

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 900 589**

21 Número de solicitud: 202190050

51 Int. Cl.:

C09C 1/44 (2006.01)

C09C 1/46 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

C01B 32/194 (2007.01)

C01B 32/21 (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

13.03.2020

30 Prioridad:

13.03.2019 EP 19382185

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.03.2022

71 Solicitantes:

GRAPHENGLASS, S.L. (100.0%)
Ronda Mijares 11
12001 Castellón de la Plana (Castellón) ES

72 Inventor/es:

HEREDIA ÁLVARO, José Antonio;
MONTESINOS CONTRERAS, Vicente;
HEREDIA ÁLVARO, Alfonso Javier y
MONTESINOS NAVARRO, Vicente

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Compuesto compacto incluyendo grafeno hidroxilado silanizado con polímero termoestable**

57 Resumen:

Compuesto compacto incluyendo grafeno hidroxilado silanizado con polímero termoestable.

La presente invención relaciona un compuesto compacto y su preparación y más particularmente un compuesto compacto preparado a partir de grafeno hidroxilado funcionalizado y combinaciones con polímeros termoestables con partículas particulares de tamaño, forma y propiedades especificadas. La presente invención se refiere de forma general al campo de los nanomateriales y la preparación de nanomateriales, así como al uso de nanomateriales en arquitectura, ingeniería y diseño de interiores.

ES 2 900 589 A2

DESCRIPCIÓN

COMPUESTO COMPACTO INCLUYENDO GRAFENO HIDROXILADO SILANIZADO CON POLIMERO TERMOESTABLE

5

La presente invención se refiere a un compuesto compacto y a su preparación, y más concretamente a un compuesto compacto preparado a partir de grafeno hidroxilado funcionalizado con silano y combinaciones de polímero termoestable con partículas de tamaño, forma y propiedades especificadas. La presente invención se refiere de forma general al campo de los nanomateriales y a la preparación de nanomateriales, así como también a la utilización de nanomateriales en arquitectura y diseño de interiores.

10

ESTADO DEL ARTE

15

Los materiales nanocompuestos con grafeno han surgido en los últimos años como una clase prometedora de materiales que pueden aprovechar el gran aumento del área e interacciones interfaciales. Actualmente, se han reportado nanocompuestos multifuncionales con rendimiento mecánico mejorado, fabricados principalmente mediante la adición de nanotubos y óxidos de grafeno funcionalizados. Los enfoques que representan el estado actual del arte intentan trasladar las extraordinarias propiedades mecánicas del grafeno al nanocompuesto resultante con el menor porcentaje de grafeno posible, generalmente en una proporción inferior al 1%, en algunos casos menos frecuentes inferior al 5%. Además de las propiedades mecánicas, el grafeno exhibe retardo a la llama y buena aceptación medioambiental, propiedades críticas para muchas aplicaciones arquitectónicas y de ingeniería. Se asume que la funcionalización de los derivados del grafeno es fundamental para reducir aún más la tasa de grafeno, consiguiendo así mayor dispersión y adoptando una estructura organizativa más uniforme que permite mejorar el rendimiento general del nanocompuesto resultante. En particular, se han reportado algunas mejoras en las propiedades mecánicas, como los módulos de Young, la resistencia a la tracción y la flexión.

20

25

30

Aumentar la proporción de grafeno es problemático debido a su escasa dispersabilidad en medio acuoso, a contaminaciones, agregaciones excesivas, al control deficiente de la superficie química y a las bajas interacciones interfaciales. El óxido de grafeno (GO) y otros derivados se funcionalizan para facilitar la dispersión y mejorar las interacciones

35

químicas con la matriz polimérica. La síntesis de GO, con métodos basados en el de Hummers, genera grafeno con moléculas de oxígeno junto con otros grupos funcionales heterogéneos que contienen oxígeno, como los grupos carboxilo, epoxi o hidroxilo, pero tal como se ha reportado, con una proporción no controlada de estos grupos. Sin embargo, diferentes estudios muestran cómo estos grupos pueden ser perjudiciales para la estabilidad térmica, la inflamabilidad y la evolución de la degradación del nanocompuesto resultante [J. Rodríguez, A. Rico, V. Soria, Tribological properties of commercial optical disks estimated from nano-indentation and scratch techniques, Wear 263(2007) 1545]. Además, el GO es altamente inflamable en presencia de contaminantes como el KOH, generalmente un subproducto de la síntesis. Estos autores también nos muestran que, en esta proporción (5%), las láminas de grafeno tienden a aglomerarse dificultando seriamente la eficiencia del GO como retardante a la llama.

Las interacciones interfaciales entre polímeros y materiales a base de grafeno juegan un papel clave en la integridad mecánica y su rendimiento contra el calor y otras variables ambientales. Varias patentes y documentos muestran cómo diferentes funcionalizaciones pueden mejorar el rendimiento resultante. Las propiedades últimas de los nanocompuestos poliméricos a base de grafeno dependen de forma crítica de las condiciones del proceso durante la fabricación de nanocompuestos. Los componentes de grafeno de alta relación de aspecto son propensos a arrugarse, doblarse y plegarse al azar durante el procesamiento, lo que afecta drásticamente al rendimiento final. El tratamiento previo de los derivados del grafeno mediante injerto de sustancias compatibles es una rutina que busca mejorar la unión interfacial lo cual, sin embargo, requiere procesos complejos adicionales.

Los silanos son una amplia familia de componentes que funcionan como promotores de adhesión uniendo las diferentes fases presentes en un material compuesto. Los silanos forman puentes moleculares para crear enlaces más fuertes y estables. En un primer paso, mediante un proceso de hidrólisis se obtiene silanol. El silanol se puede fijar en la superficie del relleno a través del enlace de hidrógeno con los grupos OH de la superficie. Mientras solo haya enlaces de hidrógeno, el silano aún puede migrar en la superficie del relleno. El enlace covalente a través de las moléculas de oxígeno finalmente fija el silano con la superficie del relleno. Luego, el grupo organofuncional del silano se une con el polímero mediante reacciones químicas (como injerto, adición y sustitución) y mediante interacciones físico-químicas como el enlace de hidrógeno. Sin

embargo, los silanos reaccionan también consigo mismo para producir redes tridimensionales que afectan negativamente al compuesto resultante.

La técnica de modificación mediante silanización en nanotubos de carbono y GO ha sido reportada previamente [EP 2067741 B1], sin embargo, la proporción de grafeno en la composición en estas tecnologías se mantiene en niveles bajos del 1 wt%. Utilizando nanotubos de carbono, en forma de tubo, los agentes de unión y las cadenas de polímeros no pueden ingresar al interior de los nanotubos, en comparación con las láminas GO en las que tanto la superficie superior como la inferior se pueden unir con los otros componentes.

En el estado de la técnica, se cree que el aumento de la proporción de grafeno en un compuesto conduciría a una agregación excesiva y una dispersión deficiente que disminuiría el área interfacial y a interfaces débiles, lo cual resultaría en un rendimiento deficiente. Las realizaciones específicas reportadas en el estado de la técnica proponen un pequeño porcentaje de grafeno. Además, las propiedades de los nanocompuestos aún no alcanzan las características esperadas teniendo en cuenta las propiedades superiores del grafeno con relación a las aplicaciones potenciales en arquitectura e ingeniería. No se encuentran realizaciones específicas para estos campos de aplicación (la mayoría de las aplicaciones publicadas están, por lo general, dirigidas a aplicaciones de procesos electrónicos y químicos).

Debido a mecanismos que se refuerzan de forma conflictiva, es un problema obtener un nanocompuesto a base de grafeno con una resistencia mecánica superior y propiedades de degradación requeridas para aplicaciones específicas en arquitectura e ingeniería. Los esfuerzos para mejorar una propiedad conducen a efectos adversos en las demás. Por tanto, para resolver este problema, resuelto por esta invención, se necesitó una gran cantidad de investigación.

30 RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención revela un nuevo nanocompuesto hecho de grafeno hidroxilado funcionalizado con silano y polímeros termoestables que puede incluir otros minerales como rellenos (preferiblemente cerámicas), otros nanomateriales (incluidos cristales 2D) y aditivos, y métodos para producir nanocompuestos de esta nueva categoría de nanocompuestos a base de grafeno. Contrariamente a las tecnologías anteriores, los

nanocompuestos a base de grafeno divulgados en esta invención tienen al grafeno como componente principal en términos de superficie cubierta y con un porcentaje de peso de hasta el 50%, y en consecuencia conducen a nanocompuestos más ligeros y resistentes que de otro modo no estarían disponibles.

5

Un primer aspecto de la presente invención se relaciona con un compuesto compacto que comprende:

- a) Grafeno hidroxilado funcionalizado con silano; y
- b) un polímero termoestable;

10 en el que el porcentaje de hidroxilación del grafeno está entre el 90 % y el 100 % (lo cual se puede conocer por la presencia del singlete a 533,4 eV medida por XPS); y donde la cantidad del polímero termoestable está entre el 40% y el 99% en peso con respecto al compuesto compacto.

