

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 834**

51 Int. Cl.:

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| <b>H01B 1/24</b>  | (2006.01) |
| <b>C08K 3/04</b>  | (2006.01) |
| <b>C09D 5/24</b>  | (2006.01) |
| <b>C09D 7/02</b>  | (2006.01) |
| <b>C09D 7/12</b>  | (2006.01) |
| <b>C08L 33/06</b> | (2006.01) |
| <b>C08L 33/14</b> | (2006.01) |

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2014 PCT/US2014/069272**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15089026**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2014 E 14824242 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 3080818**

54 Título: **Dispersiones de partículas de carbono grafénico y métodos para fabricarlas**

30 Prioridad:

**09.12.2013 US 201314100064**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DECKER, ELDON L.;  
ISTIVAN, STEPHEN BRIAN;  
XU, XIANGLING;  
WOODWORTH, BRIAN E.;  
POLK, W. DAVID;  
VANIER, NOEL R. y  
HUNG, CHENG-HUNG**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 644 834 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

Dispersiones de partículas de carbono grafénico y métodos para fabricarlas

### 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a dispersiones de partículas de carbono grafénico y a métodos para fabricar dichas dispersiones.

### 10 Antecedentes de la invención

Las partículas de carbono grafénico tienen muchos usos posibles, tales como tintas y revestimientos. Sin embargo, se ha encontrado que las partículas de carbono grafénico son difíciles de dispersar en diversos medios tales como disolventes orgánicos y agua. Se ha usado etilcelulosa como un auxiliar de dispersión en intentos de mejorar la dispersión de partículas de carbono grafénico. Sin embargo, existe la necesidad de dispersiones mejoradas de partículas de carbono grafénico con el fin de mejorar las propiedades de tintas y revestimientos y otros materiales que contienen tales partículas. Por ejemplo, se pueden mejorar las propiedades de conductividad eléctrica con dispersiones mejoradas de partículas de carbono grafénico en diversos tipos de tintas y revestimientos, tales como revestimientos transparentes, revestimientos coloreados, revestimientos de imprimación, revestimientos de disipación de estática y electrónica impresa, baterías, capacitores, trazas eléctricas, antenas, revestimientos de calentamiento eléctrico y similares.

### Sumario de la invención

Un aspecto de la invención proporciona una dispersión que comprende un disolvente, partículas de carbono grafénico dispersadas en el disolvente, y un dispersante polimérico. El dispersante polimérico comprende a) un bloque de anclaje que comprende (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, alil glicidil éter y mezclas de los mismos, que reaccionan 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 final que comprende al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico.

Otro aspecto de la invención proporciona un revestimiento eléctricamente conductor producido a partir de una dispersión que comprende un disolvente, partículas de carbono grafénico dispersas en el disolvente, y un dispersante polimérico. El dispersante polimérico comprende a) un bloque de anclaje que comprende (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, alil glicidil éter y mezclas de los mismos, que reaccionan 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 final que comprende al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico.

Un aspecto adicional de la invención proporciona un método para dispersar partículas de carbono grafénico en un disolvente que comprende mezclar las partículas de carbono grafénico en el disolvente en presencia de un dispersante polimérico que comprende a) un bloque de anclaje que comprende (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, alil glicidil éter y mezclas de los mismos, que reaccionan 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 final que comprende al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico.

### Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1 y 2 son imágenes de TEM que muestran dispersiones no uniformes y uniformes de partículas de carbono grafénico, respectivamente.

La figura 3 es una gráfica que ilustra las propiedades de conductividad eléctrica de revestimientos que contienen partículas de carbono grafénico de acuerdo con las realizaciones de la invención.

### Descripción detallada de realizaciones de la invención

De acuerdo con las realizaciones de la presente invención, las partículas de carbono grafénico se dispersan en tintas y revestimientos y otros materiales a través del uso de dispersantes poliméricos para proporcionar propiedades deseables tal como un aumento de conductividad eléctrica. Aunque se describen principalmente en el presente documento realizaciones en las que las partículas de carbono grafénico se dispersan dentro de tintas y revestimientos, se entenderá que otros tipos de materiales que tienen tales dispersiones están dentro del alcance de la presente invención, tales como baterías, capacitores, trazas eléctricas y similares.

Como se usa en el presente documento, el término "dispersado" significa que las partículas de carbono grafénico están dispersadas a través de un material sin aglomeración sustancial de las partículas. La presencia de

aglomeraciones se puede determinar por medio de métodos estándar tales como el análisis visual de imágenes de micrografía de TEM. Las figuras 1 y 2 son ejemplos de imágenes de TEM que muestran partículas de carbono grafénico aglomeradas y no aglomeradas, respectivamente, en una resina molida automotriz convencional y un dispersante de copolímero de múltiples bloques. Las aglomeraciones también pueden ser detectadas por medio de técnicas de medición de tamaño de partículas estándar, así como mediciones de conductividad eléctrica o mediciones de características ópticas de materiales que contienen las partículas de carbono grafénico tales como propiedades de color, turbidez, grado de oscuridad, reflectancia y transmisión.

Como se usa en el presente documento, la expresión "eléctricamente conductor", al hacer referencia a una tinta o revestimiento que contiene partículas de carbono grafénico, significa que la tinta o revestimiento tiene una conductividad eléctrica de al menos 0,001 S/m. Por ejemplo, el revestimiento puede tener una conductividad de al menos 0,01 S/m, o al menos 10 S/m. Normalmente, la conductividad puede ser de 100 a 100.000 S/m, o superior. En ciertas realizaciones, la conductividad puede ser de al menos 1.000 S/m o al menos 10.000 S/m. Por ejemplo, la conductividad puede ser de al menos 20.000 S/m, o al menos 30.000 S/m, o al menos 40.000 S/m.

De acuerdo con ciertas realizaciones, las tintas o revestimientos no muestran una conductividad eléctrica significativa ausente en 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 partículas de carbono grafénico pueden mostrar conductividades como se ha indicado anteriormente.

En ciertas realizaciones, las partículas de carbono grafénico pueden dispersarse dentro de un material matriz tal como una resina formadora de película en cantidades del 0,1 al 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 realizaciones, la cantidad de partículas de carbono grafénico contenidas en los materiales puede ser relativamente grande, tal como del 40 o del 50 por ciento en peso hasta el 90 o el 95 por ciento en peso. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico pueden comprender del 60 al 85 por ciento en peso, o del 70 al 80 por ciento en peso. En ciertas realizaciones, las propiedades de conductividad de una tinta o revestimiento pueden aumentarse significativamente con adiciones relativamente menores de partículas de carbono grafénico, por ejemplo, menos del 50 por ciento en peso, o menos del 30 por ciento en peso. En ciertas realizaciones, los revestimientos u otros materiales tienen conductividades eléctricas suficientemente altas en cargas relativamente bajas de partículas de carbono grafénico. Por ejemplo, las conductividades eléctricas mencionadas anteriormente se pueden lograr en cargas de partículas de carbono grafénico de menos del 20 o del 15 por ciento en peso. En ciertas realizaciones, las cargas de partículas pueden ser menores del 10 o del 8 por ciento en peso, o menores del 6 al 5 por ciento en peso. Por ejemplo, para revestimientos que comprenden polímeros o resinas formadoras de película que por sí mismos son no conductores, la dispersión del 3 al 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 al menos 10 S/m.

