

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 043**

51 Int. Cl.:

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C01B 32/192 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2014 PCT/EP2014/060291**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14187796**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2014 E 14725431 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2999723**

54 Título: **Proceso de polimerización catiónica para la síntesis de polímeros nanoestructurados que contienen grafeno**

30 Prioridad:

22.05.2013 IT MI20130834

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

27.02.2019

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese, IT**

72 Inventor/es:

**GOFFREDI, GINO;
LONGO, ALDO;
VALENTINO, OLGA;
FELISARI, RICCARDO y
CASALINI, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 702 043 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

Proceso de polimerización catiónica para la síntesis de polímeros nanoestructurados que contienen grafeno

La presente invención se refiere a un proceso para la síntesis de polímeros nanoestructurados que contienen grafeno.

5 En la presente solicitud de patente, todas las condiciones operativas citadas en el texto se considerarán como condiciones preferidas, incluso si no se declara de forma explícita.

Para los propósitos del presente documento, el término “comprende” o “incluye” también comprende los términos “que consiste en” o “que consiste esencialmente en”.

Para los propósitos del presente documento, las definiciones de los intervalos siempre incluyen los extremos a no ser que se especifique de otro modo.

10 El grafeno consiste en una estructura de panal de abeja bidimensional, compuesta por átomos de carbono con hibridación sp^2 (aproximadamente 38 por nm^3), unidos entre sí de acuerdo con una estructura reticulada con anillos hexagonales, que tiene una longitud del enlace C-C aproximadamente igual a 0,142 nm, sin defectos debido a la presencia de heteroátomos (Reddy *et al.*, Nanotechnology 2006, 17, 864-870; Bouchvalov *et al.*, Phys. Rev. B 2008, 77, 035427/1-6; Andres *et al.*, Phys. Rev. B 2008, 77, 045403/1-5).

15 Las hojas de grafeno pueden estar compuestas de una mezcla de hojas de grafito individuales totalmente exfoliadas y hojas de grafito (dos o más) parcialmente exfoliadas.

La hoja de grafeno individual tiene un grosor de aproximadamente 1 nm (grosor de Van Der Waals igual a 0,34 nm), una superficie específica que varía preferiblemente de 100 a 2630 m^2/g (superficie específica teórica máxima), una relación de altura/anchura (relación de aspecto) que varía normalmente de 100 a 100000 y una densidad aparente que varía de 0,1 a 200 kg/m^3 (documentos WO 2010/042912, US 2011/0189452).

20

El grafeno tiene un alto índice de movilidad de electrones, igual a 15000 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$, una resistividad de electrones igual a $1 \times 10^{-9} \Omega m$ (la más baja registrada hasta el momento en un material), una conductividad eléctrica y térmica (a temperatura ambiente) igual a 6 $S cm^{-1}$ y 5020 $W m^{-1} K^{-1}$, respectivamente, (diez veces mayores que las de la plata).

25 La estructura bidimensional del grafeno y el hecho de que el movimiento de los electrones sólo puede tener lugar en dos direcciones, garantiza unas propiedades mecánicas y eléctricas extraordinarias para el material que son mejores que las de materiales sólidos que tienen una estructura tridimensional y también que las de gases de electrones bidimensionales (Kelly, Applied Science 1981 Essex, Inglaterra; Blaklee *et al.*, J. Appl. Phys. 1970, 41, 3373; Novoselov *et al.*, Science 2004, 306, 666; Geim, Novoselov, S. Nat. Matre. 2007, 6, 183-191; Pisula, Mullen Chem. Rev., 2007, 107, 718-747; Zhang *et al.*, Nature 2005, 438, 201-204).

30 Por ejemplo, los grafenos pueden inducir un efecto extraordinario en las propiedades de barrera a los gases de los materiales y pueden incrementar el efecto de percolación incluso a bajas concentraciones (documento WO 2010/141348, Schniepp *et al.*, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 8535-8539).

Sus propiedades mecánicas también son excepcionales: tienen una resistencia a la tracción igual a 400000 MPa, la más alta jamás medida en un material (documentos US 2011/0281035, WO 2010/141348).

35 El grafeno en la forma de un material monocapa puede obtenerse únicamente mediante procesos laboriosos y difíciles con bajos rendimientos (Tung *et al.*, Nature Nanotechnology 2008, 25-29; Park *et al.*, Chem Mater. 2008, 20, 6592-6594; Kuilla *et al.*, Progress in Polymer Science 2010, 35, 1350-1375; Muller *et al.*, Nat. Nanotechnol. 2007, 3, 101-105).

Algunos de estos procesos conocidos son:

40 - reducción a alta temperatura de carburo de silicio (Berger *et al.*, J. Phys. Chem B 2004, 108, 19912-19916; Berger *et al.*, Science 2006, 312, 1191;

- exfoliación micromecánica de grafito, también conocida como “cinta adhesiva” o método de pelado (Novoselov *et al.*, Science 2004, 306, 666-669; Lu *et al.*, Nanotechnology 1990, 10, 269-272);

45 - deposición química de vapor y crecimiento epitaxial (Berger *et al.*, Science 2006, 312, 1191-1196); tal como la descomposición de etileno sobre una superficie de níquel (Eizemberg *et al.*, Surf. Sci. 1979, 82, 228-236; Aizawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. 1990, 64, 768-771);

- reducción química de óxido de gráfico exfoliado en solución (Li *et al.*, Nat. Nanotechnol. 2007, 3, 101-105; Berger *et al.*, Science 2006, 312, 1191-1196).