15 El término "compuesto compacto" tal como se utiliza en este documento se refiere aun nanocompuesto que comprende grafeno hidroxilado, que se obtiene por el método descrito en la presente invención, y funcionalizado con grupos silano y un polímero termoestable. **Cuando el grafeno hidroxilado se funcionaliza con grupos silano, los únicos grupos funcionales que permanecen sin reaccionar con dichos grupos**

20 **silano son grupos OH**, con esto se consigue una mayor dispersión y permite alcanzar más grafeno disperso (hasta un 50% en peso) que lo que se consigue mediante las técnicas que representan el estado de la técnica. Este comportamiento conduce a mejorar la reactividad del nuevo derivado de grafeno ya que los enlaces se hacen

25 substituyendo los grupos OH y, como consecuencia, el número de enlaces con las cadenas poliméricas se incrementa sustancialmente, por lo que, la tenacidad del compuesto compacto fue de entre 1,7 y 2 veces mayor en comparación con los compuestos no modificados. **Es remarcable que esto es justo la opuesto a la que ocurre cuando se utiliza óxido de grafeno**, variante del grafeno común en el estado de la técnica, para reaccionar con los grupos silano, donde solo reaccionan los grupos

30 hidroxilo, **y los grupos que permanecen sin reaccionar son grupos OH no reaccionados, pero también grupos cetona y carboxilo.**

El término "nanomaterial o nanocompuesto" tal como se usa en este documento se refiere a materiales en el que una unidad de componente tiene un tamaño en al menos

35 una dimensión entre 1 nm y 100 nm.

El término "silano" u "organosilano" tal como se usa en este documento se refiere a silanos adecuados con una fórmula general de estructura $[Y-R]_{(4-a-b-c)}Si(X^1)_a(X^2)_b(X^3)_c$ donde:

$(a+b+c)$ es un entero de 1 a 3, y preferiblemente es 3.

5 R se selecciona de entre un C_1 - C_{12} alquilo, C_2 - C_6 alquenilo.

Y se selecciona entre C_1 - C_8 alquilo o $-NR_1R_2$ amina.

X^1 , X^2 y X^3 se seleccionan independientemente de entre O - C_1 - C_6 alquilo, $-O$ - CO - C_1 - C_6 alquilo, $-NR_1R_2$ amina.

10 En la presente invención, el término " C_1 - C_{12} alquilo" se refiere a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, pero no limitado a, metilo, etilo, n-propil, i-propil, n-butilo, terc-butilo, sec-butilo, n-péntil o n-hexilo. El término " C_1 - C_8 alquilo" se refiere a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas que contienen entre 1 y 8 átomos de carbono, como por ejemplo, pero no
15 limitado a, metil, etilo, n-propil, i-propil, n-butilo, ter-butilo, sec-butilo, n-pentil, n-hexil, n-heptil, 1',1'-dimetilheptil, 1,2-dimetilheptil o 1',1'-dimetiletilo, n-octilo. " C_1 - C_6 alquilo" se refiere a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas que contienen entre 1 y 6 átomos de carbono, como por ejemplo, pero no limitado a, metilo, etilo, n-propil, i-propil, n-butilo, terc-butilo, sec-butilo, n-péntil o n-hexilo. Para ambos tres términos, el grupo alquilo
20 puede ser sustituido opcionalmente por uno o más sustitutos como halógeno, hidroxilo, epoxi, C_2 - C_8 alquenilo, $-O$ - C_1 - C_8 alquilo, $-CO$ - C_1 - C_6 alquilo, C_6 - C_{18} arilo, $-CN$, $-COOH$, $-COO$ - C_1 - C_6 alquilo, $-CONH$ - C_1 - C_6 alquilo, $-NR_1R_2$ amina, o $-SO_2$ - C_1 - C_6 alquilo.

El término " C_2 - C_6 alquenilo" se refiere a las cadenas carbonatadas, lineales o
25 ramificadas que tienen al menos un doble enlace y contienen entre 2 y 6 átomos de carbono, como por ejemplo, pero no limitado a, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-butenil, 2-butenil, 3-butenil, 1,3-butadienil, 3-metil-2-butenil. Para ambos términos, el grupo alquenilo puede ser sustituido opcionalmente por uno o más sustitutos como halógeno, hidroxilo, epoxi, $-O$ - C_1 - C_6 alquilo, $-CO$ - C_1 - C_6 alquilo, $-CN$, $-COOH$, $-COO$ - C_1 - C_6 alquilo,
30 C_1 - C_6 - $CONH$ -alquilo o C_1 - C_6 - SO_2 -alquilo.

El término "amina" se refiere, en la presente invención, a un grupo de fórmulas $-NR_1R_2$, donde R_1 o R_2 se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, C_1 - C_{12} alquilo, $-O$ - C_1 - C_{12} alquilo, halógeno, hidroxilo, $-CO$ - C_1 - C_6 alquilo, $-CN$, $-COOH$, $-COO$ - C_1 - C_6
35 alquilo, $-CONH$ - C_1 - C_6 alquilo $-SO_2$ - C_1 - C_6 alquilo.

En una realización preferida Y es $-NR_1R_2$ amina. Y en una realización más preferida R_1 o R_2 son el hidrógeno.

En otra realización preferida Y es C_1-C_8 alquilo que es sustituido por al menos un grupo epoxi.

5

En otra realización preferida X^1, X^2 y X^3 son $-O-C_1-C_6$ grupo alquilo, más preferidos son independientemente metoxi o grupo etoxi.

En otra realización preferida de la presente invención el silano es [3-(2,3-Epoxypropoxy)
10 propyl] trimethoxysilane

En otra realización preferida de la presente invención el silano es 3-metarilo oxipropil-trimetoxisilano.

15 El nuevo material obtenido, tal y como se describe en la presente invención, se sometió a una prueba de tracción tradicional y a dos pruebas adicionales para conocer su comportamiento para sus aplicaciones específicas. Las ventajas del compuesto compacto de la presente invención se refieren a aplicaciones exteriores o arquitectónicas:

- 20 - la presencia del compuesto compacto evita la degradación del color y los arañazos superficiales en los materiales.
- la pérdida de negrura con la exposición a la radiación solar, la negrura percibida de la invención aumenta después de la radiación UV.
- mejora de la resistencia a la tracción hasta un 33% sobre la muestra de poliéster insaturado no modificado.
- 25 - la tenacidad del nuevo compuesto se incrementó entre 1,7 y 2 veces respecto al no modificado.

Por lo tanto, en una realización preferida del compuesto compacto de la presente
30 invención, el grafeno hidroxilado es multicapa con menos de 10 capas en promedio (pocas capas). En una realización más preferida del compuesto compacto de la presente invención, el grafeno hidroxilado es predominantemente monocapa.

El término "grafeno hidroxilado de pocas capas" como se usa en este documento se
35 refiere a un grafeno hidroxilado que tenga un número de capas entre 2 y 10.

El término "**grafeno hidroxilado**" tal como se usa en este documento se refiere a un grafeno en el que más del 90% de los grupos funcionales que contienen oxígeno son grupos hidroxilo. **Es destacable la ausencia de otros grupos funcionales como cetonas o grupos carboxilo en el grafeno hidroxilado.**

5

El término "material de refuerzo" tal como se usa en este documento se refiere a cualquier material que mejora algunas propiedades mecánicas, térmicas y / o químicas de la resina a la vez que reduce el coste del material. En la presente invención el material de refuerzo se selecciona, pero no se limita, entre: sílice, cuarzo, vidrio, arcilla, aluminio, alúmina trihidrato.

10

En otra realización preferida del compuesto compacto de la presente invención, el polímero termoestable se selecciona a partir de éter glicidílico bisfenol-A, éteres de glicidilo novalico, éteres de glicidilo alifáticos, éteres de glicidilo hidantolico, epóxidos cicloalifáticos y modificaciones bromadas de los mismos, resina de acrilato epoxi, resina de poliéster ortoftálico, resina de poliéster isoftálico, polioles de poliéter y polialquilenglicoles.

15

En otra se realización preferida del compuesto compacto de la presente invención, comprende además un material de refuerzo seleccionado a partir de sílice, cuarzo, vidrio, arcilla, aluminio, alúmina trihidrato, cristobalita, fibra de carbono, láminas tejidas de fibra de vidrio y cualquier combinación de los mismos, y en el que el tamaño promedio del material de refuerzo está entre 1 nm y 5000 μm .

20

En una realización más preferida del compuesto compacto de la presente invención, el tamaño promedio del material de refuerzo está entre 1 nm 100 nm.

25

En otra realización preferida del compuesto compacto de la presente invención comprende además un aditivo ignífugo seleccionado de ATH (trihidrato de alúmina), polifosfato de amonio, hidróxido de magnesio, hidróxido doble en capas de aluminio de magnesio (LDH), carbonato de LDH, d-LDH, fosfinato de dietil de aluminio, polifosfato de melamina.

30

En otra realización preferida del compuesto compacto de la presente invención comprende además un pigmento con un tamaño medio de entre 1 nm y 5000 μm y seleccionado de:

35

•óxidos metálicos, en los que el metal se selecciona a partir de aluminio, hierro, cobre, titanio, manganeso, cobalto, cadmio, zinc y cualquier combinación de los mismos;

5 •sal metálica, en la que el metal se selecciona a partir de aluminio, hierro, cobre, titanio, manganeso, cobalto, cadmio, zinc y cualquier combinación de los mismos; y

•cualquier combinación de los mismos.