Las composiciones pueden comprender cualquiera de diversas composiciones termoplásticas y/o termoendurecibles conocidas en la técnica. Por ejemplo, las composiciones de revestimiento pueden comprender resinas formadoras de película seleccionadas de resinas epoxi, polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliéter, polímeros epoxi a base de bisfenol A, polímeros de polisiloxano, estirenos, etilenos, butilenos, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos. Generalmente, estos polímeros pueden ser cualquier polímero de estos tipos fabricado por cualquier método conocido por los expertos en la técnica. Tales polímeros pueden de base disolvente, solubles en agua o dispersables en agua, emulsificables, o de solubilidad en agua limitada. Además, los polímeros se pueden proporcionar en sistemas sol-gel, se pueden proporcionar en sistemas de polímero de núcleo-corteza, o se pueden proporcionar en forma de polvo. En ciertas realizaciones, los polímeros son dispersiones en una fase continua que comprende agua y/o disolvente orgánico, por ejemplo, polímeros de emulsión o dispersiones no acuosas.

Además de la resina y los componentes de partículas de carbono grafénico, los revestimientos u otros materiales de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención pueden incluir componentes adicionales añadidos convencionalmente a composiciones de revestimiento o tinta, tales como reticulantes, pigmentos, tintas, auxiliares de flujo, desespumantes, dispersantes, disolventes, absorbedores UV, catalizadores y agentes de superficie activa.

Las composiciones de revestimiento termoendurecible o curable comprenden normalmente polímeros o resinas de formación de película que tienen grupos funcionales que son reactivos ya sea con ellos mismos o un agente reticulante. Los grupos funcionales en la resina formadora de película se pueden seleccionar de cualquiera de diversos grupos funcionales reactivos incluyendo, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (incluyendo grupos isocianato bloqueados y tris-alquilcarbamoiltriaquina) grupos mercaptano, grupos estirénicos, grupos anhídrido, acrilatos de acetoacetato, uretidiona y combinaciones de los mismos.

Las composiciones de revestimiento termoendurecible comprenden normalmente un agente reticulante que se puede seleccionar de, por ejemplo, aminoplastos, poliisocianatos, incluyendo isocianatos bloqueados, poliepóxidos,

beta-hidroxialquilamidas, poliácidos, anhídridos, materiales funcionales de ácidos organometálicos, poliaminas, poliamidas, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los poliisocianatos adecuados incluyen isocianatos multifuncionales. Los ejemplos de poliisocianatos multifuncionales incluyen diisocianatos alifáticos como diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona, y diisocianatos aromáticos como diisocianato de tolueno y diisocianato de 4,4'-difenilmetano. Los poliisocianatos pueden ser bloqueados o desbloqueados. Los ejemplos de otros poliisocianatos adecuados incluyen trímeros de isocianurato, alofanatos, y uretdionas de diisocianatos. Los ejemplos de poliisocianatos comercialmente disponibles incluyen DESMODUR N3390, que se vende por Bayer Corporation, y TOLONATE HDT90, que se vende 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 desvela un aminoplasto adecuado, por ejemplo, en la Pat. de Estados Unidos N.º 6.316.119 en la columna 5, líneas 45-55, incorporada en el presente documento por referencia. En ciertas realizaciones, la resina puede ser auto-reticulante. Auto-reticulante significa que la resina contiene grupos funcionales que son capaces de reaccionar consigo mismos, tal como grupos alcoxisilano, o que el producto de reacción contiene grupos funcionales que son correactivos, por ejemplo grupos hidroxilo y grupos isocianato bloqueados.

El espesor de la película seca de los revestimientos curados puede variar normalmente de menos de 0,5 micrómetros a 100 micrómetros o más, por ejemplo, de 1 a 50 micrómetros. Como un ejemplo particular, el espesor de revestimiento curado puede oscilar de 1 a 15 micrómetros. Sin embargo, están dentro del alcance de la invención espesores de revestimiento significativamente mayores, y dimensiones de material significativamente mayores para materiales que no son de revestimiento.

Como se usa en el presente documento, la expresión "partículas de carbono grafénico" se refiere a partículas de carbono que tienen estructuras que comprenden una o más capas de láminas planas de un átomo de espesor de átomos de carbono de enlace  $sp^2$  que están empaquetados densamente en una estructura cristalina en forma de panal. El número promedio de capas apiladas puede ser menor de 100, por ejemplo, menor de 50. En ciertas realizaciones, 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 torcida.

Las partículas de carbono grafénico que se van a dispersar en las composiciones de la presente invención se pueden hacer por medio de procesos térmicos. De acuerdo con las realizaciones de la invención, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se fabrican a partir de materiales precursores que contienen carbono que se calientan hasta altas temperaturas en una zona térmica tal como un plasma. Como se describe de manera más completa a continuación, los materiales precursores que contienen carbono se calientan a una temperatura lo suficientemente alta, por ejemplo, por encima de 3.500 °C, para producir partículas de carbono grafénico que tienen características como las descritas 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 se pueden fabricar por los sistemas y métodos desvelados en las Patentes de Estados Unidos N.º 8.486.363 y 8.486.364.

En ciertas realizaciones, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se pueden fabricar usando el aparato y el método descritos en la Patente de Estados Unidos N.º 8.486.363 en los párrafos [0022] a [0048] en los que (i) uno o más materiales precursores de hidrocarburo capaces de formar especies de fragmento de dos carbonos (tales 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 realizaciones, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se pueden fabricar usando el aparato y el método descritos en la Patente de Estados Unidos N.º 8.486.364 en los párrafos [0015] a [0042] en los que (i) un material precursor de metano (tal como un material que comprende al menos el 50 por ciento de metano, o, en algunos casos, metano gaseoso o líquido de al menos el 95 o el 99 por ciento de pureza o superior) 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. Dichos métodos pueden producir partículas de carbono grafénico que tienen al menos algunas, en algunos casos todas, las características descritas anteriormente.

Durante la producción de las partículas de carbono grafénico por medio de los métodos de producción térmica descritos anteriormente, el precursor que contiene carbono se proporciona como un material de alimentación que puede hacer contacto con un gas portador inerte. El material precursor que contiene carbono se puede calentar en una zona térmica, por ejemplo, por medio de un sistema de plasma. En ciertas realizaciones, el material precursor se calienta a una temperatura de al menos 3.500 °C, por ejemplo, desde una temperatura de más de 3.500 °C o 4.000 °C hasta 10.000 °C o 20.000 °C. Aunque la zona térmica puede ser generada por medio de un sistema de plasma, se debe entender que se puede utilizar cualquier otro sistema de calentamiento adecuado para crear la zona térmica, tal como diversos tipos de hornos incluyendo hornos de tubo calentado eléctricamente y similares.

La corriente gaseosa puede hacer contacto con una o más corrientes de enfriamiento rápido 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 control del tamaño de partícula o morfología de las partículas de carbono grafénico. En ciertas realizaciones de la invención, después de poner en contacto la corriente de producto gaseoso con las corrientes de enfriamiento rápido, las partículas ultra finas pueden pasar a través de un elemento de convergencia. Después de que las partículas de carbono grafénico salen del sistema de plasma, éstas se pueden recoger. Se puede usar cualquier medio adecuado para separar las partículas de carbono grafénico del flujo de gas, tal como, por ejemplo, un filtro de bolsa, separador de ciclón (ciclón) o deposición sobre un sustrato.

En ciertas realizaciones, las partículas de carbono grafénico se pueden obtener de fuentes comerciales, por ejemplo, de Angstrom, XG Sciences y otras fuentes comerciales. En tales realizaciones, las partículas de carbono grafénico comercialmente disponibles pueden comprender grafito exfoliado y tener diferentes características en comparación con las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente, tal como diferentes distribuciones de tamaños, espesores, relaciones de aspecto, morfologías estructurales, contenido de oxígeno, y funcionalidad química en los planos/bordes basales.

En ciertas realizaciones, se pueden dispersar diferentes tipos de partículas de carbono grafénico en la composición. Por ejemplo, cuando las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se combinan con partículas de carbono grafénico comercialmente disponibles de acuerdo con las realizaciones de la invención, se puede lograr una distribución bi-modal, distribución tri-modal, etc. de características de partícula de carbono grafénico. Las partículas de carbono grafénico contenidas en las composiciones pueden tener distribuciones de tamaño de partículas multi-modales, distribuciones de relación de aspecto, morfologías estructurales, diferencias de funcionalidad de borde, contenido de oxígeno, y similares.

