la columna 17, línea 4 a la columna 18, línea 28.

En ciertas modalidades, el iniciador monomérico se selecciona de 1- halo-2,3-epoxipropano, haluro de p-toluenosulfonilo, haluro de p-toluenosulfenilo, éster de alquilo C6-C20 de ácido alfa-halo-C2-C6-carboxílico, halometilbenceno, (1- haloetil)benceno, halometilnaftaleno, halometilantraceno y sus mezclas. Los ejemplos de éster de alquilo C2-C6 de ácidos alfa-halo-C2-C6-carboxílicos incluyen, alfa-bromopropionato de hexilo, alfa-bromopropionato de 2-etilhexilo, alfa-bromohexionato de 2-etilhexilo y alfa-bromopropionato de icosanilo. Como se usa en la presente descripción, el término "iniciador monomérico" pretende distinguirse de los iniciadores poliméricos, tales como poliéteres, poliuretanos, poliésteres y polímeros acrílicos que tienen grupos radicalmente transferibles.

En la preparación por ATRP, el dispersante polimérico y las cantidades y proporciones relativas de iniciador monomérico, compuesto de metal de transición y ligando pueden ser aquellos para los que se realiza ATRP de manera más efectiva. La cantidad de iniciador usada puede variar ampliamente y típicamente está presente en el medio de reacción en una concentración de 10^{-4} moles/litro (M) a 3 M, por ejemplo, de 10^{-3} M a 10^{-1} M. Como el peso molecular del dispersante polimérico puede estar directamente relacionado con las concentraciones relativas de iniciador y el(los) monómero(s), la relación molar de iniciador con respecto al monómero es un factor importante en la preparación del polímero. La relación molar de iniciador con respecto al monómero está típicamente dentro del intervalo de $10^4:1$ a $0,5:1$, por ejemplo,

$10^3:1$ a $5 \times 10^2:1$.

En la preparación del dispersante polimérico mediante los métodos ATRP, la relación molar de compuesto de metal de transición con respecto a iniciador está típicamente en el intervalo de $10^4:1$ a $10:1$, por ejemplo, $0,1:1$ a $5:1$. La relación molar del ligando con respecto al compuesto de metal de transición está típicamente dentro del intervalo de $0,1:1$ a $100:1$, por ejemplo, $0,2:1$ a $10:1$.

El dispersante polimérico puede prepararse en ausencia de solvente, es decir, por medio de un proceso de polimerización en masa. A menudo, el dispersante polimérico se prepara en presencia de un solvente, típicamente agua y/o un solvente orgánico. Las clases de solventes orgánicos útiles incluyen, entre otros, ésteres de ácidos carboxílicos, éteres, éteres cíclicos, alcanos C5-C10, cicloalcanos C5-C8 solventes de hidrocarburos aromáticos, solventes de hidrocarburos halogenados, amidas, nitritos, sulfóxidos, sulfonas y sus mezclas. También pueden emplearse solventes supercríticos, tales como CO₂, alcanos C1-C4 y fluorocarbonos. Una clase de solventes son los solventes de hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno y solventes aromáticos mixtos tales como los disponibles comercialmente de Exxon Chemical America bajo la marca registrada SOLVESSO. Los solventes adicionales se describen con más detalle en la patente de Estados Unidos núm. 5,807,937, en la columna 21, línea 44 a la columna 22, línea 54.

La preparación por ATRP del dispersante polimérico se realiza típicamente a una temperatura de reacción dentro del intervalo de 25 °C a 140 °C, por ejemplo, de 50 °C a 100 °C, y una presión dentro del intervalo de 1 a 100 atmósferas, generalmente a presión ambiente.