La reducción química del óxido de grafito se puede efectuar con:

50 - hidracina (Stankovich *et al.*, Carbón 2007, 45, 1558-1565);

- dimetil-hidracina (Stankovich *et al.*, Nature 2006, 442, 282-286);
- hidroquinona (Wang *et al.*, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 8192-8195);
- borohidruro de sodio (Si, Samulski, Nano Lett. 2008, 8, 1679-1682);
- triptófano (Gao *et al.*, Chem Mater 2010, 22:2213-2218);

5 - ácido ascórbico (Zhang *et al.*, Chem. Commun. 2010, 46, 1112-1114).

El óxido de grafito puede obtenerse mediante la oxidación de grafito expandido en un entorno ácido con ácido sulfúrico y/o nítrico, usando, como oxidantes:

- cloruro de potasio (Brodie, Ann. Chim. Phys. 1860, 59, 446; Staudenmaier, Ber. Stsch. Chem. Ges. 1898, 31, 1481);
- permanganato de potasio (Hummers *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339; documento US 2798878);

10 - permanganato de metales alcalinotérreos (documento WO 2010/042912).

La publicación "Kim *et al.* "Graphene/Polymer Nanocomposites", Macromolecules, American Chemical Society, Washington, DC; Estados Unidos, vol. 43, n.º 16, 24 de agosto de 2010, páginas 6515-6530" es una revisión de las rutas de producción para grafito exfoliado, con énfasis en los métodos de producción que comienzan con óxido de grafito. Se describen estrategias basadas en disolvente y en estado fundido para dispersar química o térmicamente óxido de grafito en polímeros. Se describen técnicas de análisis para caracterizar dimensiones de partículas, características de la superficie y dispersión en polímeros matriz. Se describen propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas y de barrera a gases de nanomateriales compuestos de grafito/polímero.

15

El estudio de los métodos usados para la dispersión de grafito en una matriz polimérica y la producción de nanomateriales compuestos de polímero/grafito (polímeros nanoestructurados) representa un área de considerable interés dado que estos materiales tienen propiedades físico-químicas y mecánicas que no pueden obtenerse de los polímeros originales. La mejora de estas propiedades puede obtenerse usando concentraciones extremadamente bajas de nanomaterial compuesto y es directamente proporcional a la velocidad de dispersión del mismo nanomaterial compuesto en la matriz polimérica (Kuilla *et al.*, Progress in polymer Science 2010, 35, 1350-1375).

20

Se ha llevado a cabo diferentes estudios relacionados con la preparación de polímeros nanoestructurados que tienen diferentes matrices poliméricas, tales como, por ejemplo:

25

- polímeros epoxídicos (Ganguli *et al.*, Carbon 2008; 46:806-17); PMMA (Wang *et al.*, Appl Polym Sci 2006, 100, 1427-31);
- polipropileno (Kalaitzidou *et al.*, Compos Part A 2007, 38, 1675-1682); LLDPE y HDPE (Kim *et al.*, Compos Part A 2010, 41, 581-587; Kim *et al.*, Polym Compos 2009, 31, 755-761);

30 - poliestireno (Zheng *et al.*, J. Appl. Polym Sci 2004, 91, 2781-2788; Zou *et al.*, J Polym Sci Part B Polym Phys 2002, 40, 954-963; Wang *et al.*, Polymer 2004, 45, 3987-3995; Xiao *et al.*, Polymer 2002, 43, 2245-2248; Kim *et al.*, Carbon 2007, 45, 1578-1582; Xiao *et al.*, Polymer 2001, 42, 4813-4816; Chen *et al.*, Polymer 2003, 44, 1781-1784); Nailon (Weng *et al.*, J. Polym. Sci Part B Polym Phys 2004, 42, 2842-2856);

- polianilina (Du *et al.*, Eur Polym J. 2004, 40, 1489-1493);

35 - poliamidas (Cho *et al.*, Macromol Mater Eng 2005, 290, 179-187); cauchos de silicio (Mu *et al.*, Thermochim Acta 2007, 462, 70-75).

El grafito puro (grafito prístino) no es compatible con polímeros orgánicos y no puede formar compuestos homogéneos con los mismos, al contrario que el óxido de grafito (Dikin *et al.*, Nature 2007, 448:457-60; Vickery *et al.*, Adv Mater 2009; 21:2180-4; McAllister *et al.*, Chem Mater 2007, 19:4396-404; Bourlinos *et al.*, Chem Mater 2003; 15:6050-5; Stankovich *et al.*, Carbon 2007; 45:1558-65).