En una realización de la presente invención en la que tanto las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente como las partículas de carbono grafénico comercialmente disponibles, por ejemplo, de grafito expoliado, se añaden a una composición de revestimiento para producir una distribución de tamaño de partículas grafénicas bi-modal, las cantidades relativas de los diferentes tipos de partículas de carbono grafénico se controlan para producir propiedades de conductividad deseada de los revestimientos. Por ejemplo, las partículas grafénicas producidas térmicamente pueden comprender del 1 al 50 por ciento en peso, y las partículas de carbono grafénico comercialmente disponibles pueden comprender del 50 al 99 por ciento en peso, basado en el peso total de las partículas de carbono grafénico. En ciertas realizaciones, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente pueden comprender del 2 al 20 por ciento en peso, o del 5 al 10 o 12 por ciento en peso.

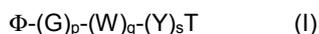
En ciertas realizaciones, las composiciones de revestimiento u otros materiales producidos con las presentes dispersiones están sustancialmente libres de ciertos componentes tales como polialquileniminas, grafito, u otros componentes. Por ejemplo, la expresión "sustancialmente libres de polialquileniminas" 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. La expresión "sustancialmente libres 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 realizaciones, el grafito puede estar presente en menores cantidades 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, generalmente es en una cantidad menor que las partículas de carbono grafénico, por ejemplo, menor del 30 por ciento en peso basado en el peso combinado del grafito y las partículas de carbono grafénico, por ejemplo, menor del 20 o del 10 por ciento en peso.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención se preparan a partir de una dispersión que comprende: (a) partículas de carbono grafénico tales como cualquiera de las descritas anteriormente; (b) un vehículo que puede seleccionarse de agua, al menos un disolvente orgánico, o combinaciones de agua y al menos un disolvente orgánico; (c) un dispersante polimérico, tal como el copolímero descrito generalmente a continuación; y, opcionalmente, (d) al menos una resina como se ha descrito anteriormente u otros aditivos.

Ciertas composiciones de la presente invención comprenden un dispersante polimérico. En ciertas realizaciones, tal dispersante polimérico comprende un copolímero tribloque que comprende: (i) un primer segmento que comprende grupos afines al carbono grafénico, tales como los grupos aromáticos hidrófobos; (ii) un segundo segmento que comprende grupos polares, tales como los grupos hidroxilo, grupos amina, grupos éter, y/o grupos de ácido; y (iii) un tercer segmento que es diferente del primer segmento y el segundo segmento, tal como un segmento que es sustancialmente no polar, es decir, sustancialmente libre de grupos polares. Como se usa en el presente documento, la expresión "sustancialmente libre" cuando se usa con referencia a la ausencia de grupos en un segmento polimérico, significa que no más del 5 % en peso del monómero utilizado para formar el tercer segmento comprende grupos polares.

Los dispersantes poliméricos adecuados incluyen copolímeros acrílicos producidos a partir de polimerización radical por transferencia de átomo. En ciertas realizaciones, dichos copolímeros tienen un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 20.000.

En ciertas realizaciones, el dispersante de pigmento polimérico tiene una estructura de cadena de polímero representada por la siguiente fórmula general (I),

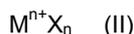


en la que G es un residuo de al menos un monómero no saturado etilénicamente polimerizable radicalmente; W e Y son residuos de al menos un monómero no saturado etilénicamente polimerizable radicalmente, siendo W e Y diferentes entre sí; Y es opcional;  $\Phi$  es un residuo hidrófobo de o derivado de un iniciador y está libre del grupo transferible radicalmente; T es o se deriva del grupo transferible radicalmente del iniciador; p, q y s representan números promedio de residuos que aparecen en un bloque de residuos; cada uno de p, q y s se selecciona individualmente de tal forma que el dispersante polimérico tenga un número de peso molecular promedio de al menos 250.

El dispersante polimérico se puede describir generalmente como que tiene una estructura de cabeza y final, es decir, que tiene una porción de cabeza polimérica y una porción final polimérica. La porción final polimérica puede tener una porción hidrófila y una porción hidrófoba, particularmente en el término de la misma. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la porción de cabeza polimérica del dispersante polimérico puede estar asociada con partículas de carbono grafénico, mientras la porción final polimérica ayuda en la dispersión de las partículas de carbono grafénico y se puede asociar con otros componentes de una composición de tinta o revestimiento. Como se usa en el presente documento, los términos "hidrófobo" e "hidrófilo" se relacionan entre sí.

En ciertas realizaciones, el dispersante polimérico se prepara por medio de polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP). El proceso ATRP se puede describir generalmente como que comprende: polimerizar uno o más monómeros polimerizables radicalmente en la presencia de un sistema de iniciación; formar un polímero; y aislar el polímero formado. En ciertas realizaciones, el sistema de iniciación comprende: un iniciador monomérico que tiene un único átomo o grupo transferible radicalmente; un compuesto de metal de transición, esto es, 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 ATRP se describe en más detalle en la Publicación de Patente Internacional N.º WO 98/40415 y las Pat. de Estados Unidos N.º 5.807.937, 5.763.548 y 5.789.487.

Los catalizadores que se pueden utilizar en la preparación ATRP del dispersante polimérico incluyen cualquier compuesto de metal de transición que pueda participar en un ciclo redox con el iniciador y la cadena de polímero creciente. Se puede preferir que el compuesto de metal de transición no forme enlaces directos de carbono-metal con la cadena de polímero. Los catalizadores de metal de transición útiles en la presente invención se pueden representar por medio de la siguiente fórmula general (II),



en la que 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 enlazado covalentemente. Los ejemplos del metal de transición M incluyen, pero sin limitación, Cu, Fe, Au, Ag, Hg, Pd, Pt, Co, Mn, Ru, Mo, Nb y Zn. Los ejemplos de X incluyen, pero sin limitación, haluro, hidroxilo, oxígeno, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, 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 realizaciones, el catalizador de metal de transición puede contener una pequeña cantidad, por ejemplo, 1 por ciento en mol, de un conjugado de redox, por ejemplo, Cu(II)Cl<sub>2</sub> cuando se utiliza Cu(I)Cl. Se describen catalizadores adicionales útiles en la preparación del dispersante polimérico en la Pat. de Estados Unidos N.º 5.807.937 en la columna 18, líneas 29 a 56. Se describen conjugados redox en más detalle en la Pat. de Estados Unidos N.º 5.807.937 en la columna 11, línea 1 a la columna 13, línea 38.

Los ligandos que se pueden utilizar en la preparación de ATRP del dispersante polimérico incluyen, pero sin limitación, compuestos que tienen uno o más átomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre, que pueden coordinarse con el compuesto de catalizador de metal de transición, por ejemplo, por medio de enlaces sigma y/o pi. Las clases de ligandos útiles incluyen, pero sin limitación, piridinas y bupiridinas no sustituidas y sustituidas; porfirinas; criptandos; éteres corona; por ejemplo, 18-corona-6; poliaminas, por ejemplo, etilendiamina; glicoles, por ejemplo, glicoles alquilenos, tal como etilenglicol; monóxido de carbono; y monómeros de coordinación, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo. Como se usa en el presente documento, 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 se pueden utilizar en la preparación del dispersante polimérico se describen en la Pat. de Estados Unidos N.º 5.807.937 en la columna 18, línea 57 a la columna 21, línea 43.