El catalizador de metal de transición para ATRP y su ligando asociado se separan o eliminan típicamente del dispersante polimérico antes de su uso en los dispersantes poliméricos de la presente invención. La eliminación del catalizador para ATRP puede lograrse mediante el uso de métodos conocidos, que incluyen, por ejemplo, añadir un agente aglutinante de catalizador a la mezcla del dispersante polimérico, solvente y catalizador, seguido de filtración. Los ejemplos de agentes aglutinantes de catalizador adecuados incluyen, por ejemplo, alúmina, sílice, arcilla o sus combinaciones. Una mezcla del dispersante polimérico, el solvente y el catalizador para ATRP puede pasarse a través de un lecho de agente aglutinante de catalizador. Alternativamente, el catalizador para ATRP puede oxidarse in situ, reteniéndose el residuo oxidado del catalizador en el dispersante polimérico.

Con referencia a la fórmula general (I), G puede ser un residuo de al menos un monómero etilénicamente insaturado radicalmente polimerizable, tal como un monómero seleccionado de un monómero con funcionalidad oxirano que reacciona con un ácido carboxílico que puede ser un ácido carboxílico aromático o un ácido carboxílico aromático policíclico.

El monómero con funcionalidad oxirano o su residuo que se hace reaccionar con un ácido carboxílico puede seleccionarse de, por ejemplo, (met)acrilato de glicídilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, éter de alilglicídilo y sus mezclas. Los ejemplos de ácidos carboxílicos que pueden reaccionar con el monómero con funcionalidad oxirano o su residuo incluyen, pero no se limitan a, ácido naftoico, ácidos hidroxinaftoicos, ácido para-nitrobenzoico y sus mezclas.

Con referencia continua a la fórmula general (I), en ciertas modalidades, W y Y pueden ser cada uno

independientemente residuos de, incluidos, pero no se limitan a, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobomilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de isocano, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de butilo, mono(met)acrilato de metoxi poli(etilenglicol), mono(met)acrilato de poli(etilenglicol), mono(met)acrilato de metoxipoli(propilenglicol), mono(met)acrilato de polipropilenglicol, mono(met)acrilato de metoxi copoli(etilenglicol/propilenglicol), mono(met)acrilato de copoli(etilenglicol/propilenglicol).

En la fórmula general (I), en ciertas modalidades, W y Y pueden ser cada uno independientemente residuos de monómeros que tienen más de un grupo (met)acrilato, tal como anhídrido (met)acrílico, bis(met)acrilato de dietilenglicol, diacrilato de 1,4 -butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, bis(met)acrilato de 4,4'-isopropilidendifenol (di(met)acrilato de Bisfenol A), bis(met)acrilato de 4,4'-isopropilidendifenol alcoxilado, tris(met)acrilato de trimetilolpropano, tris(met)acrilato de trimetilolpropano alcoxilado, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol y di(met)acrilato de copoli(etilenglicol/propilenglicol).

Los números p, q y s representan el número total promedio de residuos G, W y Y, respectivamente, que se producen por bloque o segmento de residuos G (bloque G o segmento G), residuos W (bloque W o segmento W) y residuos Y (bloque Y o segmento Y o G), respectivamente. Cuando contienen más de un tipo o especie de residuo de monómero, los bloques W y Y pueden tener al menos uno de arquitecturas de bloques al azar (por ejemplo, dibloque y tribloque), alternadas y en gradiente. La arquitectura en gradiente se refiere a una secuencia de diferentes residuos de monómero que cambian gradualmente de manera sistemática y predecible a lo largo de la cadena principal del polímero. Para fines de ilustración, un bloque W que contiene 6 residuos de metacrilato de butilo (BMA) y 6 residuos de metacrilato de hidroxipropilo (HPMA), para los cuales q es 12, puede tener arquitecturas de dibloque, tetrabloque, alternas y en gradiente como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 6,642,301, columna 10, líneas 5-25. En ciertas modalidades, el bloque G puede incluir aproximadamente 5-15 residuos de (met)acrilato de glicidilo puestos a reaccionar con un ácido carboxílico aromático (tal como ácido 3-hidroxi-2-naftoico), el bloque W puede ser un bloque aleatorio de aproximadamente 20-30 residuos de BMA y HPMA y el bloque Y puede ser un bloque uniforme de aproximadamente 5-15 residuos de acrilato de butilo (BA).