40

Una de las formas de dispersar de manera uniforme nanoplacas a base de grafito en una matriz polimérica puede ser formar enlaces covalentes entre cadenas poliméricas y nanoplacas. El óxido de grafito contiene grupos funcionales reactivos tales como hidroxilos, epóxidos, carbonilos, carboxilos, y es capaz de reaccionar tanto con monómeros como con polímeros que contienen grupos funcionales tales como, por ejemplo, carboxilos y derivados de los mismos, aminas, isocianatos, con dos técnicas diferentes conocidas como "injerto de" e "injerto a" como se describe en: Potts J.R. *et al.*, Polymer 2011; 52: 5-25.

45

Un ejemplo del método de "injerto a" puede encontrarse en Cerezo *et al.*, Macromol. Mater, 2007, 292, 155-168, que describe la funcionalización de polipropileno con anhídrido maleico y el posterior injerto de óxido de grafito exfoliado sobre el polímero funcionalizado gracias a la reacción de anhídrido maleico con los grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo del óxido. Una vez que el óxido de grafito se ha dispersado uniformemente en la matriz polimérica, puede

50

efectuarse la reducción a grafeno, evitando el empaquetamiento de diferentes capas del nanomaterial compuesto.

El solicitante propone un proceso particularmente efectivo y económico para la síntesis de polímeros nanoestructurados, basados en grafeno, que permite que un polímero aromático de vinilo se una químicamente a óxido de grafito para obtener una dispersión a una escala nanométrica.

- 5 Con el proceso de polimerización catiónica, objeto de la presente invención, se obtuvo una dispersión particularmente efectiva a un nivel nanométrico, contrariamente a lo que ocurre en el estado de la técnica en el cual las dispersiones obtenidas siempre tienen una parte de marcada cristalinidad, como puede observarse mediante análisis de rayos x.

10 Por tanto, el objeto de la presente solicitud de patente es un proceso de polimerización catiónica para la síntesis de polímeros nanoestructurados que contienen grafeno, que comprende hacer reaccionar óxido de grafito, dispersado en un disolvente, por medio de ultrasonidos, con al menos un monómero de vinilo y al menos un monómero aromático de vinilo, en presencia de al menos un ácido inorgánico fuerte y adecuado para activar una polimerización catiónica, donde:

- dicho óxido de grafito contiene de 5 a 60% en peso de oxígeno unido,
- 15 - dicho monómero de vinilo contiene al menos un grupo carboxílico en el que la relación entre el oxígeno unido al óxido y los grupos carboxilo varía de 1:10 a 10:1 en moles por mol, y
- la relación entre dicho monómero aromático de vinilo y la suma de la cantidad de óxido de grafito y monómero de vinilo que contiene grupos carboxilo varía de 50% a 99% en peso.

A diferencia de otros procesos conocidos, dicho proceso permite la completa exfoliación del grafito en hojas de grafeno que no forman aglomerados.

- 20 La exfoliación completa y la ausencia de aglomerados permite que se obtengan nanomateriales compuestos que contienen grafeno, distribuidos de forma uniforme con el menor consumo de materiales de partida y sin complejas fases de separación de los aglomerados residuales.

Otros objetos y ventajas de la presente invención serán más evidentes a partir de la siguiente descripción y figuras adjuntas, que se proporcionan únicamente con propósitos ilustrativos y no limitantes.

- 25 La Figura 1 es el difractograma XRD del polímero obtenido con el método descrito en el Ejemplo 10, donde el eje de ordenadas es la intensidad (unidad arbitraria o u.a.).

La Figura 2 es la micrografía TEM a 200 nm del polímero obtenido con el método descrito en el Ejemplo 10.

La Figura 3 es el difractograma XRD del polímero obtenido con el método descrito en el Ejemplo Comparativo 1.

- 30 La Figura 4 es la micrografía TEM a 500 nm del polímero obtenido con el método descrito en el Ejemplo Comparativo 1.

La Figura 5 es el difractograma XRD del polímero obtenido con el método descrito en el Ejemplo Comparativo 2.

La Figura 6 es la micrografía TEM a 1 μm del polímero obtenido con el método descrito en el Ejemplo Comparativo 2.

La Figura 7 es el difractograma XRD de un polímero obtenido con el método descrito en el Ejemplo 13.

La Figura 8 es la micrografía TEM a 200 nm del polímero obtenido con el método descrito en el Ejemplo 13.

- 35 La Figura 9 es el difractograma XRD del polímero obtenido con el método descrito en el Ejemplo Comparativo 3.

La Figura 10 es la micrografía TEM a 1 μm del polímero obtenido con el método descrito en el Ejemplo Comparativo 3.