10 Un segundo aspecto de la presente invención es un método para la obtención de un compuesto compacto caracterizado por que comprende los siguientes pasos:

a) Obtención de grafeno hidroxilado a partir de grafito en el que el porcentaje de hidroxilación en el grafeno esté entre el 90 % y el 100 %, medido por la presencia del singlete a 533,4 eV medido por XPS;

15 b) Silanización del grafeno hidroxilado obtenido en la etapa (a) utilizando sonicación y agitación mecánica;

c) Dispersión de un precursor de un polímero termoestable en el grafeno hidroxilado y funcionalizado con silano obtenido en la etapa (b) por agitación mecánica y sonicación, y polimerización; y

d) Curado por tratamiento térmico del producto obtenido en la etapa (c).

20

En otra realización preferida del método para la obtención de un compuesto compacto, la obtención del grafeno hidroxilado del paso (a) se realiza mediante los siguientes pasos:

25 a1) mezclar una cantidad de entre 99 g y 101 g de grafito, y una cantidad de entre 8 g y 12 g de 2M NaOH en un volumen de entre 250 mL y 350mL de H₂SO₄ 98%, y añadir una cantidad de entre 70 g y 90 g de KMnO₄ a la mezcla a una temperatura de entre 1 °C y 10°C con agitación durante un tiempo de entre 30 min y 40 min,

30 a2) inyectar la mezcla obtenida en la etapa (a1) en un reactor de flujo Couette-Taylor, y mezclar durante un período de tiempo de entre 1h y 1,2h a una velocidad de rotación del cilindro interior entre 900-1100 rpm,

35 a3) 400-450 ml de agua purificada y 90-100 ml de peróxido, H₂O₂ 30%, se agrega a la mezcla obtenida en la etapa (a2), y luego se agita durante 40-50 min, y precipita las partículas grafiticas no hidroxiladas o subhidroxiladas por centrifugación adicional a 4000 rpm durante 30 min;

- a4) purificar la suspensión obtenida en la etapa (a3) durante un período de tiempo comprendido entre 1 h y 3 h mediante centrifugación a unas revoluciones de entre 3700 rpm y 4200 rpm durante un tiempo intermedio y filtrar las partículas formadas después de la centrifugación por filtro de prensa, en la que el agua destilada se alimenta continuamente al reactor; y
- a5) dispersar en agua el sólido restante obtenido en la etapa (a4) y filtrar en una membrana con poros de 1 μm o menos, y secar el sólido recuperado después de la filtración.
- 10 El término "reactor de flujo Couette-Taylor" como se usa en este documento se refiere a cualquier reactor que comprende un cilindro giratorio dentro de un cilíndrico estacionario, en el que a una velocidad de rotación especificada se crean vórtices toroidales a lo largo del eje del cilindro.
- 15 En otra realización preferida del método para la obtención de un compuesto compacto, la obtención del grafeno hidroxilado y funcionalizado con silano del paso (b) se realiza mediante los siguientes pasos:
- b1) hidrolizar el organosilano en una solución acuosa,
- b2) añadir progresivamente el grafeno hidroxilado seco obtenido en la etapa (a) en la solución acuosa obtenida en la etapa (b1) y mantener la agitación magnética durante al menos 15 min,
- b3) sonicar la mezcla obtenida en la etapa (b2) durante un período de tiempo comprendido entre 30 min y 60 min con una frecuencia de entre 20 kHz y 40 kHz; y
- b4) secado del sólido obtenido en la etapa (b3) a una temperatura comprendida entre 100 °C y 150 °C durante un período de tiempo de entre 4 h y 6 h.

- En otra realización preferida del método para la obtención del compuesto compacto, la obtención del polímero termoestable con el silano del paso (c) se realiza siguiendo los siguientes pasos:
- c1) dispersar el precursor del polímero termoestable durante al menos 15 min sobre el grafeno hidroxilado y funcionalizado con silano obtenido en la etapa (b) bajo vibración magnética;
- c2) añadir un agente iniciador de polimerización y un secador catalítico a la mezcla obtenida en la fase (c1), agitar durante al menos 2 min a una temperatura comprendida entre 30 °C y 50 °C; y

c3) sonicar la mezcla obtenida en la etapa (c2) durante un período de tiempo de entre 30 min y 60 min con una frecuencia de entre 20 kHz y 40 kHz.

En otra realización preferida del método para la obtención del compuesto compacto, el curado de la etapa (d) se realiza a una temperatura de entre 15 °C y 25 °C durante un período de tiempo de entre 20 h y 28 h.

En otra realización preferida del método para la obtención del compuesto compacto, se realiza un post curado adicional a una temperatura de entre 55 °C y 75 °C durante un período de tiempo de entre 3 h y 6 h. El post curado implica aumentar la temperatura del laminado después del curado de temperatura inicial, lo que aumenta la cantidad de reticulación de las moléculas que puede tener lugar. Hasta cierto punto, esta curación posterior se producirá naturalmente a temperaturas ambiente cálidas, pero se obtendrán propiedades más altas y tiempos posteriores a la curación más cortos si se utilizan temperaturas elevadas. Esto es particularmente cierto para la temperatura de transición vítrea (T_g) del material, que, hasta cierto punto, aumenta con el aumento de la temperatura posterior al curado.

Un tercer aspecto de la presente invención es el uso del compuesto compacto descrito en el primer aspecto de la presente invención en aplicaciones arquitectónicas, de ingeniería y de diseño de interiores como: celosías en fachadas de edificios, muebles de cocina y baño, mobiliario urbano, encimeras, en pintura de abrigo, dispositivos de protección de componentes electrónicos, y componentes manufacturados de vehículos de transporte (vagones, bicicletas, vehículos de motor (motocicletas, automóviles, camiones, autobuses), vehículos ferroviarios (trenes, tranvías), motos acuáticas (barcos, barcos), vehículos anfibios (vehículo propulsado por tornillo, aerodeslizador), aviones (aviones, helicópteros).

En otro se prefiere la realización del uso del compuesto compacto descrito en el primer aspecto de la presente invención como pintura de recubrimiento.

El término "precursor del polímero termoestable" tal como se usa en este documento se refiere a un monómero o sistema de monómeros que son capaces de obtener un polímero termoestable por grupos reactivos a un estado de alto peso molecular completamente curado.

El término "agente iniciador de polimerización" como se usa en este documento se refiere generalmente a las moléculas que se agregan para comenzar el proceso de polimerización.

- 5 El término "secador catalítico" como se utiliza en este documento se refiere a un agente utilizado para acelerar la polimerización de la resina, por lo que actúa como un secador.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en este documento tienen el mismo significado que comúnmente entendido por expertos
10 en el arte al que pertenece esta invención. En la práctica pueden ser utilizados métodos y materiales similares o equivalentes a los aquí descritos. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra "comprender" y sus variaciones no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Los objetos, ventajas y características adicionales de la invención se harán evidentes para los expertos en el
15 arte al examinar la descripción o pueden ser aprendidos por la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos, dibujos y listas de secuencias se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden limitar la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS IMÁGENES

20

Figura 1. Espectros Raman de G-OH y f-G-OH de muestras.

Figura 2. Imágenes SEM que muestran el grafeno funcionalizado recubierto con el polímero.

25

Figura 3. Imágenes SEM de láminas de grafeno y láminas de polímero entremezcladas.

Figura 4. Las imágenes SEM de un cristal de grafeno sin funcionalizar muestran la no adhesión a la matriz polimérica.

30

Figura 5. Imágenes SEM de un cristal de grafeno adherido a la matriz polimérica.

Figura 6. Espectro EDX en la zona de adherencia.

35 **Figura 7.** Imágenes SEM del nanocompuesto que muestran láminas de grafeno enlazadas a la matriz polimérica.

Figura 8. Imagen SEM que muestra el grafeno funcionalizado recubierto con el polímero antes del tratamiento con UV.

Figura 9. Imagen SEM que muestra el grafeno funcionalizado recubierto con el polímero después del tratamiento con UV.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Obtención del grafeno hidroxilado.

10

Las escamas de grafito se procesaron utilizando un reactor de flujo Couette-Taylor. En una realización, se agregaron 100 g de escamas de grafito y 10 g de NaOH 2M a 300 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 98%). Luego, se agregaron lentamente 80 g de permanganato de potasio (KMnO_4) a esta mezcla a 10 °C, o menos, y la mezcla se agitó durante 30 min. La mezcla se inyectó en el reactor de flujo. La velocidad de rotación del cilindro interior fue de 1000 rpm durante 60 min para obtener una lechada pastosa de color marrón. Para una elaboración, se agregaron 400 ml de agua purificada y 100 ml de peróxido, H_2O_2 30%, a la mezcla y luego se agitaron durante 45 min. Para la purificación, se utilizó un sistema de filtro prensa para separar el grafeno hidroxilado (G-OH) y las impurezas. Luego, las partículas gráficas no hidroxiladas o subhidroxiladas se precipitaron por centrifugación adicional a 4000 rpm durante 30 min. La suspensión de G-OH y un gran volumen de agua destilada se introdujeron continuamente en el sistema hasta que se exprimió el agua y las impurezas. El paso de purificación se realizó durante 2 h. Los sólidos restantes fueron recolectados y dispersados en agua. El sobrenadante que contiene G-OH de una o pocas capas se filtró sobre una membrana de PTFE con un tamaño de poro de 1 μm y se secó al vacío y fue liofilizado para su caracterización.