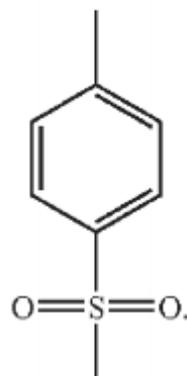
El orden en que se producen los residuos de monómero a lo largo del esqueleto polimérico del dispersante polimérico se determina típicamente por el orden en que los monómeros correspondientes se introducen al recipiente en el que se realiza la polimerización radical controlada. Por ejemplo, los monómeros que se incorporan como residuos en el bloque G del dispersante polimérico generalmente se introducen en el recipiente de reacción antes que los monómeros que se incorporan como residuos en el bloque W, seguidos de los residuos del bloque Y.

Durante la formación de los bloques W y Y, si se introduce más de un monómero al recipiente de reacción a la vez, las reactividades relativas de los monómeros típicamente determinan el orden en el que se incorporan a la cadena polimérica viva. Las secuencias en gradiente de los residuos de monómero dentro de los bloques W y Y pueden prepararse por polimerización radical controlada y, en particular, mediante los métodos ATRP (a) variando la relación de monómeros introducidos al medio de reacción durante el curso de la polimerización, (b) usando una alimentación de monómeros que contiene monómeros que tienen diferentes velocidades de polimerización, o (c) una combinación de (a) y (b). Los copolímeros que contienen arquitectura en gradiente se describen con más detalle en la patente de Estados Unidos núm. 5,807,937, en la columna 29, línea 29 a la columna 31, línea 35.

En ciertas modalidades, los subíndices q y s tienen cada uno un valor de al menos 1, tal como al menos 5 para la fórmula general (I). Además, el subíndice frecuentemente tiene un valor de menos de 300, tal como menos de 100 o menos de 50 (por ejemplo, 20 o menos) para la fórmula general (I). Los valores de los subíndices q y s pueden variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores mencionados, por ejemplo, s puede ser un número del 1 al 100. El subíndice p puede tener un valor de al menos 1, tal como al menos 5. El subíndice p también suele tener un valor menor que 300, tal como menor que 100 o menor que 50 (por ejemplo, 20 o menos). El valor del subíndice p puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores mencionados, por ejemplo, p puede ser un número hasta 50. El dispersante polimérico frecuentemente tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 250 a 40 000, por ejemplo, de 1000 a 30 000 o de 2000 a 20 000, según se determina mediante cromatografía de permeación en gel mediante el uso de patrones de poliestireno.

El símbolo Φ de la fórmula general (I) es, o se deriva, del residuo del iniciador usado en la preparación del dispersante polimérico mediante polimerización radical controlada, y está libre del grupo radicalmente transferible del iniciador. Por ejemplo, cuando el dispersante polimérico se inicia en presencia de cloruro de toluenosulfonilo, el símbolo Φ , más específicamente Φ^- es el residuo,

65



El símbolo Φ también puede representar un derivado del residuo del iniciador.

20 En la fórmula general (I), T se deriva del grupo radicalmente transferible del iniciador de ATRP. El residuo del grupo radicalmente transferible puede (a) dejarse en el dispersante polimérico, (b) eliminarse o (c) convertirse químicamente en otro resto. El grupo radicalmente transferible puede eliminarse mediante sustitución con un compuesto nucleófilo, por ejemplo, un alcoxilato de metal alcalino. Cuando el residuo del grupo radicalmente transferible es, por ejemplo, un grupo ciano ($-\text{CN}$), puede convertirse en un grupo amida o grupo ácido carboxílico mediante métodos conocidos en la técnica.

25

El dispersante polimérico está típicamente presente en la codispersión de partículas de carbono grafénico descrita anteriormente en una cantidad de al menos 0,1 por ciento en peso, tal como al menos 0,5 por ciento en peso o, en algunos casos, al menos 1 por ciento en peso, basado sobre el peso total de la codispersión de partículas de carbono grafénico. El dispersante polimérico puede estar presente típicamente en la codispersión de partículas de carbono grafénico en una cantidad menor que el 75 por ciento en peso, o menor que el 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la codispersión de partículas de carbono grafénico. En ciertas modalidades, el dispersante polimérico puede estar presente en la dispersión de partículas de carbono grafénico en una cantidad menor que el 30 por ciento en peso, o menor que el 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la codispersión de partículas de carbono grafénico.