Descripción detallada

- 40 La presente invención se refiere a un proceso de polimerización catiónica para la síntesis de polímeros nanoestructurados que contienen grafeno, que comprende hacer reaccionar óxido de grafito, dispersado en un disolvente por medio de ultrasonidos, con al menos un monómero de vinilo y al menos un monómero aromático de vinilo, en presencia de al menos un ácido inorgánico fuerte y adecuado para activar una polimerización catiónica, donde:

- dicho óxido de grafito contiene de 1% a 60% en peso de oxígeno unido,
- 45 - dicho monómero de vinilo contiene al menos un grupo carboxílico en el que la relación entre el oxígeno unido al óxido y los grupos carboxílicos varía de 1:10 a 10:1 en moles por mol, y

- la relación entre dicho monómero aromático de vinilo y la suma de la cantidad de óxido de grafito y monómero de vinilo que contiene grupos carboxílicos varía de 50% a 99% en peso,

donde el ácido inorgánico fuerte, puro o en solución acuosa, está seleccionado de ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido halogenhídrico, ácido ortofosfórico.

5 De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el óxido de grafito es dispersado en un disolvente, por medio de ultrasonidos, junto con al menos un ácido inorgánico y al menos un monómero de vinilo que contiene grupos carboxilo. Dicha dispersión se concentra entonces por evaporación de todo o parte del disolvente, especialmente si el ácido inorgánico se añadió en solución acuosa durante la reacción.

A continuación, se añade al menos un monómero aromático de vinilo y la polimerización tiene lugar de forma catiónica.

10 De acuerdo con otra forma de realización preferida de la presente invención, el óxido de grafito se dispersa en un disolvente por medio de ultrasonidos, se añade entonces al menos un ácido inorgánico. A continuación, dicha dispersión se concentra por evaporación de todo o parte del disolvente, especialmente si el ácido inorgánico se añadió en solución acuosa.

15 Después de la concentración, se añaden a continuación el monómero de vinilo que contiene grupos carboxilo y el monómero aromático de vinilo de tal forma que la polimerización tiene lugar de forma catiónica.

20 El óxido de grafito contiene de 5% a 60% en peso de oxígeno unido, preferiblemente de 10% a 60%, más preferiblemente de 15% a 50% en peso, incluso más preferiblemente de 20% a 30% en peso. Dicho óxido de grafito puede prepararse usando uno de los métodos descritos en la técnica conocida antes citada, preferiblemente por oxidación del grafito previamente expandido, usando una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico y con permanganato de potasio.

El disolvente usado para dispersar el óxido de grafito con ultrasonidos puede seleccionarse de disolventes comunes utilizados en reacciones de esterificación de ácidos carboxílicos, o derivados de los mismos, con alcoholes. Entre éstos, pueden citarse tetrahidrofurano, dioxano, dimetil sulfóxidos, preferiblemente tetrahidrofurano.

25 En la polimerización catiónica de monómeros aromáticos de vinilo, puede usarse convenientemente un disolvente aromático tal como, por ejemplo, etilbenceno, tolueno, xileno, propilbenceno.

30 En este caso, puede ser conveniente usar un disolvente polar en la fase de dispersión del óxido de grafito y, por consiguiente, en la fase de evaporación de dicho disolvente, la evaporación parcial del agua contenida en el ácido puede obtenerse por tanto al mismo tiempo, obteniendo de una relación ácido/agua que es tal que no existe separación entre la fase acuosa y la fase orgánica. Puesto que la reacción de polimerización catiónica es particularmente rápida, es una práctica común usar un disolvente que actúe como un volante de inercia térmico y puede eliminar el calor de reacción por evaporación, con el fin de evitar perder el control de la reacción.

35 Ácidos inorgánicos fuertes usados en la presente invención son ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido halogenhídrico, ácido ortofosfórico, preferiblemente ácido sulfúrico. El ácido puede añadirse de forma ventajosa en solución acuosa, en una o más fracciones dependiendo del proceso utilizado y en cualquier caso en una cantidad y relación con el agua tales como para activar la polimerización catiónica después de la adición del monómero aromático de vinilo. La relación molar entre ácido inorgánico y agua cuando se añade el monómero aromático de vinilo, varía preferiblemente de 50:1 a 1000:1. Es esencial que no exista exceso de agua que provoque separación de fases, puesto que no se puede desencadenar la polimerización catiónica.

40 Los grupos funcionales que contienen oxígeno que quedan posiblemente en el polímero nanoestructurado que contiene grafito exfoliado, obtenidos con el proceso descrito y reivindicado, pueden retirarse posteriormente mediante reducción con cualquier método conocido en estado de la técnica.

La dispersión con ultrasonidos puede efectuarse usando equipo conocido y de uso comercial común, adecuado para la dispersión de sólidos y líquidos en líquidos.

La dispersión con ultrasonidos tiene lugar de acuerdo con el mecanismo descrito a continuación.

45 El efecto sobre la dispersión y/o exfoliación de los materiales de grafito en disolventes adecuados provocado por los ultrasonidos no se debe a la transmisión o absorción de la onda de ultrasonidos, sino más bien a la aparición del fenómeno de cavitación que provoca violentos efectos térmicos ($T \sim 5000$ K), efectos físicos ($P \sim 2000$ atm) y en algunos casos, incluso efectos químicos (por ejemplo generación de radicales).

El término cavitación se refiere a la formación e implosión casi inmediata de cavidades (o burbujas) en líquidos.