Las clases de iniciadores monoméricos que se pueden utilizar en la preparación de ATRP del dispersante polimérico incluyen, pero sin limitación, 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 mezclas de los mismos, cada uno con un grupo transferible

radicalmente, y preferiblemente un único grupo transferible radicalmente. El grupo transferible radicalmente del iniciador monomérico se puede seleccionar de, por ejemplo, grupos ciano, cianato, tiocianato, azido y haluro. El iniciador monomérico también se puede sustituir con grupos funcionales, por ejemplo, grupos oxirano, tal como grupos glicidilo. Se describen iniciadores útiles adicionales en la Pat. de Estados Unidos N.º 5.807.937 en la columna 17, línea 4 a la columna 18, línea 28.

En ciertas realizaciones, el iniciador monomérico se selecciona de 1-halo-2,3-epoxipropano, haluro de p-toluenosulfonilo, haluro de p-toluenosulfenilo, éster de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> de ácido alfa-halo-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-carboxílico, halometilbenceno, (1-haloetilo)benceno, halometilnaftaleno, halometilantraceno y mezclas de los mismos. Los ejemplos de éster de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de ácidos alfa-halo-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-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 el presente documento, la expresión "iniciador monomérico" se entiende que es diferenciable de iniciadores poliméricos, tales como poliéteres, poliuretanos, poliésteres y polímeros acrílicos que tienen grupos transferibles radicalmente.

En la preparación de ATRP, el dispersante polimérico y las cantidades y proporciones relativas del iniciador monomérico, el compuesto de metal de transición y el ligando pueden ser aquellas para las que ATRP se realiza más eficazmente. La cantidad de iniciador utilizado puede variar ampliamente y está presente normalmente en el medio de reacción en una concentración de 10<sup>-4</sup> mol/litro (M) a 3 M, por ejemplo, de 10<sup>-3</sup> M a 10<sup>-1</sup> M. Ya que el peso molecular del dispersante polimérico se puede relacionar directamente con las concentraciones relativas del iniciador y el monómero o monómeros, la relación molar del iniciador con respecto al monómero es un factor importante en la preparación del polímero. La relación molar del iniciador con respecto al monómero está normalmente dentro del intervalo de 10<sup>-4</sup>:1 a 0,5:1, por ejemplo, 10<sup>-3</sup>:1 a 5 x 10<sup>-2</sup>:1.

En la preparación del dispersante polimérico por medio de métodos de ATRP, la relación molar del compuesto de metal de transición con respecto al iniciador está normalmente en el rango de 10<sup>-4</sup>:1 a 10:1, por ejemplo, de 0,1:1 a 5:1. La relación molar del ligando con respecto al compuesto de metal de transición está normalmente dentro del intervalo de 0,1:1 a 100:1, por ejemplo, de 0,2:1 a 10:1.

El dispersante polimérico se puede preparar en ausencia de disolvente, es decir, por medio de un proceso de polimerización a granel. A menudo, el dispersante polimérico se prepara en presencia de un disolvente, normalmente agua y/o un disolvente orgánico. Las clases de disolventes orgánicos útiles incluyen, pero sin limitación, ésteres de ácidos carboxílicos, éteres, éteres cíclicos, alcanos C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcanos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, disolventes de hidrocarburos aromáticos, disolventes de hidrocarburos halogenados, amidas, nitritos, sulfóxidos, sulfonas y mezclas de los mismos. También se pueden emplear disolventes supercríticos, tales como CO<sub>2</sub>, alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y fluorocarbonos. Una clase de disolventes es la de los disolventes de hidrocarburos aromáticos, tal como xileno, tolueno, y disolventes aromáticos mixtos tales como aquellos comercialmente disponibles de Exxon Chemical America bajo el nombre comercial SOLVESSO. Se describen disolventes adicionales en más detalle en la Pat. de Estados Unidos N.º 5.807.937 en la columna 21, línea 44 a la columna 22, línea 54.

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

El catalizador de metal de transición de ATRP y su ligando asociado normalmente se separan o se eliminan del dispersante polimérico antes de su uso en los dispersante poliméricos de la presente invención. La eliminación del catalizador de ATRP se puede lograr utilizando métodos conocidos, incluyendo, por ejemplo, añadir un agente de unión a catalizador a la mezcla del dispersante polimérico, disolvente y catalizador, seguido de filtración. Los ejemplos de agentes de unión a catalizador adecuados incluyen, por ejemplo, alúmina, sílice, arcilla o una combinación de los mismos. Una mezcla de dispersante polimérico, disolvente y catalizador de ATRP se puede pasar a través de un lecho de agente de unión a catalizador. Como alternativa, el catalizador de ATRP se puede oxidar *in situ*, quedan el residuo oxidado del catalizador retenido en el dispersante polimérico.

Con referencia a la fórmula general (I), G puede ser un residuo de al menos un monómero no saturado etilénicamente polimerizable radicalmente, tal como un monómero seleccionado de un monómero funcional de oxirano que reacciona con un ácido carboxílico que puede ser un ácido carboxílico aromático o ácido carboxílico aromático policíclico.

El monómero funcional de oxirano o su residuo que se hace reaccionar con un ácido carboxílico se puede seleccionar de, por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, alil glicidil éter y mezclas de los mismos. Los ejemplos de ácidos carboxílicos que se pueden hacer reaccionar con el monómero funcional de oxirano o su residuo incluyen, pero sin limitación, ácido naftóico, ácidos hidroxi naftóicos, ácido para-nitrobenzóico y mezclas de los mismos.

Con referencia continua a la fórmula general (I), en ciertas realizaciones, cada uno de W e Y puede ser

independientemente un residuo de, incluyendo, pero sin limitación, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de iso-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobornilo, (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 metoxi poli(propilenglicol), mono(met)acrilato de poli(propilenglicol), mono(met)acrilato de metoxi copoli(etilenglicol/propilenglicol), mono(met)acrilato de copoli(etilenglicol/propilenglicol).

En la fórmula general (I), en ciertas realizaciones, W e 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'-isopropilidenedifenol (Bisfenol A di(met)acrilato), bis(met)acrilato de 4,4'-isopropilidenedifenol 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).

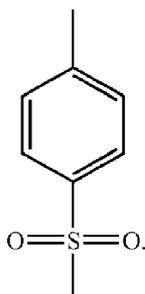
Los numerales p, q y s representan el número total promedio de los residuos G, W e Y, respectivamente, que aparecen por bloque o segmento de residuos G (bloque G o segmento G), residuos W (bloque W o segmento W) y residuos Y (bloque Y o segmento Y), respectivamente. Al contener más de un tipo o especie de residuo de monómero, cada uno de los bloques W e Y puede tener al menos un bloque aleatorio (por ejemplo, di-bloque y tri-bloque), alternantes, y arquitectura de gradiente. Arquitectura de gradiente se refiere a una secuencia de residuos de monómero diferentes que cambian gradualmente de una manera sistemática y predecible a lo largo de la cadena principal de 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 el que q es 12, puede tener di-bloque, tetra-bloque, alternantes, y arquitecturas de gradiente como se describe en la Pat. de Estados Unidos N.º 6.642.301, col. 10, líneas 5-25. En ciertas realizaciones, el bloque G puede incluir aproximadamente 5-15 residuos de (met)acrilato de glicidilo que reaccionan con un ácido carboxílico aromático (tal como ácido 3-hidroxi-2-naftóico), 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 el que aparecen los residuos monoméricos a lo largo de la cadena principal de polímero del dispersante polimérico se determina normalmente por el orden en el que se suministran los monómeros correspondientes 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 se suministran generalmente 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 e Y, si se suministra más de un monómero en el recipiente de reacción a la vez, las reactividades relativas de los monómeros determinan normalmente el orden en el que se incorporan en la cadena de polímero viva. Las secuencias de gradiente de residuos de monómero con los bloques W e Y se pueden preparar por medio de polimerización radical controlada, y, en particular, por medio de métodos de ATRP (a) variando la relación de monómeros suministrados al medio de reacción durante el curso de la polimerización, (b) usando una alimentación de monómero que contiene monómeros que tienen diferentes tasas de polimerización, o (c) una combinación de (a) y (b). Se describen copolímeros que contienen arquitectura de gradiente en más detalle en la Pat. de Estados Unidos N.º 5.807.937 en la columna 29, línea 29 a la columna 31, línea 35.