30

35

La codispersión de partículas de carbono grafénico comprende al menos agua y/o al menos un solvente orgánico. Las clases de solventes orgánicos que pueden estar presentes incluyen, entre otros, xileno, tolueno, alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, alcohol sec-butilico, alcohol terc-butilico, alcohol isobutilico, alcohol furfúrico y alcohol tetrahydrofurfúrico; cetonas o cetoalcoholes, por ejemplo, acetona, metil etil cetona y alcohol de diacetona; éteres, por ejemplo, éter de dimetilo y éter de metil etilo; éteres cíclicos, por ejemplo, tetrahydrofurano y dioxano; ésteres, por ejemplo, acetato de etilo, lactato de etilo, carbonato de etileno y carbonato de propileno; alcoholes polihídricos, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, glicerol, 2-metil-2,4-pentanodiol y 1,2,6-hexantriol; éteres de alquilenglicoles con funcionalidad hidroxilo, por ejemplo, éter de butil 2-hidroxietilo, éter de hexil 2-hidroxietilo, éter de metil 2-hidroxipropilo y éter de fenil 2-hidroxipropilo; compuestos cíclicos que contienen nitrógeno, por ejemplo, pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; y compuestos que contienen azufre tales como tioglicol, dimetilsulfóxido y tetrametilsulfona. Cuando el solvente comprende agua, puede usarse solo o en combinación con solventes orgánicos tales como monometiléter de propilenglicol, etanol y similares.

40

45

50

La codispersión de partículas de carbono grafénico puede prepararse mediante el uso de técnicas de mezclado convencionales tales como medios de mezclado o molienda de intensa energía, tales como molinos de bolas o molinos de medios (por ejemplo, molinos de arena), molinos de Attritor, molinos de 3 rodillos, mezcladores de rotor/estator, mezcladores de alta velocidad, sonicadores y similares.

55

Las partículas de carbono grafénico pueden mezclarse con resinas formadoras de película y otros componentes de las composiciones. Por ejemplo, para sistemas de recubrimiento de dos partes, las partículas de carbono grafénico pueden codispersarse en la parte A y/o la parte B. En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico se codispersan en la parte A mediante diversas técnicas de mezclado tales como sonicación, mezclado a alta velocidad, molienda con medios y similares. En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico pueden mezclarse en las composiciones de recubrimiento mediante el uso de técnicas de alta energía y/o alto cizallamiento tales como sonicación, molienda con 3 rodillos, molienda con bolas, molienda con Attritor, mezcladoras de rotor/estator, y similares.

60

65 Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar varios aspectos de la invención y no pretenden limitar el alcance de la invención

ES 2 811 121 T3

Ejemplo 1

Las composiciones resumidas en la Tabla 1 se dispersaron añadiendo 70 g de la siguiente composición en frascos de vidrio de 8 onzas con 220 g de medio de molienda SEPR Ermil 1,0- 1,25 mm. Todas las composiciones se formularon comprendiendo 60,95 g de n-metil-2-pirrolidona, 7,0 g total de partículas de carbono grafénico y 2,05 g de dispersante de copolímero de bloque en base solvente (que comprende 43 % en peso de acetato de n-butilo y 57 % en peso de copolímero de bloque como se describe en el documento US 2008/0188610). Las muestras en los frascos se agitaron durante 4 horas mediante el uso de un dispersador Lau (Modelo DAS 200, Lau, GmbH). Después de la agitación, las dispersiones se diluyeron con n-metil-2-pirrolidona adicional antes de filtrar fuera de los medios de molienda. La P/B (relación de pigmento con respecto a aglutinante) en cada composición es 6.