50 Cuando los ultrasonidos pasan a través del medio, en realidad, bajo la acción de la presión sonora, la distancia promedio entre las moléculas cambia conforme estas moléculas oscilan alrededor de su posición de equilibrio. Cuando la presión negativa provocada por una onda de ultrasonidos que pasa a través del líquido es suficientemente alta, la distancia entre las moléculas del líquido supera la distancia molecular mínima requerida para mantener el líquido

intacto. Por consiguiente, este último se descompone, creando huecos: las denominadas burbujas de cavitación. Estas continúan creciendo hasta que la presión negativa alcanza su valor máximo. A continuación, durante el ciclo de compresión, las burbujas se contraen y algunas de éstas colapsan. La implosión de una burbuja es tan rápida como para ser prácticamente adiabática y, por tanto, al final del colapso, se calcula que el gas contenido en la burbuja puede alcanzar temperaturas próximas a 5000 K y que, dentro de la misma burbuja, se pueden alcanzar presiones de hasta 2000 atm. La enorme cantidad de energía liberada invade tanto la superficie como los intersticios del material sólido, favoreciendo la exfoliación de las capas de grafito y su desintegración en partículas más pequeñas y más fácilmente dispersables en el disolvente.

El baño de ultrasonidos usado para la prueba se llena con agua desmineralizada y el recipiente que contiene la dispersión de grafito en un disolvente adecuado se sumerge en su interior. Por tanto, la onda de ultrasonidos es obligada a pasar a través del líquido de transmisión contenido en el depósito (agua) y la pared del recipiente que contiene la muestra.

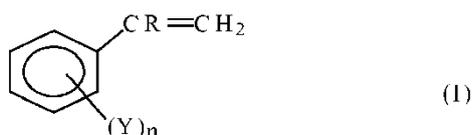
La temperatura de tratamiento puede variar de -50°C a 100°C, más preferiblemente de 0 a 80°C, incluso más preferiblemente de 20 a 70°C.

La frecuencia de ultrasonidos puede variar de 20 a 1000 MHz, preferiblemente de 20 a 200 kHz. Normalmente se prefiere usar generadores de ultrasonidos de frecuencia fija, pero no existe limitación particular para usar diversos transductores, que operen a diferentes frecuencias, o generadores a frecuencias variables.

La potencia de ultrasonidos puede variar de 10 W a 2000 W por litro, más preferiblemente de 30 W a 1000 W por litro.

El tiempo de aplicación del tratamiento de ultrasonidos puede variar de un minuto a un mes, de acuerdo con la intensidad de los ultrasonidos usados. Preferiblemente, el tiempo de aplicación varía de 10 minutos a 1 día.

Los monómeros aromáticos de vinilo pueden seleccionarse de aquellos que corresponden a la siguiente fórmula general (I):



donde R es hidrógeno o un grupo metilo, n es cero o un número entero que varía de 1 a 5, e Y es un halógeno, preferiblemente seleccionado de cloro o bromo, o un radical alquilo saturado o insaturado o un radical alcoxilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Ejemplos de monómeros aromáticos de vinilo que tienen la fórmula general (I), son: estireno, α -metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y pentacloroestireno, bromoestireno, metoxiestireno, acetoxiestireno, divinilbenceno. Monómeros aromáticos de vinilo preferidos son estireno, α -metilestireno y divinilbenceno.

Los monómeros de vinilo que contienen grupos carboxilo pueden seleccionarse de derivados de ácidos acrílicos y metacrílicos tales como ésteres, anhídridos y cloruros.

Ejemplos de monómeros de vinilo son: anhídrido maleico, cloruro de ácido maleico, ésteres de ácido maleico que derivan de alcoholes que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, ácido acrílico, cloruro de ácido acrílico, anhídridos de ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico que derivan de alcoholes que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, ácido metacrílico, cloruro de ácido metacrílico, anhídridos de ácido metacrílico, ésteres de ácido metacrílico que derivan de alcoholes que tienen de 1 a 8 átomos de carbono.

Monómeros de vinilo preferidos son: anhídrido maleico, ácido acrílico y ácido metacrílico.

A continuación se ilustran ejemplos representativos pero no limitantes de la invención, objeto de la presente solicitud de patente.

Como ejemplos comparativos, se llevaron a cabo pruebas que ilustran los siguientes procesos de síntesis del polímero nanoestructurado que contiene grafito, conocidos en el estado de la técnica:

- una polimerización por radicales entre estireno y compuesto de anhídrido maleico-óxido de grafito;
- una polimerización catiónica de estireno en presencia de etilbenceno y grafito G2 (suministrado por la compañía Cheap Tubes) después de adsorción de ácido en este último;
- una polimerización por radicales entre estireno y anhídrido maleico en presencia de óxido de grafito.

Ejemplos

Se usó un grafito UF2 suministrado por la compañía Graphit Kropfmühl AG para las preparaciones descritas en los siguientes ejemplos. En la Tabla 5 se indican las características principales. También se usó grafeno G2, suministrado por Cheap Tubes, cuyas características se indican en la Tabla 6.