El análisis elemental, el tamaño y el número de capas se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro de polvo D4 Endeavor, Bruker-AXS con geometría Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ con tubos de rayos X Cu, espectro Raman con el NRS-3100 (Jasco) y analizador de área de superficie Gemini V (Micrometría), y microscopio electrónico de barrido Leica-Zeiss LEO 440 (SEM). Los resultados confirmaron la formación exclusiva de grupos C-OH en G-OH debido al proceso de hidroxilación realizado. La Tabla 1 muestra los valores promedio de los elementos en porcentaje atómico:

Tabla 1. Análisis elemental

Elemento	Fracción atómica %
C	79.8
H	9.8
O	9.8
Otros	<0,4

Ejemplo 2

Silanización del grafeno hidroxilado

5

En primer lugar, el organosilano 3-metacrilato oxipropil-trimetoxisilano (MEMO) obtenido de Dynasilan se hidrolizó en una solución acuosa en ambiente ácido mediante la adición de entre 0,05 ml y 0,015 ml de HCl 33% para alcanzar pH=1. En este caso, se dispersaron 3 g de MEMO en 150 ml de agua destilada y se agregaron 1-4 gotas de HCl al 33%. La solución acuosa se agitó durante 10 minutos. A continuación, se añadieron 150 g de G-OH manteniendo progresivamente la agitación magnética durante 15 minutos. Luego, su combinación se realizó a través de un proceso de sonicación de 30 minutos (con frecuencia de 20kHz) manteniendo la mezcla en vibración. Dicho proceso de 30 minutos se lleva a cabo siguiendo quince veces la alternancia de 2 minutos ciclos de operación y apagado.

15

Tras la hidrólisis del silano y su unión con el grafeno hidroxilado (G-OH), se obtiene un grafeno hidroxilado funcionalizado, un nanohíbrido con silano (f-G-OH) de tamaño 20-30 nm.

20

El G-OH funcionalizado resultante (f-G-OH) con silano se secó a 125° C durante 5 horas. La figura 1 muestra los espectros Raman del G-OH y del f-G-OH. La banda D característica (entre 1321-1322 cm^{-1}) y la banda G (entre 1565-1571 cm^{-1}) del grafeno son visibles en ambas muestras. El cambio en la posición e intensidad de los picos proporciona información sobre el efecto de la silanización. La presencia de bandas Si-O-Si y Si-O-C a 1144 y 1113 cm^{-1} confirma la presencia de MEMO que muestra las interconexiones que ocurren entre el Si-O y el C del grafeno.

25

Ejemplo 3

Síntesis del polímero termoestable con el grafeno hidroxilado funcionalizado con silano (f-G-OH) con diferente % en peso del (f-G-OH) utilizado.

- 5 Para preparar el compuesto a diferente % en peso (f-G-OH), se unió resina de poliéster (ISO-NPG proporcionada por SUMARCOP,) con G-OH funcionalizado (f-G-OH) de acuerdo con la tabla 2 para obtener muestras con diferente porcentaje del G-OH silanizado en relación con la resina polimérica.

10 Tabla 2. Ejemplos preparados

muestra	Resinas g)	f-G-OH g)	f-G-OH %	pMEK g)	Co-Octo (ml)
1	130	0	0%	2,6	0
2	130	1,3	1%	2,6	0
3	130	13	10%	2,6	0
4	130	26	20%	2,6	0
5	130	39	30%	2,6	0,3
6	130	52	40%	2,6	0,5
7	130	59	45%	2,6	3,5
8	130	65	50%	2,6	5

- La resina se dispersó progresivamente durante 15 minutos bajo vibración magnética. Para iniciar las reacciones de polimerización, se añade metil etil cetona (pMEK tipo K1 de AKZO) y 1-5% en peso de octoato de cobalto al 6% (dependiendo de la proporción
- 15 G-OH), y se agitan durante 2 minutos a 40° C. La combinación se sonicó durante 30 minutos (con frecuencia de 20kHz) manteniendo la mezcla en vibración. Dicho proceso de 30 minutos se consigue siguiendo quince veces la alternancia de ciclos de 2 minutos de funcionamiento y apagado, y manteniendo la temperatura controlada.
- 20 Tras el curado durante 24 horas a 20° C, cada muestra del compuesto se cura posteriormente durante 4 horas a 65°C con el fin de aumentar la vitrificación del polímero y obtener el nanocompuesto resultante.

Ejemplo 4

Caracterización de la microestructura de las muestras del nanocompuesto obtenidas en el ejemplo 3.

- 5 Para caracterizar la microestructura resultante, se analizaron con SEM varias muestras fracturadas tras los ensayos de tracción. La microestructura se caracteriza por la presencia de láminas de grafeno y cristal de grafeno unidos con el polímero a través de los puentes de silicio.
- 10 Como consecuencia del grado de dispersión alcanzado, las láminas de grafeno están bien distribuidas por toda la matriz polimérica como se puede observar en la figura 2. La imagen de la figura 2 muestra que el f-G-OH está bien recubierto por el polímero, lo que hace que los enlaces sean aún más fuertes, lo que también contribuye a mejorar las propiedades físico-mecánicas del compuesto. Además, el compuesto también muestra
- 15 una buena dispersión y clara entre todas las partículas.

Además, el análisis SEM muestra que las láminas de poliéster y grafeno se entremezclan. La Figura 3 muestra algunas capas grandes de láminas de grafeno (A) y láminas de polímero (B) adheridas a ellas.

20

- La presencia de cristales de silicio amorfo (a partir del silano) confirma su contribución dentro del compuesto como una fracción de funcionalización, lo que resulta en una funcionalización exitosa de las partículas con las capas de matriz polimérica. Las imágenes de la figura 4 muestran un cristal de grafeno en una muestra sin funcionalizar
- 25 con silano. Se puede observar como el cristal de grafeno descansa sobre la matriz polimérica sin adherencia. En contraste, en la figura 5 se puede observar que un cristal de tamaño similar de f-G-OH está claramente unido a la matriz polimérica.

- La presencia de partículas de silicio junto con el grafeno mostró que la presencia de
- 30 enlaces libres conduce a la captura / atracción de partículas de silano, lo que resulta en la formación de enlaces continuos. Estos enlaces proporcionan una mayor adhesión entre las capas, lo que hace que el compuesto sea más resistente.

- El análisis SEM también muestra la presencia de láminas exfoliadas con una altura
- 35 vertical de 3-4 nm y pilas de solo 3-6 capas (figura 6).

Ejemplo 5

Ensayos de tracción del polímero termoestable con el grafeno hidroxilado funcionalizado con silano.

- 5 Los ensayos de tracción del compuesto de poliéster insaturado con grafeno hidroxilado silanizado se realizaron utilizando una máquina de prueba universal (UTM) (Instron 8841, Norwood, MA, EE. UU.). Se ensayaron al menos cinco muestras para cada caso para garantizar la fiabilidad de los resultados de la prueba. Se midió la resistencia a la tracción, el módulo y el alargamiento hasta la rotura de cada muestra. Para la prueba
- 10 se prepararon muestras de 3 mm de espesor y 20 mm de ancho. La longitud inicial de la galga y la velocidad se establecieron en 50 mm y 0,5 mm / min, respectivamente. Se encontró que las propiedades de resistencia del compuesto resultante eran notablemente más altas que las de la resina de poliéster insaturada (tabla 3).

15 Tabla 3. Resistencia a la tracción

Muestra	σ máx. (Mpa)
1	50.7
2	60.9
3	62.6
4	65.3
5	65.6
6	66.2
7	67.0
8	67.3

- Los resultados mostraron una mejora significativa debido a la dispersión (llegando hasta el 50% del % de grafeno en peso) y las interacciones interfaciales entre el nano híbrido y el compuesto polimérico derivadas del enlace covalente entre el grafeno
- 20 funcionalizado y la matriz polimérica. La Tabla 3 muestra una mejora de la resistencia a la tracción hasta un 33% sobre la muestra de poliéster insaturado original (muestra 1). Además, la tenacidad del nuevo compuesto se incrementó entre 1,7 y 2 veces la del caso no modificado. Estos resultados muestran que los grupos de funcionalización del silano generan una mayor reactividad interfacial entre el G-OH y la matriz.

25

Ejemplo 6

Negrura después de la radiación UV del polímero termoestable con el grafeno hidroxilado funcionalizado con silano.

- 5 Las muestras fueron sometidas a una dosis UV de 9500 MJ/cm² durante siete días (168 horas) utilizando una lámpara de xenón UV en régimen espectral de alrededor de 365nm y densidad de potencia 80-120 W/cm. Las muestras originales e irradiadas por UV se midieron cuatro veces, utilizando un espectrofotómetro de esfera SP60 X-rite (D65/10), y se promediaron para obtener los datos colorimétricos finales. La información cromática
- 10 de algunas de las muestras se da en la tabla 4. Los datos incluyen una superficie sólida negra considerada como mejor práctica (Δh) para fines de comparación (punto de referencia).