Tabla 1

Dispersiones (precursores y composiciones comparativas)

Muestra:	A	B	c	D	E	F	G	H	I	J
% de M-25	0	100	100	90	85	80	75	70	60	50
% de TGC	100	0	0	10	15	20	25	30	40	50
% de TS	6,0	10,7	8,6	8,7	8,3	8,2	8,2	7,5	9,5	9,1

En la Tabla 1, la designación M-25 significa partículas de carbono grafénico exfoliadas xGnP-M-25 comercialmente disponibles de XG Sciences. La designación TGC significa partículas de carbono grafénico producidas térmicamente producidas de acuerdo con el método descrito en la patente de Estados Unidos núm. 8,486,364 que tiene un área superficial de BET medida de 280 m²/g. Se muestra el % de TS (% de sólidos totales) de cada dispersión después de la dilución y la filtración fuera de los medios de molienda. La muestra A contiene solo las partículas de carbono grafénico TGC, mientras que las muestras B y C contienen solo las partículas de carbono grafénico M-25. Las muestras D, E, F, G, H, I y J contienen ambos tipos de partículas de carbono grafénico codispersadas juntas. Se muestra el % en peso de cada tipo de partícula de carbono grafénico con relación al contenido total de partículas de carbono grafénico en cada composición.

Ejemplo 2

La muestra A de la Tabla 1 que contenía solo partículas de carbono grafénico TGC se mezcló con la muestra B de la Tabla 1 que contenía solo partículas de carbono grafénico M-25 en diferentes relaciones, como se enumera más abajo en la Tabla 2. Cada mezcla se preparó añadiendo la cantidad apropiada de cada muestra en un frasco de vidrio y agitando vigorosamente con una cuchilla de agitación hasta que se mezcló completamente. La P/B para cada composición resultante es 6.

Tabla 2

Mezclas

Muestra:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
% de M-25	98	96	94	92	90	88	86	84	82	80	70	60	50
% de TGC	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	40	50

Ejemplo 3

Las muestras C a J de la Tabla 1 y las muestras 1 a 13 de la Tabla 2 se aplicaron como líneas de 1-2 mm de ancho en un patrón de circuito en serpentina a un portaobjetos de vidrio de 2 x 3 pulgadas (Fisherbrand, Plain, Preclean) mediante el uso de un chorro dispensador (válvula PICO, MV-100, Nordson, EFD) y un robot de escritorio (2504N, Janome) y después se secaron en un horno a 212 °F durante 30 minutos. La conductividad eléctrica se determinó midiendo primero la resistencia del circuito en serpentina frente a la longitud de la línea del circuito. A continuación, se midió el área de sección transversal de las líneas serpentinadas mediante el uso de un perfilómetro mecánico (Dektak). Mediante el uso de los valores medidos para el área de sección transversal (A) y la resistencia (R) para

ES 2 811 121 T3

una longitud (L) dada del circuito, se calculó la resistividad (ρ) mediante el uso de la ecuación $\rho = RA/L$. A continuación, se calculó la conductividad (σ) tomando el recíproco de la resistividad, $\sigma = 1/\rho$. Los resultados de conductividad se muestran en la Tabla 3 en unidades de Siemen por metro.

5

Tabla 3

Conductividad eléctrica

10

Muestra	C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% de TGC	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Tipo	M-25	M	M	M	'M	M	M	M	M	M	M
σ (S/m)	9502	11325	12151	12853	13038	14025	12500	12422	12903	11919	12771

15

20

Muestra	11	12	13	D	E	F	G	H	I	J
% de TGC	30	40	50	10	15	20	25	30	40	50
Tipo	M	M	M	c	C	C	C	C	C	C
σ (S/m)	10753	8264	6135	19455	21552	22422	25189	20534	8889	6219

25

30

En la Tabla 3, % de TGC designa el % en peso de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente del contenido total de partículas de carbono grafénico de la composición. M-25 designa la dispersión de solo xGnP-M-25 (de la Muestra C). M designa la mezcla de dispersiones con dos tipos diferentes de partículas de carbono grafénico (Muestras 1 a 13). C designa las codispersiones de dos tipos de partículas de carbono grafénico (Muestras D a J). Los resultados de conductividad enumerados en la Tabla 3 se muestran gráficamente en la Figura 1, la cual representa la conductividad eléctrica frente al % de TGC tanto para las codispersiones como para las mezclas de las partículas de carbono grafénico.