- 5 Ejemplos 1 a 3: Preparaciones de óxidos de grafito (de acuerdo con Hummers *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339).

El grafito UF2 se suspende en un matraz de tres bocas equipado con un agitador mecánico, refrigerante de bolas y baño de hielo durante 30 minutos bajo agitación vigorosa, en una mezcla compuesta de ácido sulfúrico al 98% y ácido nítrico al 65%.

- 10 Se añade permanganato de potasio en pequeñas porciones, asegurando que la temperatura no supere 10°C. La mezcla se deja enfriar bajo la agitación durante 30 minutos, la temperatura de la mezcla se lleva a 40°C con un baño de agua y se deja bajo agitación durante 30 minutos. Se añade agua desmineralizada y la mezcla se deja bajo agitación durante otros 15 minutos.

- 15 La mezcla se enfría con un baño de hielo y el exceso de permanganato se descompone añadiendo agua destilada y peróxido de hidrogeno al 30%, en pequeñas porciones.

El sólido obtenido se filtra en un filtro Millipore (filtro en nitrato de celulosa, tamaño de poro = 5 µm), lavado primero con ácido clorhídrico al 5% hasta que no ya se liberan sulfatos (controlando con una solución de cloruro de bario al 5%) y luego con agua destilada hasta alcanzar la neutralidad.

El producto se anhidrifica calentando en un horno a 80°C bajo vacío.

- 20 Se obtienen los óxidos de grafito indicados en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Nombre de producto	GRAFOX 1	GRAFOX 2	GRAFOX 3
Grafito (g)	2,5	7,0	3,5
Ácido nítrico (ml)	5	15	10
Ácido sulfúrico (ml)	25	70	50
Permanganato de potasio (g)	0,6	11,2	15,0
Primera adición de agua (ml)	10	200	120
Segunda adición de agua (ml)	5	100	0
Peróxido de hidrogeno (ml)	10	70	150
Oxígeno (%)	10,1	28,5	50,9

Ejemplos 4 a 7: preparación de los compuestos de monómero de vinilo-óxido de grafito

- 25 El óxido de grafito se dispersa en tetrahidrofurano (aproximadamente 9 horas de tratamiento) en un matraz de tres bocas de 1 litro, equipado con un agitador mecánico, refrigerante de bolas y termómetro, por inmersión en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente (usando un aparato Branson modelo 5200, 40 kHz, 200 W), bajo agitación y un ligero flujo de nitrógeno.

Se añaden el monómero de vinilo y el ácido sulfúrico 1M bajo agitación vigorosa y a temperatura ambiente.

La mezcla se lleva al punto de ebullición calentando con una camisa calefactora y se deja reaccionar durante 8 horas.

- 30 La mezcla se enfría, se evapora el disolvente y el producto se anhidrifica con un flujo de nitrógeno.

Se obtienen los compuestos indicados en la Tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Nombre del producto	MAH-GRAFOX 1	MAH-GRAFOX 2	MAH-GRAFOX 3	METAC-GRAFOX 2
Óxido de grafito	GRAFOX 1	GRAFOX 2	GRAFOX 3	GRAFOX 2
Tetrahidrofurano (ml)	1000	1000	1000	1000
Anhídrido maleico (g)	0,62	1,75	3,12	/
Ácido metacrílico (g)	/	/	/	2,82
Ácido sulfúrico (ml)	1	1	1	1

Ejemplo 8: adsorción de ácido sulfúrico en el compuesto de monómero de vinilo-óxido de grafito

5 Se suspenden 3,8 g de compuesto de monómero de vinilo-óxido de grafito en un matraz de una boca de 100 ml en 30 ml de tetrahidrofurano y se añaden 2 ml de ácido sulfúrico al 96%.

La mezcla se somete a agitación mecánica durante 1 hora y luego se elimina el disolvente calentando bajo vacío.

Ejemplos 9 a 12: polimerización catiónica entre estireno y el compuesto de monómero de vinilo-óxido de grafito impregnado con ácido sulfúrico.

10 Se suspende el compuesto preparado en el Ejemplo 8 en etilbenceno en un reactor de vidrio con camisa calentado con un flujo de aceite, equipado con un agitador mecánico, termómetro y embudo de adición.

La suspensión se calienta bajo agitación y cuando la temperatura alcanza 35°C, se añade estireno gota a gota muy lentamente.

15 La suspensión se calienta lentamente y la adición gota a gota de estireno se continúa hasta una temperatura de 55°C. En este punto, manteniendo constantes tanto la temperatura de la camisa del reactor como la adición gota a gota de estireno, se observa un incremento de temperatura de la suspensión, durante un periodo de aproximadamente 5 minutos, que alcanza 71°C. La temperatura se mantiene constante en el valor indicado hasta el final de la adición gota a gota de estireno (aproximadamente 20 minutos).

Al final de la adición gota a gota de estireno, se observa una disminución en temperatura hasta 55°C y, en este punto, se extrae el polímero del reactor.

20 El disolvente y el posible monómero residual se eliminan calentando el polímero bajo vacío a 230°C durante 30 minutos.

Se obtienen los polímeros indicados en la Tabla 3.