Tabla 4. Resultados espectrofotométricos (CIE 1976 L*a*b*)

muestra	L*	a*	b*	h*	C*	Dh*
punto de referencia	28,53	-1,04	-1,24	-2,44	1,62	14%
referencia UV	28,76	-0,71	-1,92	-2,79	2,05	
ejemplo 2	28,56	0,20	0,29	0,60	0,35	-90%
muestra 2 después de uv	29,93	0,04	0,69	0,06	0,69	
ejemplo 5	31,23	0,24	0,31	0,66	0,39	-51%
muestra 5 después de uv	34,39	0,13	0,39	0,32	0,41	

15

La degradación de la superficie es un problema común en los compuestos poliméricos cuando se exponen a la luz solar, alterando sus propiedades mecánicas y estéticas. La radiación ultravioleta (UV) es un catalizador eficiente de la descomposición de polímeros orgánicos que genera pérdidas de masa y genera modificaciones de color como el

20 amarilleo o el blanqueamiento en función del tiempo de exposición a los rayos UV. Varios estudios muestran que la percepción de la negrura depende básicamente de la tonalidad (h^*) al comparar diferentes objetos negros. Un valor cero de tono (h^*) se asocia con el objeto de mayor negrura.

- 25 Con el estado de la técnica se espera un aumento en el valor absoluto de h^* después del tratamiento UV. Los resultados obtenidos para el compuesto de referencia están en línea con el comportamiento asumido de los materiales actuales con un incremento del 14% en el valor h^* .

Sorprendentemente, las muestras del material de este invento muestran el comportamiento opuesto, acercándose a cero. Sorprendentemente, la muestra 2 (con 1% de G-OH) reduce su tonalidad (h^*) a casi cero después del tratamiento UV, con una reducción del 90%.

5

A diferencia de otros compuestos negros, que pierden negrura con la exposición a la radiación solar, la negrura percibida de la invención aumenta después de la radiación UV. Esto se considera un comportamiento excepcional e inesperado. La Figura 7 muestra cómo la exposición a los rayos UV degrada el polímero que emerge de los cristales de grafeno.

10

Ejemplo 7

Análisis tribológico del polímero termoestable con el grafeno hidroxilado funcionalizado con silano.

15

Las pruebas de fricción y desgaste se realizaron según DIN 50324 con un tribómetro multieje T79 en modo pin-on-disc con carga de 5N a 20 rpm utilizando muestras de 20 mm de largo y 8 mm de diámetro con una distancia total de 50m para cada muestra. El coeficiente de fricción promedio (μ) disminuye a medida que aumenta el contenido de grafeno (tabla 5) debido a la propiedad autolubrificante del material.

20

Tabla 5. Mejora del coeficiente de fricción

muestra	μ promedio (x100)
1	68,98
2	67,65
3	61,11
4	54,07
5	43,84
6	39,97
7	36,59
8	31,23

Se calculó la pérdida de masa promedio para obtener datos indicativos de la resistencia a la abrasión. La Tabla 6 muestra la reducción de las pérdidas de masa en comparación con la muestra 1 (la resina sin grafeno). Los datos de la resistencia abrasión muestran una tendencia a aumentar a medida que aumenta el porcentaje en peso de f-G-OH, hasta la muestra 7 (45% en peso% de f-G-OH). La muestra 8 (50% en peso de f-G-OH) todavía muestra una resistencia elevada.

Tabla 6. Mejora media en las pérdidas de masa

muestra	promedio
2	18%
5	66%
6	74%
7	86%
8	79%

10 Ejemplo 8

Cuando se realiza una medición XPS al producto obtenido en el ejemplo 1, el espectro muestra solo un singlete a 533.4 eV que indica de entre grupos que contienen oxígeno solo existen de forma exclusiva el grupo hidroxilo. Esto coincide con lo que se puede leer en Sun *et al.* (2016) [Sun, J., Deng, Y., Li, J., Wang, G., He, P., Tian, S., ... & Xie, X. (2016). **Un nuevo derivado del grafeno: el grafeno hidroxilatado** con excelente biocompatibilidad. *ACS applied materials & interfaces*,8(16), 10226-10233].

Además, la presencia exclusiva de grupos funcionales OH se puede reconfirmar fácilmente mediante la obtención de yodo-grafeno (G-I) por reacción hidrotérmica de G-OH en solución acuosa de KI (3,5 mM) bajo 120°C durante 24 h. La reacción es reversible a través de ciclos de reacción de halogenación y de hidrólisis. Es bien sabido, que el grupo hidroxilo es fácilmente sustituido por I-. La ausencia de señal O en el espectro XPS para G-I indica que todos los grupos C-OH son reemplazados por los grupos C-I. Además, utilizando las técnicas habituales del espectro EDS y FTIR es posible duplicar la confirmación de estos resultados. Sin embargo, debido al error experimental, siempre presente, asumimos la posible existencia de un pequeño porcentaje de otros grupos distintos de OH.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto compacto que comprende:
 - a) grafeno hidroxilado funcionalizado con silano;
 - b) un polímero termoestable;
 en el que el porcentaje de hidroxilación en el grafeno no funcionalizado está entre el 90 % y el 100 % medida por XPS por la presencia del singlete a 533,4 eV; y donde la cantidad del polímero termoestable está entre el 40% y el 99% en peso con respecto al compuesto compacto.
2. El compuesto compacto según la reivindicación 1, en el que el grafeno hidroxilado es monocapa o multicapa.
3. El compuesto compacto de acuerdo con cualquier reivindicación 1 o 2, en el que el polímero termoestable se selecciona a partir de éter glicídico bisfenol-A, éteres de glicidilo noalico, éteres de glicidilo alifáticos, éteres de glicidilo hidantolico, epóxidos cicloalifáticos y modificaciones bromadas de los mismos, resina de acrilato epoxi, resina de poliéster ortoftálico, resina de poliéster isoftálico, polioles de poliéter y polialquilenglicoles.
4. El compuesto compacto según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el silano es 3-metarilo oxipropil-trimetoxisilano.
5. El compuesto compacto de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que comprende además un material de refuerzo seleccionado entre sílice, cuarzo, vidrio, arcilla, aluminio, alúmina trihidrato, cristobalita, fibra de carbono, láminas tejidas de fibra de vidrio y cualquier combinación de los mismos, y en el que el tamaño promedio del material de refuerzo está entre 1 nm y 5000 μm .
6. El compuesto compacto de acuerdo con cualquier reclamación 1 a 5, en el que comprende además un aditivo ignífugo seleccionado de ATH, polifosfato de amonio, hidróxido de magnesio, hidróxido doble en capas de aluminio de magnesio (LDH), carbonato de LDH, d-LDH, fosfinato de dietil de aluminio, polifosfato de melamina.

7. El compuesto compacto según las reivindicaciones 1 a 6, en el que comprende además un pigmento con un tamaño medio de entre 1 nm y 5000 μm y seleccionado de
- óxidos metálicos, en los que el metal se selecciona a partir de aluminio, hierro, cobre, titanio, manganeso, cobalto, cadmio, zinc y cualquier combinación de los mismos;
 - sal metálica, en la que el metal se selecciona a partir de aluminio, hierro, cobre, titanio, manganeso, cobalto, cadmio, zinc y cualquier combinación de los mismos; y
 - cualquier combinación de los mismos.
8. Un método para obtener el compuesto compacto de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado por que comprende los siguientes pasos:
- a) Obtención del grafeno hidroxilado a partir de grafito, en el que el porcentaje de hidroxilación en el grafeno está entre el 90 % y el 100 % medido por la presencia del singlete a 533,4 eV en XPS;
 - b) Silanización del grafeno hidroxilado obtenido en la etapa (a) con sonicación y agitación mecánica;
 - c) Dispersión del precursor del polímero termoestable en el grafeno hidroxilado funcionalizado con silano obtenido en la etapa (b) por agitación mecánica y sonicación, y polimerización; y
 - d) Curado por tratamiento térmico del producto obtenido en la etapa (c).
9. El método según la reivindicación 8, en el que la obtención del grafeno hidroxilado de la etapa (a) se realiza siguiendo los siguientes pasos
- a1) mezclar una cantidad de entre 99 g y 101 g de grafito, y una cantidad de entre 8 g y 12 g de 2M NaOH en un volumen de entre 250 mL y 350mL de H_2SO_4 98%, y añadir una cantidad de entre 70 g y 90 g de KMnO_4 a la mezcla a una temperatura de entre 1 °C y 10°C con agitación durante un tiempo de entre 30 min y 40 min,
 - a2) inyectar la mezcla obtenida en la etapa (a1) en un reactor de flujo Couette-Taylor, y mezclar durante un período de tiempo de entre 1h y 1,2h a una velocidad de rotación del cilindro interior entre 900-1100 rpm,
 - a3) 400-450 ml de agua purificada y 90-100 ml de peróxido, H_2O_2 30%, se agregan a la mezcla obtenida en la etapa (a2), y luego se agitan durante 45-