En ciertas realizaciones, cada uno de los subíndices q y s tiene un valor de al menos 1, tal como al menos 5 para la fórmula general (I). También, el subíndice s a menudo 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, inclusive de los valores mencionados, por ejemplo, s puede ser un número de 1 a 100. El subíndice p puede tener un valor de al menos 1, tal como al menos 5. El subíndice p también tiene a menudo un valor de menos de 300, tal como menos de 100 o menos de 50 (por ejemplo, 20 o menos). El valor del subíndice p puede variar entre cualquier combinación de estos valores, inclusive de los valores mencionados, por ejemplo, p puede ser un número de hasta 50. El dispersante polimérico a menudo 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, como se determina por medio de cromatografía de permeación en gel utilizando patrones de poliestireno.

El símbolo  $\Phi$  de fórmula general (I) es, o se obtiene a partir del residuo del iniciador utilizado en la preparación del dispersante polimérico por medio de polimerización radical controlada, y está libre del grupo transferible radicalmente del iniciador. Por ejemplo, cuando el dispersante polimérico se inicia en presencia de cloruro de tolueno sulfonilo, el símbolo  $\Phi$ , más específicamente  $\Phi^-$  es el residuo,



El símbolo  $\Phi$  también puede representar un derivado del residuo del iniciador.

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

10 El dispersante polimérico está normalmente presente en la dispersión de partículas de carbono grafénico descrita anteriormente en una cantidad de al menos el 0,1 por ciento en peso, tal como al menos el 0,5 por ciento en peso, o, en algunos casos, al menos el 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión de partículas de carbono grafénico. El dispersante polimérico puede estar generalmente presente en la dispersión de partículas de carbono grafénico en una cantidad de menos del 75 por ciento en peso, o menos del 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión de partículas de carbono grafénico. En ciertas realizaciones, el dispersante polimérico puede estar presente en la dispersión de partículas de carbono grafénico en una cantidad de menos del 30 por ciento en peso, o menos del 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión de partículas de carbono grafénico.

25 La dispersión de partículas de carbono grafénico a menudo también comprende al menos agua y/o al menos un disolvente orgánico. Las clases de disolventes orgánicos que pueden estar presentes incluyen, pero sin limitación, xileno, tolueno, alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, alcohol sec-butílico, alcohol terc-butílico, alcohol iso-butílico, alcohol furfúrico y alcohol tetrahidrofurfúrico; cetonas o cetoalcoholes, por ejemplo, acetona, metil etil cetona, y alcohol de diacetona; éteres, por ejemplo, dimetil éter y metil etil éter; éteres cíclicos, por ejemplo, tetrahidrofurano y dioxano; ésteres, por ejemplo, acetato de etilo, lactato de etilo, carbonato de etilo 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 con función hidróxido de alquilenglicoles, por ejemplo, butil 2-hidroxietil éter, hexil 2-hidroxietil éter, metil 2-hidroxipropil éter y fenil 2-hidroxipropil éter; 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 tetrametileno sulfona. Cuando el disolvente comprende agua, se puede utilizar en solitario o en combinación con disolventes orgánicos tales como propilenglicol monometil éter, etanol y similares.

35 La dispersión de partículas de carbono grafénico se puede preparar por medio de métodos que se conocen por los expertos en la técnica. Dichos métodos conocidos implican normalmente el uso de medios de mezcla o molienda de alto consumo de energía, tal como molinos de bolas o molinos de medios (por ejemplo, molinos de arena).

40 Las partículas de carbono grafénico se pueden mezclar con resinas formadoras de película y otros componentes de las composiciones. Por ejemplo, para sistemas de revestimiento de dos partes, las partículas de carbono grafénico se pueden dispersar en la parte A y/o la parte B. En ciertas realizaciones, las partículas de carbono grafénico se dispersan en la parte A mediante diversas técnicas de mezcla, tales como ultrasonido, mezcla de alta velocidad, medios de molienda y similares. En ciertas realizaciones, las partículas de carbono grafénico se pueden mezclar en las composiciones de revestimiento utilizando técnicas de alta energía y/o alto cizallamiento tales como ultrasonido, molienda de 3 rodillos, molienda de bolas, molienda por atrición, mezcladores de rotor/estator, y similares.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar diversos aspectos de la invención, y no pretenden limitar el alcance de la invención.

### 50 Ejemplo 1

55 Las composiciones A, B, C y D que se enumeran en la Tabla 1 se dispersaron añadiendo 70 g de cada una en frascos de vidrio de 8 oz con 220 g de medios de molienda SEPR Ermil de 1,0-1,25 mm. Las muestras en los frascos se agitaron durante 4 horas usando un dispersor Lau (Modelo DAS 200, Lau, GmbH). Después, los medios de molienda se eliminaron por filtración de las dispersiones. Las composiciones E, F y G enumeradas en la Tabla 1

se dispersaron en el 12,5 por ciento en peso basado en los sólidos totales por ultrasonido durante 2 horas en un sonicador de baño en (E) n-metil-2-pirrolidona, (F) propilenglicol metil éter (Dowanol PM Acetate, Dow Chemical), y (G) n, n-dimetilacetamida.

5

Tabla 1

| Dispersiones de base disolvente                                   |                      |       |       |       |      |      |      |
|---|----------------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| Ingredientes  | Muestras (% en peso) |       |       |       |      |      |      |
|   | A                    | B     | C     | D     | E    | F    | G    |
| Vehículo de molienda acrílico                                     | 34,32                | 34,32 |       |       |      |      |      |
| Solución de resina de poliéster                                   | 15,43                | 15,43 |       |       |      |      |      |
| Corte de polietileno  | 0,48                 | 0,48  |       |       |      |      |      |
| acetato de n-butilo   | 36,70                | 36,70 | 48,72 | 62,21 |      |      |      |
| Diisobutil cetona   | 7,53                 | 7,53  |       |       |      |      |      |
| n-metil-2-pirrolidona   |                      |       |       |       | 87,5 |      |      |
| Propilenglicol metil éter   |                      |       |       |       |      | 87,5 |      |
| n, n-dimetilacetimida   |                      |       |       |       |      |      | 87,5 |
| Dispersante copolímero en bloques de base disolvente <sup>1</sup> |                      |       | 42,73 | 31,49 |      |      |      |
| xGnP C-300 <sup>2</sup>   | 5,56                 |       | 8,55  |       |      |      |      |
| Carbono grafénico producido térmicamente <sup>3</sup>             |                      | 5,56  |       | 6,30  | 12,5 | 12,5 | 12,5 |

<sup>1</sup> 43 % en peso de acetato de n-butilo y 57 % en peso de copolímero de bloques como se desvela en el documento US 2008/0188610  
<sup>2</sup> Partículas de carbono grafénico exfoliadas de XG Sciences  
<sup>3</sup> carbono grafénico producido térmicamente producido de acuerdo con el método desvelado en la Patente de Estados Unidos N.º 8.486.364 que tiene un área de superficie de medida de BET de 280 m<sup>2</sup>/g

### Ejemplo 2

10 Las formulaciones dispersadas del Ejemplo 1 (Muestras 1A, 1B, 1C, 1D, 1E, 1F y 1G) se añadieron a un revestimiento de disolvente de color negro comercial disponible en PPG Industries, Inc., a un nivel tal que cada formulación de revestimiento contuviera un 2,36 % de partículas de carbono grafénico sobre una base total de sólidos, dando como resultado las Muestras 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F y 2G, respectivamente. En cada formulación de pintura, el carbono grafénico reemplazó el mismo peso de pigmento de color negro que normalmente está contenido en este revestimiento de base disolvente de color negro. Las Muestras 2E, 2F y 2G eran arenosas, mostrando la mala dispersión resultante de someter a ultrasonido las partículas de carbono grafénico en disolventes.