35

Ejemplo 4

40

Se prepara una codispersión añadiendo 70 g de la siguiente composición en un frasco de vidrio de 8 onzas con 350 g de medio Zirconox 1,0-1,2 mm: 87,02 % en peso de n-metil-2-pirrolidona, 1,00 % en peso de acetato de n-butilo, 7,70 % en peso de partículas de carbono grafénico exfoliadas xGnP-M-25, 2,57 % en peso de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente producidas de acuerdo con el método descrito en la patente de Estados Unidos núm. 8,486,364 que tiene un área superficial de BET medida de 280 m²/g, y 1,71 % en peso de sólidos dispersantes, donde los sólidos dispersantes surgen de una mezcla 50/50 de dos tipos de dispersantes de copolímeros de bloque en base solvente (los cuales son copolímeros de bloque como se describe en el documento US 2008/0188610), en el que la composición química de los dispersantes es similar, pero el peso molecular de los dos dispersantes es diferente; específicamente, uno tiene un peso molecular de 9700 g/mol, y el otro tiene un peso molecular de 4850 g/mol. El frasco y los medios de molienda se agitaron durante 4 horas mediante el uso de un dispersador Lau (Modelo DAS 200, Lau, GmbH). Después de la agitación, la codispersión se diluyó con n-metil-2-pirrolidona adicional antes de filtrar fuera de los medios de molienda. La P/B (relación de pigmento con respecto a aglutinante) de esta composición es 6. Se midió que la conductividad de esta composición es 27 893 S/m.

45

50

55

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que se exponen, el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene ciertos errores inherentes que resultan de la variación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

60

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en la presente descripción pretende incluir todos los sub-intervalos incluidos en la misma. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los sub-intervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, o sea, tener un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o menor que 10.

65

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se indique específicamente de cualquier otra forma. Además, en esta aplicación, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se

indique específicamente de cualquier otra forma, incluso aunque “y/o” pueda usarse explícitamente en ciertos casos.

REIVINDICACIONES

1. Una codispersión que comprende:
 un solvente;
 al menos un dispersante polimérico; y
 al menos dos tipos de partículas de carbono grafénico codispersadas en el solvente y el dispersante polimérico,
 obtenida al dispersar juntos los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico en el solvente que contiene el dispersante polimérico en lugar de mezclar dispersiones separadas preparadas al dispersar los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico por separado en un medio,
 en donde las partículas de carbono grafénico son partículas de carbono que tienen estructuras que comprenden una o más capas de láminas planas de un átomo de grosor de átomos de carbono unidos por sp^2 que se empaquetan densamente en una red cristalina en forma de panal; y
 en donde el dispersante de pigmento polimérico tiene una estructura de cadena polimérica representada por la siguiente fórmula general (I),



en donde G es un residuo de al menos un monómero etilénicamente insaturado radicalmente polimerizable; W y Y son residuos de al menos un monómero etilénicamente insaturado radicalmente polimerizable donde W y Y son diferentes entre sí; Y es opcional; O es un residuo hidrófobo o derivado de un iniciador y está libre del grupo radicalmente transferible; T es o se deriva del grupo radicalmente transferible del iniciador; p, q y s representan números promedio de residuos que se producen en un bloque de residuos; y p, q y s se seleccionan individualmente de manera que el dispersante polimérico tiene un peso molecular promedio en número de al menos 250.