- 50 min, y precipitan las partículas gráficas no hidroxiladas o subhidroxiladas por centrifugación adicional a 4000 rpm durante 30 min;
- a4) purificar la suspensión obtenida en la etapa (a3) durante un período de tiempo comprendido entre 1 h y 3 h mediante centrifugación a una revolución de entre 3700 rpm y 4200 rpm durante un tiempo intermedio y filtrar las partículas formadas después de la centrifugación por filtro de prensa, en la que el agua destilada se alimenta continuamente al reactor; y
- a5) dispersar en agua el sólido restante obtenido en la etapa (a4) y filtrar en una membrana con un poro de 1 μm o menos, y secar el sólido recuperado después de la filtración.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en el que la obtención del grafeno hidroxilado funcionalizado con silano de paso (b) se realiza mediante los siguientes pasos
- b1) hidroxilación de un organosilano en una solución de agua
- b2) añadiendo progresivamente el grafeno hidroxilado seco obtenido en la etapa (a) en la solución de agua obtenida en la etapa (b1) mantener la agitación magnética durante al menos 15 min.,
- b3) sonicar la mezcla obtenida en la etapa (b2) durante un período de tiempo comprendido entre 30 min y 60 min con una frecuencia de entre 20 kHz y 40 kHz; y
- b4) secado del sólido obtenido en la etapa (b3) a una temperatura comprendida entre 100 °C y 150 °C durante un período de tiempo de entre 4 h y 6 h.
11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el paso (c) se realiza mediante los siguientes pasos
- c1) dispersión del material precursor del polímero termoestable durante al menos 15 min sobre el grafeno hidroxilado funcionalizado con silano obtenido en la etapa b) bajo vibración magnética;
- c2) añadir un agente iniciador de polimerización y un secador catalítico a la mezcla obtenida en la fase (c1) de agitación durante al menos 2 min a una temperatura comprendida entre 30 °C y 50 °C; y
- c3) sonicar la mezcla obtenida en la etapa (c2) durante un período de tiempo de entre 30 min y 60 min con una frecuencia de entre 20 kHz y 40 kHz.

12. El método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el curado de la etapa (d) se realiza a una temperatura de entre 15 °C y 25 °C durante un período de tiempo de entre 20 h y 28 h.
- 5 13. El método según la reivindicación 12, en el que se realiza un postcurado adicional a una temperatura de entre 55 °C y 75 °C durante un período de tiempo de entre 3 h y 6 h.
- 10 14. Uso del compuesto compacto de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como pintura de recubrimiento