### Ejemplo 3

20 Las muestras 2A, 2B, 2C y 2D del Ejemplo 2 se redujeron con acetato de n-butilo a viscosidad de pulverización, y después se pulverizaron sobre paneles de acero de (4 x 12 pulg.) con revestimiento por electrodeposición (e-coat). Estos paneles recibieron un destello ambiental estándar y después se revistieron con una capa transparente de carbamato comercial disponible en PPG Industries, Inc. y se curaron en un horno para producir las Muestras 3A, 3B, 3C y 3D.

25 Para cuantificar la idoneidad de la dispersión de las partículas de carbono grafénico en las Muestras 3A, 3B, 3C y 3D, se midió el color de cada panel utilizando un espectrofotómetro BYKmac de múltiples ángulos (BYK-Gardner) y el grado de oscuridad del color negro se calculó utilizando los datos de color de ángulo de 110°. El grado de oscuridad se calculó usando la ecuación Grado de oscuridad =  $[\log_{10}(X_n/X) + \log_{10}(Y_n/Y) - \log_{10}(Z_n/Z)]$  (Ecuación 12 de K. Lippok-Lohmer, "Praxisnahe Scharzmessungen", Farbe + Lack, 92 (1986) 1024-1029). Si las partículas de carbono grafénico se dispersan bien en la película de pintura, entonces la dispersión de luz resultante se reducirá y esto da como resultado un valor de un grado de oscuridad del color negro mayor.

35 Los datos de ensayo resultantes se muestran en la Tabla 2. Para cada tipo de partícula de carbono grafénico, la dispersión de las partículas se mejoró mediante el uso del dispersante de copolímero tri-bloque, como se muestra por un aumento en el grado de oscuridad. Las pinturas de las dispersiones sonicadas (Ejemplos 2E, 2F y 2G) no se pulverizaron, pero habrían mostrado necesariamente un grado de oscuridad extremadamente malo (bajo), debido al estado de aglomeración de las partículas de carbono grafénico en estas pinturas. El uso del dispersante de copolímero tri-bloque da como resultado una mejora significativa en la dispersión de partículas de carbono grafénico en comparación con los métodos de ultrasonido de disolvente convencionales y con la tecnología de resina molida convencional.

40

Tabla 2

| Mediciones de color |         |         |         |                    |
|---------------------|---------|---------|---------|--------------------|
| Panel de muestras   | L* 110° | a* 110° | b* 110° | Grado de oscuridad |
| 3A                  | 6,03    | 0,07    | 0,15    | 217                |
| 3B                  | 1,89    | 0,02    | -0,11   | 269                |
| 3C                  | 5,32    | 0,14    | 0,32    | 221                |
| 3D                  | 1,63    | -0,04   | -0,26   | 279                |

## Ejemplo 4

- 5 Las composiciones enumeradas en la Tabla 3 se dispersaron añadiendo 70 g de cada una en frascos de vidrio de 8 oz con 220 g de medios de molienda SEPR Ermil de 1,0-1,25 mm. Las muestras en los frascos se agitaron durante 4 horas usando un dispersor Lau (Modelo DAS 200, Lau, GmbH). Después, los medios de molienda se eliminaron por filtración de las dispersiones. Las Muestras 4J, 4K y 4L se hicieron mezclando, respectivamente, las Muestras 4A y 4E, las Muestras 4B y 4G, y las Muestras 4C y 4I, para formar composiciones que contenían dos tipos de partículas de carbono grafénico donde el 92 % en peso del carbono grafénico total de xGnP M-25 de XG Sciences y el 8 % en peso del carbono grafénico total fue el producido de acuerdo con el método desvelado en la Patente de Estados Unidos N.º 8.486.364 con un área de superficie de BET medida de 280 m<sup>2</sup>/g.

Tabla 3

| Dispersiones  |           |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ingredientes  | % en peso |       |       |       |       |       |       |       |       |
|   | A         | B     | C     | D     | E     | F     | G     | H     | I     |
| Etil celulosa   | 1,67      |       |       | 1,67  | 1,67  |       |       |       |       |
| Dispersante copolímero en bloques de base disolvente <sup>1</sup> |           | 2,92  |       |       |       | 2,92  | 2,92  |       |       |
| Dispersante copolimérico de bloque de base acuosa                 |           |       | 1,71  |       |       |       |       | 1,71  | 1,71  |
| acetato de n-butilo   |           |       |       |       |       | 87,08 |       |       |       |
| Etanol  |           |       |       | 88,33 |       |       |       |       |       |
| n-metil-2-pirrolidona   | 88,33     | 87,08 |       |       | 88,33 |       | 87,08 |       |       |
| Agua desionizada  |           |       | 44,15 |       |       |       |       | 88,29 | 44,15 |
| Propilenglicol <sup>2</sup> monometiléter <sup>2</sup>            |           |       | 44,15 |       |       |       |       |       | 44,15 |
| xGnP M-25 <sup>3</sup>  | 10,00     | 10,00 | 10,00 |       |       |       |       |       |       |
| Carbono grafénico producido térmicamente <sup>4</sup>             |           |       |       | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 |

<sup>1</sup> dispersante copolimérico de bloque de base disolvente como se desvela en la Pat. de Estados Unidos N.º 8.129.466

<sup>2</sup> propilenglicol monometiléter (Dowanol PM, Dow Chemical Co)

<sup>3</sup> xGnP M-25 (XG Sciences)

<sup>4</sup> partículas de carbono grafénico producido térmicamente producidas de acuerdo con el método desvelado en la Patente de Estados Unidos N.º 8.486.364 con un área de superficie de medida de BET de 280 m<sup>2</sup>/g

- 15 El dispersante de copolímero en bloque de base acuosa enumerado en la Tabla 3 se hizo a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en relaciones de peso enumerados en la Tabla 4.

Tabla 4

|   |        |
|---|--------|
| Carga 1   |        |
| 2,2'-Bipiridilo                                   | 2,7    |
| Polvo de cobre (0)                                | 1,0    |
| Cloruro de para-toluenosulfonilo                  | 85,4   |
| Aromático 100                                     | 459,0  |
|   | 0,0    |
| Carga 2   |        |
| Metacrilato de glicidilo                          | 576,0  |
| Carga 3   |        |
| Metacrilato de metoxi polietilenglicol 350        | 2499,0 |
| Aromático 100                                     | 300,0  |
| Carga 4   |        |
| ácido acético                                     | 5,0    |
| resina de intercambio iónico (Amberlite IRC 7480) | 120,0  |

|                            |       |
|----------------------------|-------|
|                            |       |
| Carga 5                    |       |
| Ácido 3-hidroxi-2-naftoico | 535,0 |
| trietilamina               | 3,4   |

La Carga 1 se mezcló en un matraz de fondo redondo de 5 litros equipado con un agitador de motor de aire, un termopar, un adaptador de nitrógeno, y un condensador. La mezcla se roció con nitrógeno durante 15 minutos, y después se calentó a 80 °C. La Carga 2 se añadió durante 5 minutos, y después se mantuvo durante 3,5 horas. Después del mantenimiento, se añadió la Carga 3 durante 5 minutos, y después se mantuvo durante 2,5 horas. Después, la mezcla de reacción se filtró a través de filtro de papel para eliminar el volumen de cobre. Después se añadió la Carga 4 a 80 °C, y se dejó agitar durante 3 horas mientras se expuso al aire. Después, la resina de intercambio iónico se eliminó por filtración. Después, se añadió la Carga 5, y se mantuvo a 150 °C durante 3 horas. Después de eso, el disolvente en la resina se eliminó por medio de vacío. Se encontró que el material resultante era un 98 % sólido con un peso molecular promedio en número de 2.986 g/mol, un peso molecular promedio en peso de 6159 g/mol y Mn/Mw de 2.1.