2. La codispersión de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde uno de los tipos de partículas de carbono grafénico, en donde las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente comprenden preferentemente del 4 al 40 por ciento en peso de la cantidad total de las partículas de carbono grafénico y con mayor preferencia del 10 al 30 por ciento en peso de la cantidad total de partículas de carbono grafénico.
3. La codispersión de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde la relación en peso de las partículas de carbono grafénico con respecto al dispersante polimérico es de 1:10 a 10:1.
4. La codispersión de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde el al menos un dispersante polimérico comprende:
 a) un bloque de anclaje que comprende (met)acrilato de glicidilo, 3,4-epoxiciclohexilmetil(met)acrilato, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil(met)acrilato, éter de alilglicidilo o sus mezclas, puesto a reaccionar con un ácido carboxílico que comprende ácido 3-hidroxi-2-naftoico, ácido para-nitrobenzoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido decanoico y/o ácido undecanoico; y
 b) al menos un bloque de cola que comprende al menos un éster de alquilo de ácido (met)acrílico.
5. La codispersión de acuerdo con la Reivindicación 4, en donde el bloque de anclaje comprende (met)acrilato de glicidilo y el al menos un bloque de cola comprende preferentemente al menos dos ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico o mono(met)acrilato de metoxipolipropilenglicol.
6. La codispersión de acuerdo con la Reivindicación 1, que comprende además al menos una resina formadora de película.
7. La codispersión de acuerdo con la Reivindicación 6, en donde la al menos una resina formadora de película comprende resinas epóxicas, polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliéter, polímeros epóxicos basados en bisfenol A, polímeros de polisiloxano, estirenos, etilenos, butilenos, sus copolímeros, o sus combinaciones.
8. La codispersión de acuerdo con la Reivindicación 6, en donde un recubrimiento curado depositado a partir de la codispersión tiene una conductividad eléctrica de al menos 1 S/m o la conductividad eléctrica es de al menos 20 000 S/m.
9. La codispersión de acuerdo con la Reivindicación 6, en donde la relación en peso de las partículas de carbono grafénico con respecto a la resina formadora de película es de 0,1:100 a 10:1, preferentemente de 1:100 a 7:1.
10. La codispersión de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde el solvente comprende un solvente orgánico que comprende n-metil-2-pirrolidona, acetato de n-butilo, monometiléter de propilenglicol, gamma-lactona de

ácido 4-hidroxibutírico, etanol, 2- butoxietanol, acetona, tolueno, xileno, solvente de hidrocarburo aromático adicional, éter de metilo, acetato de propilenglicol y/o metilamilo cetona o una de sus combinaciones, preferentemente n-metil-2-pirrolidona, acetato de n-butilo, monometiléter de propilenglicol o una de sus combinaciones.

- 5
11. La codispersión de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde el solvente comprende agua y opcionalmente comprende además un solvente orgánico.
- 10
12. La codispersión de acuerdo con la Reivindicación 10, en donde el solvente orgánico comprende monometiléter de propilenglicol y/o etanol.
13. Un recubrimiento eléctricamente conductor producido a partir de una codispersión de acuerdo con la reivindicación 1.
- 15
14. El recubrimiento eléctricamente conductor de acuerdo con la Reivindicación 13, que comprende además una resina formadora de película, en donde preferentemente uno de los tipos de partículas de carbono grafénico comprende partículas de carbono grafénico producidas térmicamente, en donde con mayor preferencia las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente comprenden de 10 a 30 por ciento en peso de la cantidad total de las partículas de carbono grafénico y en donde aún con mayor preferencia el recubrimiento conductor de electricidad tiene una conductividad eléctrica al menos 20 por ciento mayor que una conductividad eléctrica de un recubrimiento que tiene la misma composición pero en la que los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico se han mezclado por separado en lugar de codispersarse.
- 20
15. Un método que comprende codispersar al menos dos tipos de partículas de carbono grafénico en un solvente en presencia de al menos un dispersante polimérico para producir de ese modo una codispersión de los al menos dos tipos de partículas de carbono grafénico en el solvente y el al menos un dispersante polimérico, obtenida al dispersar juntos los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico en el solvente que contiene el dispersante polimérico en lugar de mezclar dispersiones separadas preparadas al dispersar los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico por separado en un medio.
- 25
- 30