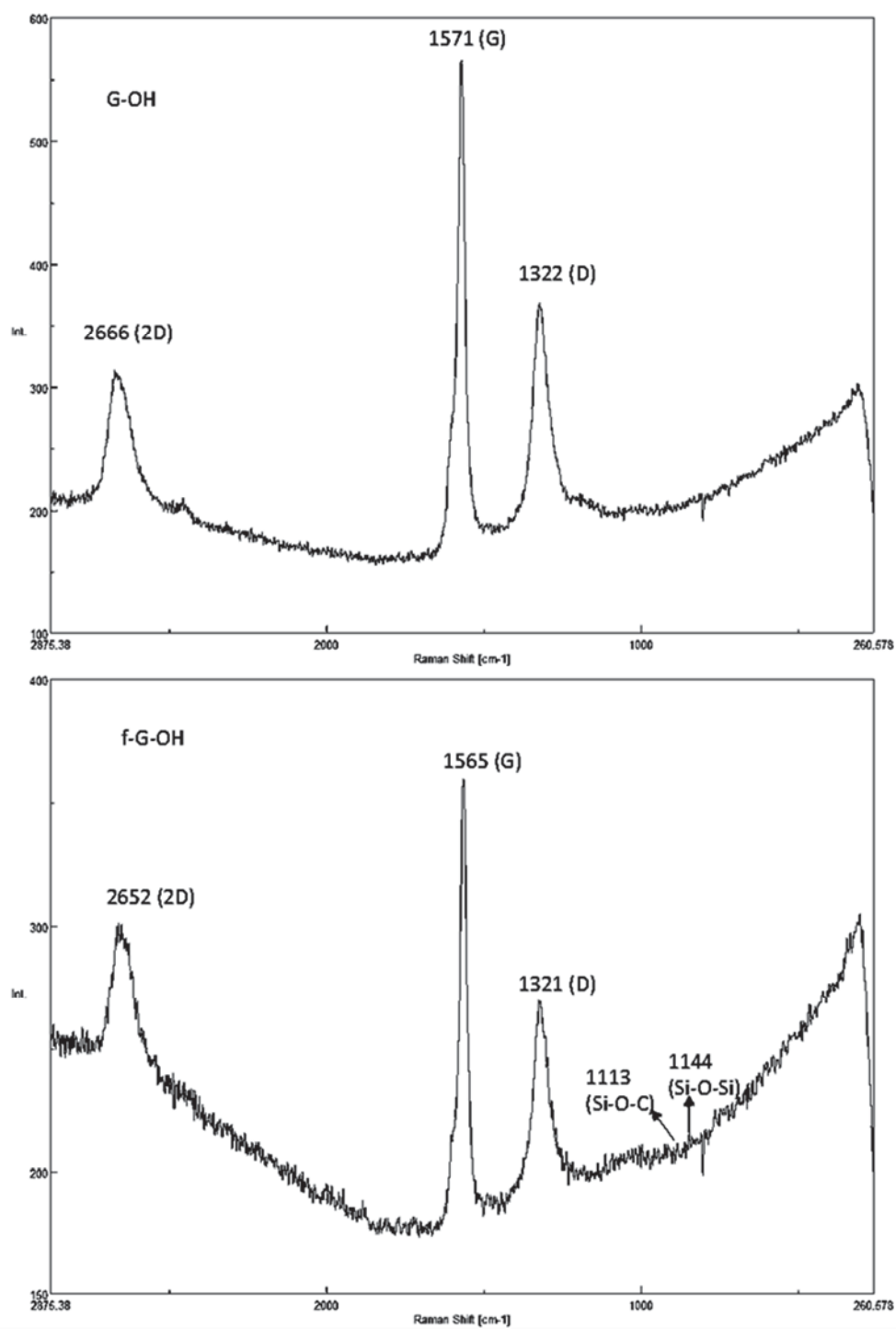


Fig. 1

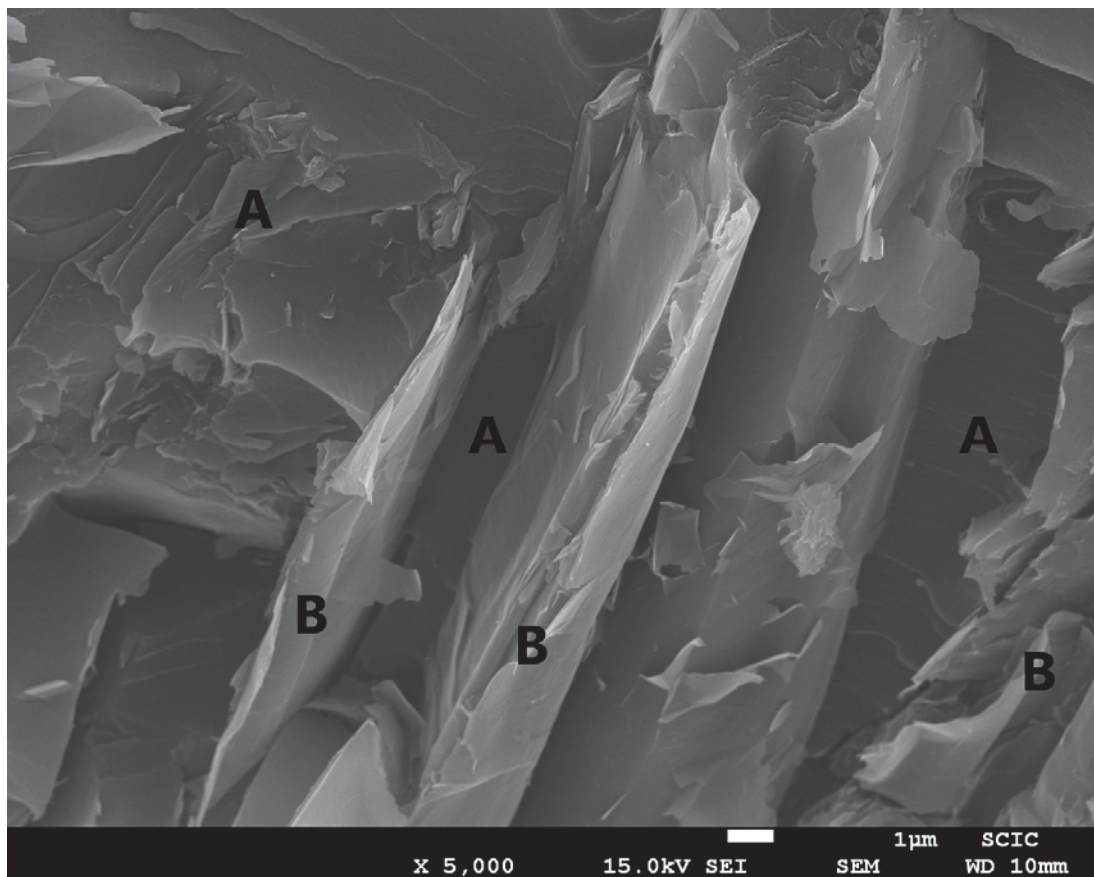


Fig. 2

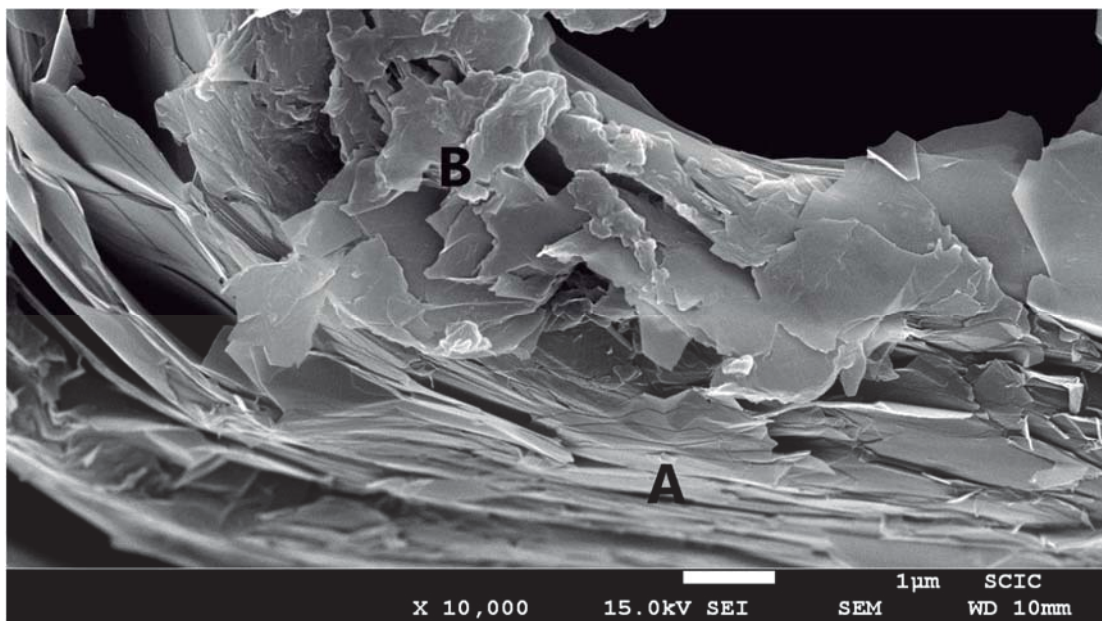


Fig. 3

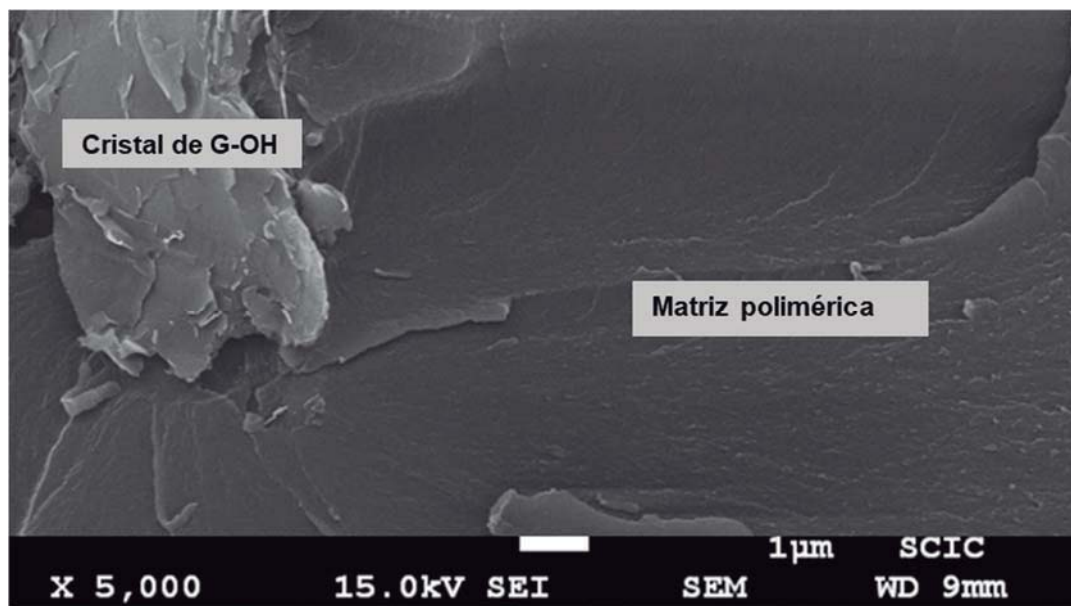


Fig. 4

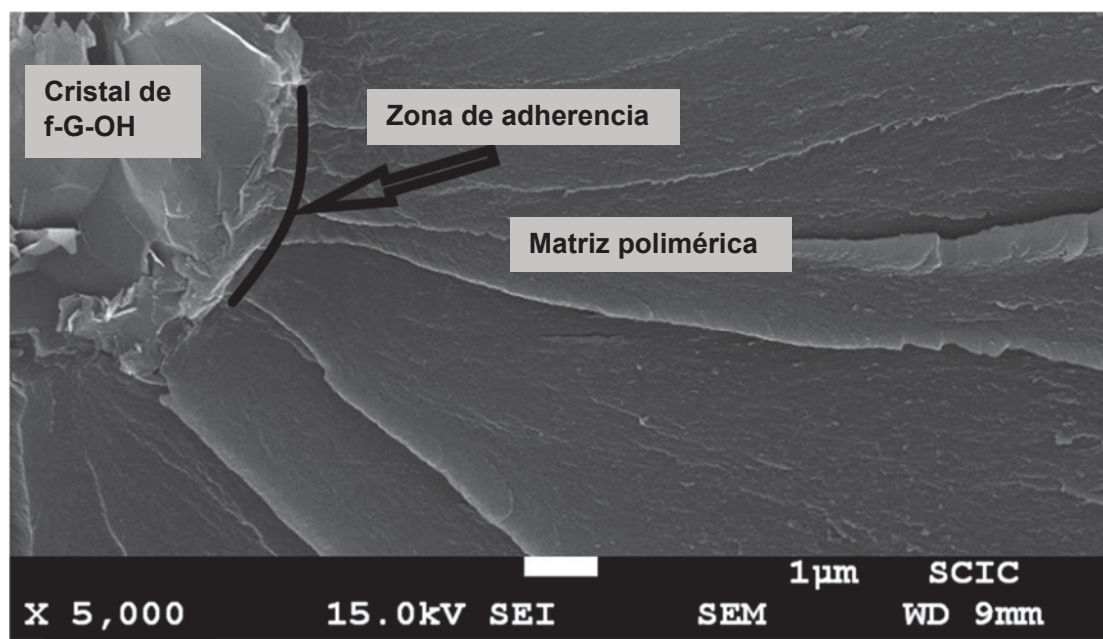