25 Las Figuras 1 y 2 muestran respectivamente el difractograma XRD y una micrografía TEM a una resolución de 200 nm del polímero P-SMAH-GRAFOX2-CAT, preparado en el Ejemplo 10, que tiene un peso molecular que varía de 500 a 1000 Daltons.

Tabla 3

	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Nombre del producto	P-SMAH-GRAFOX1-CAT	P-SMAH-GRAFOX2-CAT	P-SMAH-GRAFOX3-CAT	P-SMETAC-GRAFOX2-CAT
Compuesto de monómero de vinilo-óxido de grafito	MAH-GRAFOX 1	MAH-GRAFOX 2	MAH-GRAFOX 3	METAC-GRAFOX 2
Etilbenceno (g)	120	120	120	120
Estireno (g)	12	34	60	34

Ejemplo comparativo 1: polimerización por radicales entre estireno y el compuesto de anhídrido maleico-óxido de grafito

Se suspenden 3,5 g del compuesto MAH-GRAFOX 2 preparado en el Ejemplo 5, neutralizado con hidróxido de sodio, en 150 g de estireno, en un reactor de vidrio con camisa calentado con un flujo de aceite, equipado con un agitador mecánico, termómetro y embudo de adición.

La suspensión se calienta bajo agitación hasta 125°C y se deja a esta temperatura durante 5 horas.

- 5 El disolvente y el posible monómero residual se eliminan calentando el polímero bajo vacío hasta 230°C durante 30 minutos.

Las Figuras 3 y 4 muestran, respectivamente, el difractograma XRD y una micrografía TEM a una resolución de 500 nm del polímero obtenido, que tiene un peso molecular de aproximadamente 600000 Daltons.

Ejemplo Comparativo 2: polimerización catiónica de estireno en presencia de grafeno G2.

- 10 Se suspenden 5 g de grafeno G2, previamente tratado con ácido sulfúrico al 96% como se describe en el Ejemplo 8, en 97,5 g de etilbenceno en un reactor de vidrio con camisa calentado con un flujo de aceite, equipado con un agitador mecánico, termómetro y embudo de adición.

Se adopta el mismo procedimiento que se describe en los Ejemplos 9-12, añadiendo gota a gota 97,5 g de estireno.

- 15 Las Figuras 5 y 6 muestran, respectivamente, el difractograma XRD y una micrografía TEM a una resolución de 1 µm del polímero obtenido, que tiene un peso molecular que varía de 500 a 1000 Daltons.

Ejemplos 13 y 14: polimerización catiónica en una sola etapa entre estireno y el monómero de vinilo en presencia de óxido de grafito impregnado con ácido sulfúrico

Adsorción de ácido sulfúrico sobre óxido de grafito.

- 20 Se suspende 1,0 g de óxido de grafito GRAFOX 2, preparado en el Ejemplo 2, en un matraz de una boca de 100 ml, en 30 ml de tetrahidrofurano y se añaden 2 ml de ácido sulfúrico al 96%.

La mezcla se somete a agitación mecánica durante 1 hora y a continuación se elimina el disolvente calentando bajo vacío.

Polimerización

- 25 Se somete a ultrasonidos 1 g de óxido de grafito impregnado con ácido sulfúrico en 100 g de etilbenceno, en un matraz de una boca de 250 ml, durante 3 horas (con el aparato descrito en los Ejemplos 4-7).

La suspensión se transfiere a un reactor de vidrio con camisa calentado con un flujo de aceite, equipado con un agitador mecánico, termómetro y embudo de adición.

Se añaden 1,75 g de anhídrido maleico y se calienta la suspensión bajo agitación.

Cuando la temperatura alcanza 35°C, se añaden 34 g de estireno gota a gota de forma muy lenta.

- 30 La suspensión se calienta lentamente y la adición gota a gota de estireno continúa hasta una temperatura de 55°C.

El polímero se retira del reactor y el disolvente y el posible monómero residual se eliminan calentando el polímero bajo vacío a 230°C durante 30 minutos.

Se obtienen los polímeros indicados en la Tabla 4.

- 35 Las Figuras 7 y 8 muestran, respectivamente, el difractograma XRD y una micrografía TEM a una resolución de 200 nm del polímero P-SMAH-GRAFOX2-MIX-CAT, preparado en el Ejemplo 13, que tiene un peso molecular que varía de 550 a 1000 Daltons.

Tabla 4

	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Nombre del producto	P-SMAH-GRAFOX2-MIX-CAT	P-SMETAC-GRAFOX2-MIX-CAT
Óxido de grafito	GRAFOX2	GRAFOX2
Etilbenceno (g)	100	100
Anhídrido maleico (g)	1,75	/
Ácido metacrílico (g)	/	2,82
Estireno (g)	34	34

Ejemplo comparativo 3: polimerización por radicales en una única etapa entre estireno y anhídrido maleico en presencia de óxido de grafito

5 Se introducen 127,5 g de estireno, 22,5 g de etilbenceno y 1 g de óxido de grafito GRAFOX 2, preparado en el Ejemplo 2, en un matraz de 200 ml.