### Ejemplo 5

Cada una de las muestras del Ejemplo 4 (4A, 4B, 4C, 4D, 4E, 4F, 4G, 4H, 4I, 4J, 4K y 4L) se aplicaron como líneas de 1-2 mm de ancho en un patrón de circuito en serpentina en un portaobjetos de vidrio de 2 x 3 pulg. (Fisherbrand, Plain, Precleaned) usando un chorro de dispensación (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 para producir, respectivamente, las Muestras 5A, 5B, 5C, 5D, 5E, 5F, 5G, 5H, 5I, 5J, 5K y 5L. Para cada una de las muestras revestidas que proporcionaron líneas de circuito lo suficientemente robustas, se determinó la conductividad eléctrica midiendo primero la resistencia del circuito en serpentina frente a la longitud de la línea de circuito. Después, se midió el área de sección transversal de las líneas en serpentina utilizando un perfilómetro con estilite (Dektak). Usando los valores medidos para el área de sección transversal (A) y la resistencia (R) para una longitud dada (L) del circuito, se calculó la resistividad ( $\rho$ ) utilizando la ecuación  $\rho = RA/L$ . Después se calculó la conductividad ( $\sigma$ ) tomando el recíproco de la resistividad,  $\sigma = 1/\rho$ . Los resultados de conductividad se muestran en la Tabla 5. Los resultados de conductividad enumerados en la Tabla 5 se muestran gráficamente en la figura 3.

Tabla 5

| Muestra | Conductividad (S/m) | Resina | Disolvente | GCP  |
|---------|---------------------|--------|------------|------|
| 5A      | -                   | EC     | nmp        | TPG  |
| 5B      | -                   | SB     | nmp        | TPG  |
| 5C      | -                   | WB     | DIW/DPM    | TPG  |
| 5D      | 400                 | EC     | EtOH       | M-25 |
| 5E      | 2600                | EC     | nmp        | M-25 |
| 5F      | 1600                | SB     | nba        | M-25 |
| 5G      | 8900                | SB     | nmp        | M-25 |
| 5H      | 5900                | WB     | DIW        | M-25 |
| 5I      | 13300               | WB     | DIW/DPM    | M-25 |
| 5J      | 7000                | EC     | nmp        | Mix  |
| 5K      | 12800               | SB     | nmp        | Mix  |
| 5L      | 14900               | WB     | DIW/DPM    | Mix  |

En la Tabla 5, el símbolo "-" indica muestras en las que las líneas de circuito no fueron robustas, de tal manera que no se pudieron medir. Las abreviaturas en la Tabla 5 son: EC = etilcelulosa; nmp = n-metil-2-pirrolidona; GCP = partículas de carbono grafénico; DIW = agua desionizada; DIW/DPM = mezcla de 50/50 de agua desionizada y Dowanol PM; EtOH = etanol; nba = acetato de n-butilo; TPG = carbono grafénico producido térmicamente producido de acuerdo con el método desvelado en la Patente de Estados Unidos N.º 8.486.364 con un área de superficie de BET medida de 280 m<sup>2</sup>/g; M-25 = xGnP M-25; y Mix = mezcla en la que el 92 % en peso del carbono grafénico total consistía en xGnP M-25 y el 8 % en peso del carbono grafénico total era el producido de acuerdo con el método desvelado en la Patente de Estados Unidos N.º 8.486.364 con un área de superficie de BET medida de 280 m<sup>2</sup>/g.

Para los fines de esta descripción detallada, se debe entender que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto cuando se especifique expresamente lo contrario. Además, a diferencia de en cualquier ejemplo operativo, o cuando se indique de otra forma, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes utilizados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones se deben entender como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas a obtener por la presente invención. Por último, y no como un intento para limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico al menos debe interpretarse a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando técnicas de redondeo ordinarias.

5 A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican lo más precisos como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que son resultado necesariamente de la variación estándar encontrada en sus mediciones de prueba respectivas.

10 También, se debe entender que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en los mismos. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor de 1 y un valor máximo igual o menor de 10.

15 En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural incluye el singular, a menos que se indique específicamente otra cosa. Adicionalmente, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente otra cosa, aunque "y/o" se puede utilizar explícitamente en ciertos casos.

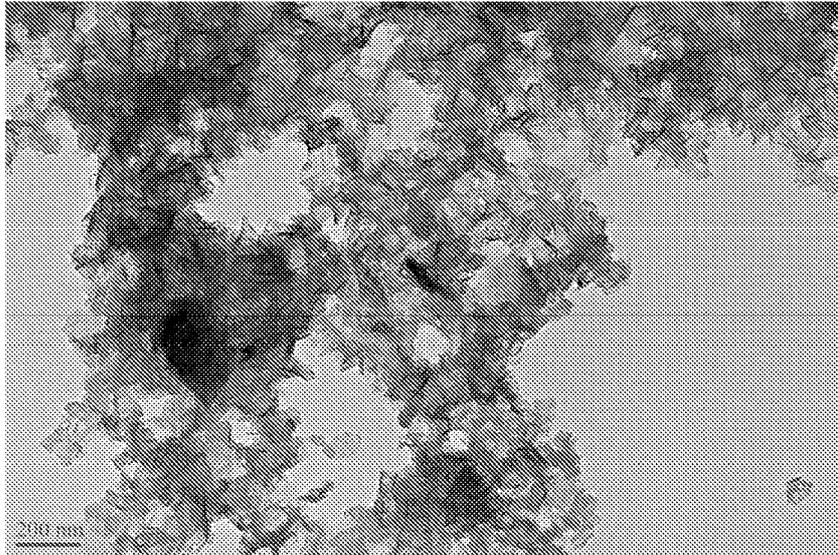
20 Se apreciará fácilmente por los expertos en la técnica que se pueden hacer modificaciones a la invención sin apartarse de los conceptos desvelados en la descripción anterior. Dichas modificaciones se deben considerar como incluidas dentro de las siguientes reivindicaciones a menos que las reivindicaciones, por su lenguaje, indiquen expresamente otra cosa. Por consiguiente, las realizaciones particulares descritas en detalle en el presente documento son únicamente ilustrativas y no limitan el alcance de la invención al que se le dará toda la amplitud de las reivindicaciones adjuntas y cualquiera y todas las equivalentes de las mismas.