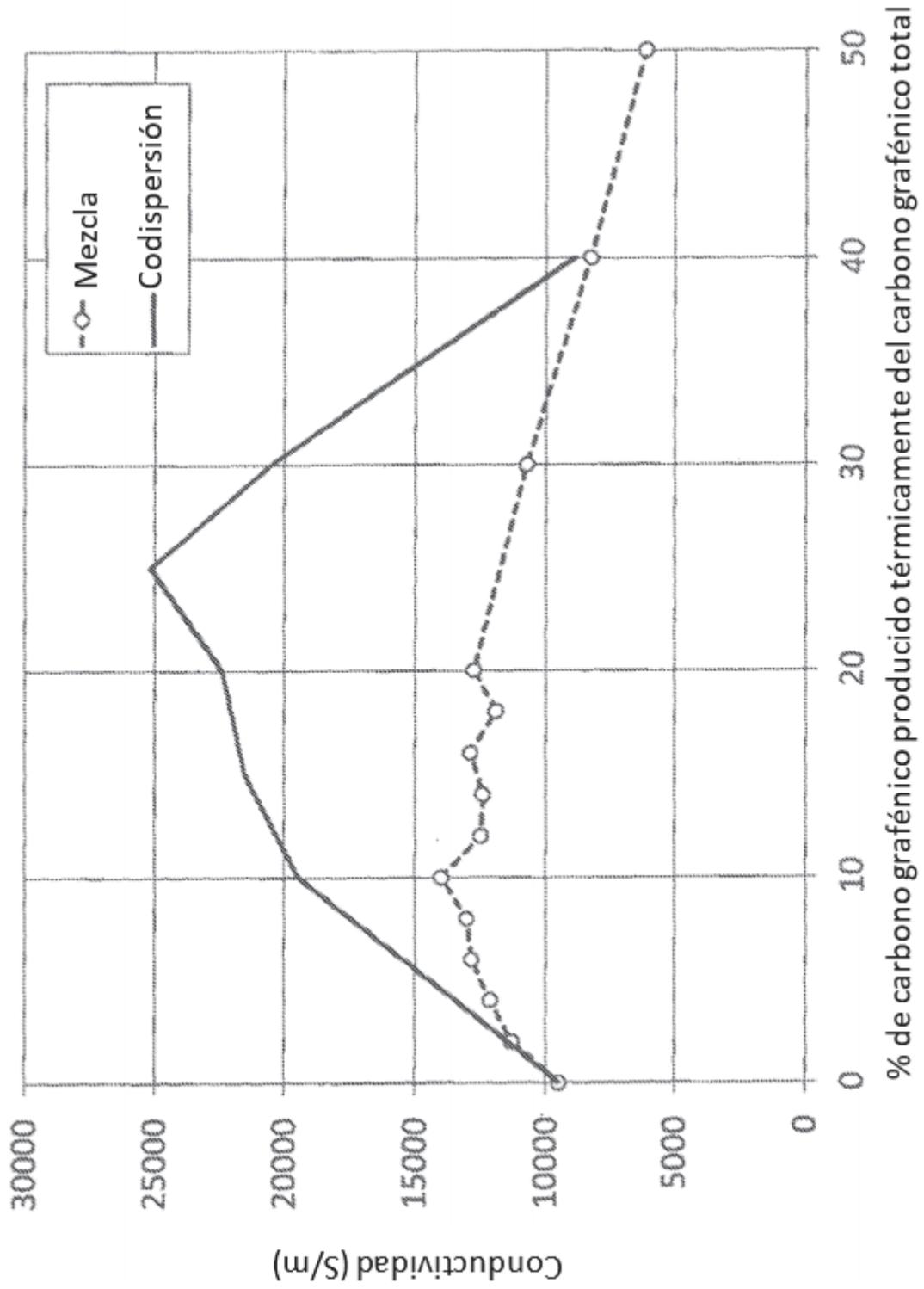


Figura 1