Fig. 5

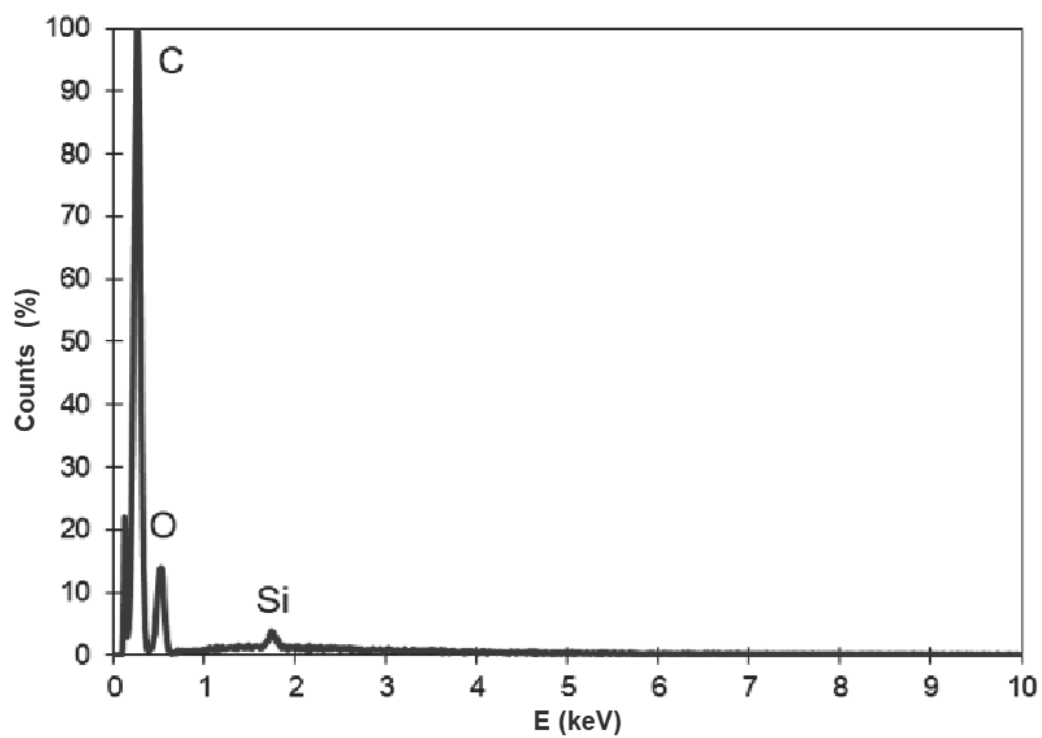


Fig. 6

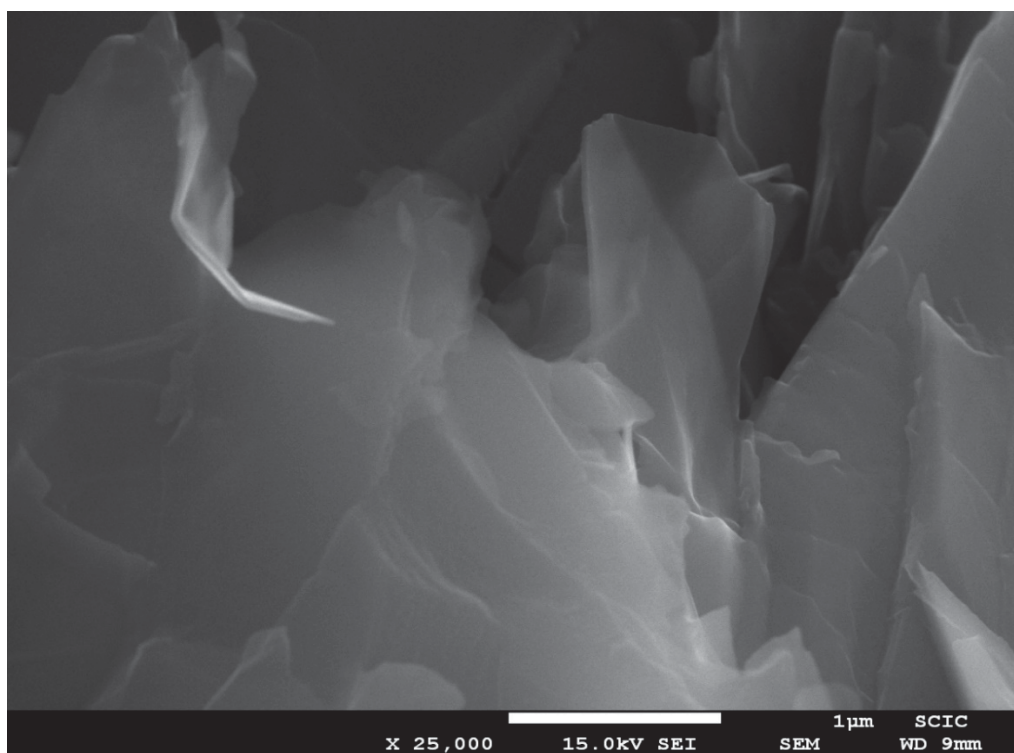


Fig. 7

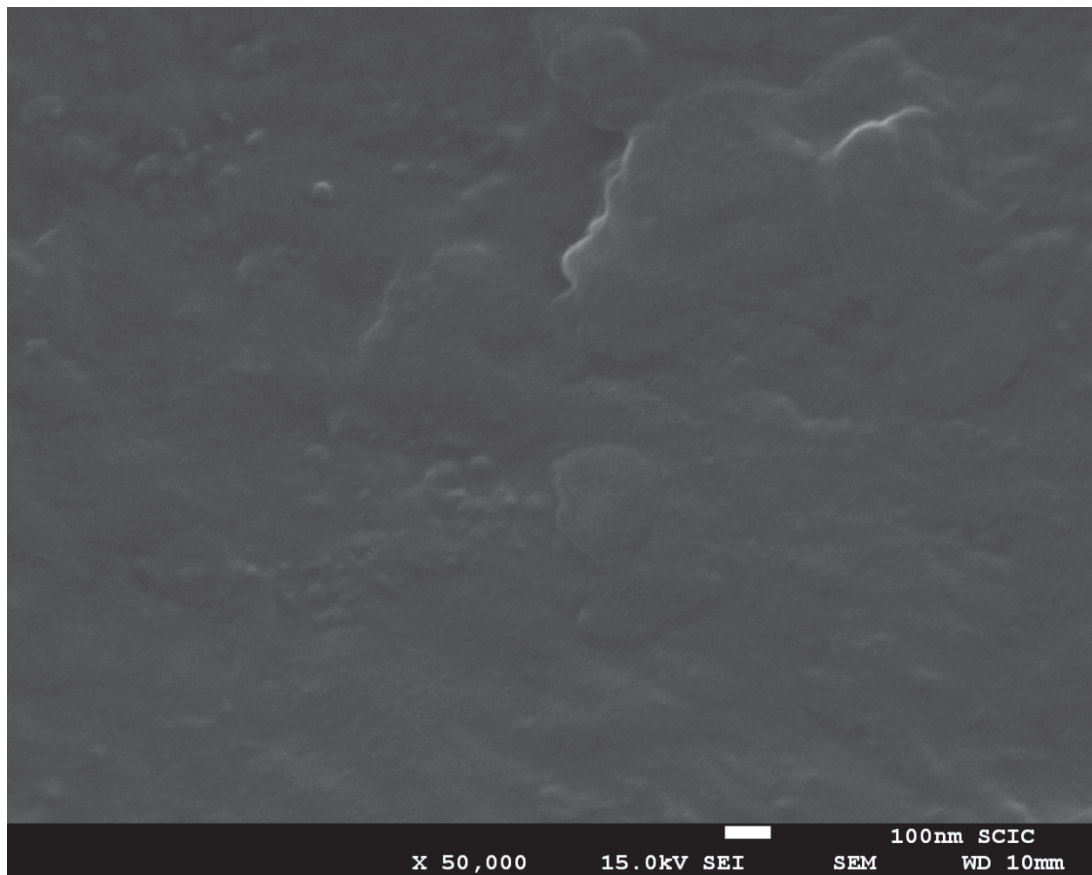


Fig. 8

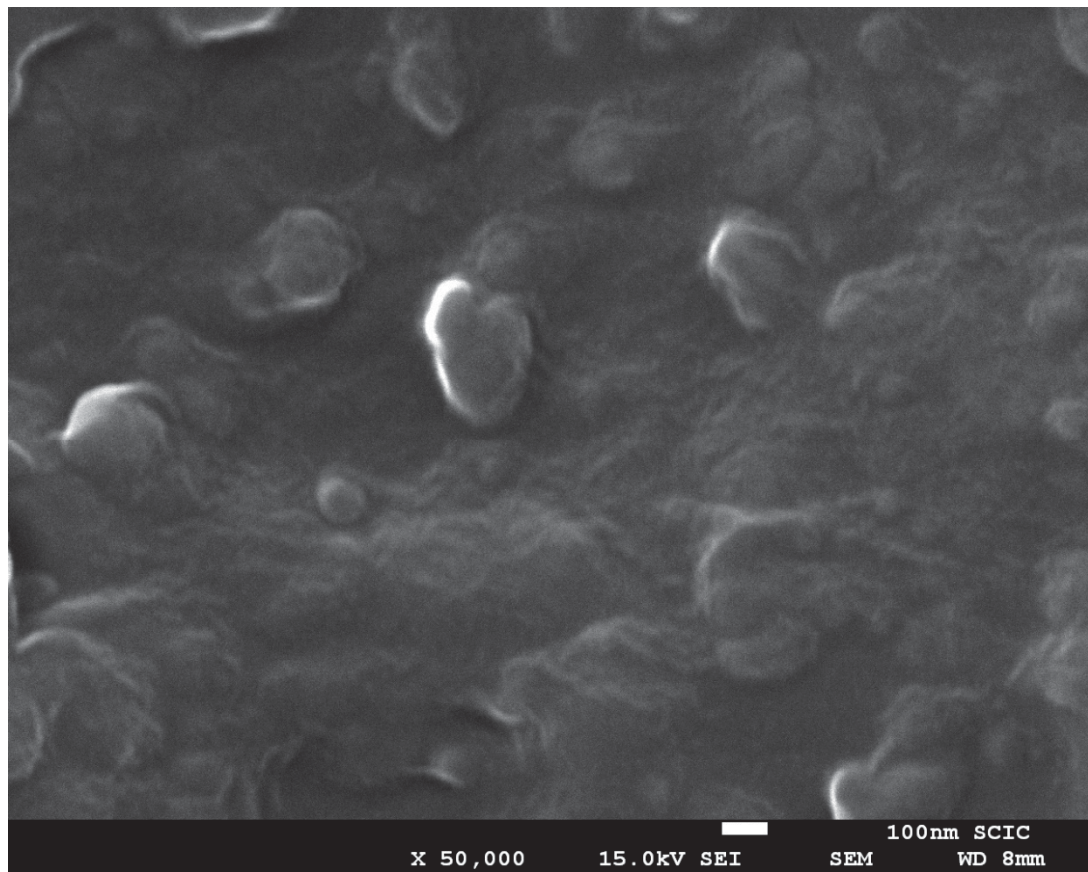


Fig. 9