## REIVINDICACIONES

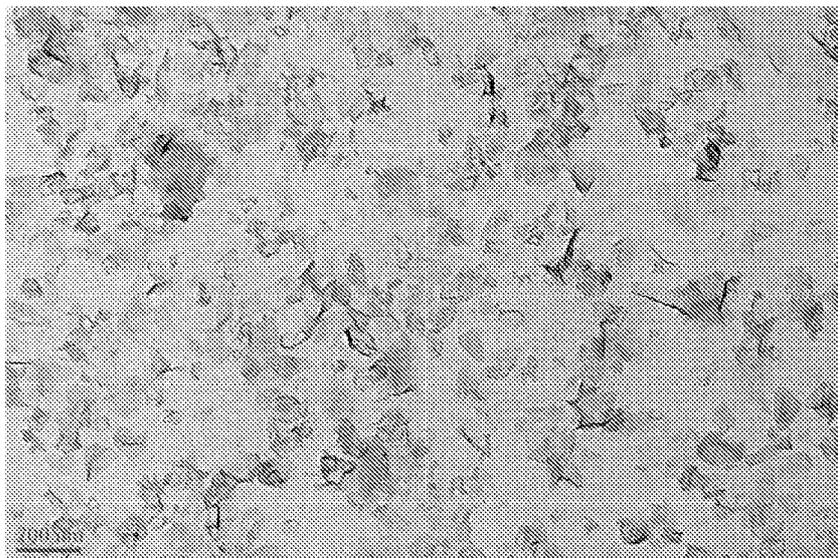
1. Una dispersión que comprende:
- 5 un disolvente;  
partículas de carbono grafénico dispersas en el disolvente; y  
un dispersante polimérico que comprende:
- 10 a) un bloque de anclaje que comprende (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, alil glicidil éter o mezclas de los mismos, que reaccionan 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 final que comprende al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico.
- 15 2. La dispersión según la reivindicación 1, en la que el disolvente comprende un disolvente orgánico que comprende n-metil-2-pirrolidona, acetato de n-butilo, propilenglicol monometiléter, gamma-lactona de ácido 4-hidroxi-butírico, etanol, 2-butoxietanol, acetona, tolueno, xileno, disolvente aromático 100, acetato de metil éter propilenglicol y/o metil amil cetona o una combinación de los mismos.
- 20 3. La dispersión de la reivindicación 1, en la que el disolvente comprende un disolvente orgánico que comprende n-metil-2-pirrolidona, acetato de n-butilo, propilenglicol monometiléter o una combinación de los mismos.
4. La dispersión de la reivindicación 1, en la que el disolvente comprende agua.
- 25 5. La dispersión de la reivindicación 4, en la que el disolvente comprende además un disolvente orgánico, preferiblemente en donde el disolvente orgánico comprende propilenglicol monometiléter y/o etanol.
6. La dispersión de la reivindicación 1, en la que las partículas de carbono grafénico se producen térmicamente.
- 30 7. La dispersión de la reivindicación 1, en la que el bloque de anclaje comprende (met)acrilato de glicidilo y en la que preferiblemente el al menos un bloque final comprende al menos dos ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico o mono (met)acrilato metoxi poli(propilenglicol).
8. La dispersión de la reivindicación 1, en la que la relación en peso de partículas de carbono grafénico con respecto  
35 al dispersante polimérico es de 1:10 a 10:1.
9. La dispersión de la reivindicación 1, que comprende además al menos una resina formadora de película, en donde al menos una resina formadora de película comprende preferiblemente resinas epoxi, polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliéter, polímero epoxi a  
40 base de bisfenol A, polímeros de polisiloxano, estirenos, etilenos, butilenos, copolímeros de los mismos o combinaciones de los mismos.
10. La dispersión de la reivindicación 9, en la que un revestimiento curado depositado de la dispersión tiene una  
45 conductividad eléctrica de al menos 1 S/m, preferiblemente en la que la conductividad eléctrica es al menos 10.000 S/m.
11. La dispersión de la reivindicación 9, en la que la relación en peso de partículas de carbono grafénico con respecto a una resina formadora de película es de 0,1:100 a 10:1.
- 50 12. La dispersión de la reivindicación 9, en la que la relación en peso de partículas de carbono grafénico con respecto a una resina formadora de película es de 1:100 a 7:1.
13. Un revestimiento eléctricamente conductor producido a partir de una dispersión que comprende:
- 55 un disolvente;  
partículas de carbono grafénico dispersas en el disolvente; y  
un dispersante polimérico que comprende:
- 60 a) un bloque de anclaje que comprende (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, alil glicidil éter y mezclas de los mismos, que reaccionan 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 final que comprende al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico.
- 65 14. El revestimiento eléctricamente conductor según la reivindicación 13, que comprende además una resina formadora de película.

15. Un método para dispersar partículas de carbono grafénico en un disolvente, que comprende mezclar las partículas de carbono grafénico en el disolvente, en presencia de un dispersante polimérico que comprende:

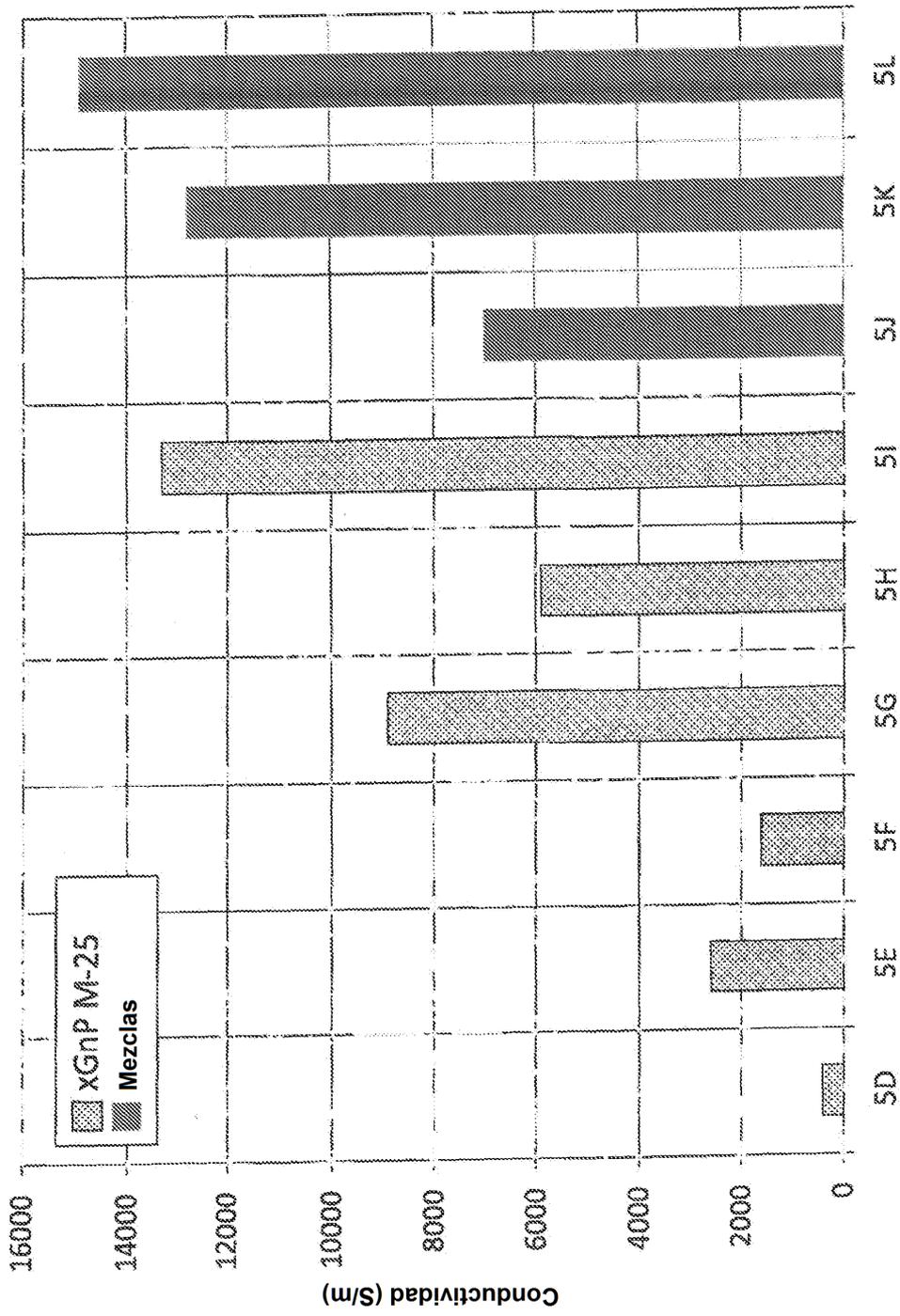
- 5
- a) un bloque de anclaje que comprende (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, alil glicidil éter y mezclas de los mismos, que reaccionan con un ácido carboxílico que comprende ácido 3-hidroxi-2-naftoico, ácido para-nitrobenzoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido decanoico y/o ácido undecanoico; y
  - b) al menos un bloque final que comprende al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico.



**FIG. 1**



**FIG. 2**



Ejemplos

FIG. 3