La mezcla se somete a ultrasonidos durante tres horas (con el aparato descrito en los Ejemplos 4-7), enfriando el baño.

La suspensión se transfiere a un reactor con camisa (calentado con un flujo de aceite, equipado con un agitador mecánico y termómetro) y se introducen 1,75 g de anhídrido maleico.

10 La mezcla se calienta lentamente hasta 130°C y se deja a esta temperatura bajo agitación hasta que la reacción produce aproximadamente un 20% de sólidos.

Se eliminan los volátiles del polímero calentando bajo vacío a 230°C durante 30 minutos.

Las Figuras 9 y 10 muestran, respectivamente, el difractograma XRD y una micrografía TEM a una resolución de 1 µm del polímero obtenido, que tiene un peso molecular igual a aproximadamente 300000 Daltons.

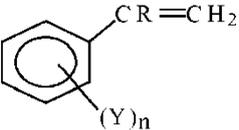
15 Tabla 5: características del grafito UF2 (Graphit Kropfmühl)

Contenido de carbón (%)	min 99,5
Cenizas (%)	< 0,5
Humedad (%)	< 0,2
Superficie específica (DIN 66131, m ² /g)	15
Densidad aparente (DIN EN ISO 60, g/l)	200
Si (ppm)	750
Difracción láser d10 (µ)	2,1
Difracción láser d50 (µ)	4,5
Difracción láser d90 (µ)	8,3
Al (ppm)	250
Fe (ppm)	400
Ca (ppm)	150
Mg (ppm)	200

Tabla 6: características de grafeno G2 (Cheap Tubes)

Díámetro (µm)	5
Grosor promedio (nm)	10
Pureza (%)	> 97
Superficie específica (m ² /g)	100

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización catiónica para la síntesis de polímeros nanoestructurados que contienen grafeno que comprende hacer reaccionar óxido de grafito dispersado en un disolvente por medio de ultrasonidos, con al menos un monómero de vinilo y al menos un monómero aromático de vinilo, en presencia de al menos un ácido inorgánico fuerte adecuado para activar una polimerización catiónica, donde:
- 5
- dicho óxido de grafito contiene de 5% a 60% en peso de oxígeno unido,
 - dicho monómero de vinilo contiene al menos un grupo carboxílico en el que la relación entre el oxígeno unido al óxido y los grupos carboxílicos varía de 1:10 a 10:1 en moles por mol, y
 - la relación entre dicho monómero aromático de vinilo y la suma de la cantidad de óxido de grafito y monómero de
- 10
- vinilo que contiene grupos carboxílicos varía de 50% a 99% en peso,
- donde el ácido inorgánico fuerte, puro o en solución acuosa, está seleccionado de ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido halogenhídrico, ácido ortofosfórico.
2. El proceso según la reivindicación 1, donde el óxido de grafito se dispersa en un disolvente por medio de ultrasonidos junto con al menos un ácido inorgánico y al menos un monómero de vinilo que contiene grupos carboxílicos, dicha dispersión se concentra entonces evaporando total o parcialmente el disolvente, y a continuación se añade al menos un monómero aromático de vinilo para permitir que tenga lugar la polimerización catiónica.
- 15
3. El proceso según la reivindicación 1, donde el óxido de grafito se dispersa en un disolvente, por medio de ultrasonidos, se añade entonces al menos un ácido inorgánico, a continuación dicha dispersión se concentra evaporando total o parcialmente el disolvente y, después de la concentración, se añaden a continuación el monómero de vinilo que contiene grupos carboxílicos y el monómero aromático de vinilo para permitir que tenga lugar la polimerización catiónica.
- 20
4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el óxido de grafito contiene de 15% a 50% en peso de oxígeno unido.
5. El proceso según la reivindicación 4, donde el óxido de grafito contiene de 20% a 30% en peso de oxígeno unido.
- 25
6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el monómero aromático de vinilo se selecciona de aquellos que tienen la fórmula general (I):
- 

(I)
- donde
- R es un hidrógeno o un grupo metilo,
 - n es cero o un número entero que varía de 1 a 5,
 - Y es un halógeno, un radical alquilo saturado o insaturado o un radical alcoxilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- 30
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el monómero de vinilo se selecciona de derivados de ácidos acrílicos y metacrílicos.
8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el disolvente se selecciona de disolventes usados para la reacción de esterificación de ácidos carboxílicos, o derivados de los mismos, con alcoholes.
- 35
9. El proceso según la reivindicación 8, donde el disolvente se selecciona de tetrahidrofurano, dioxano, dimetil sulfóxido, etilbenceno, tolueno, xileno o propilbenceno.
10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la temperatura de la dispersión de óxido de grafito en el disolvente por medio de ultrasonidos varía de 50°C a 100°C.
- 40
11. El proceso según la reivindicación 10, donde la temperatura varía de 0°C a 80°C.
12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la frecuencia de los ultrasonidos varía de 20 a 1000 MHz.
13. El proceso según la reivindicación 11, donde la frecuencia de los ultrasonidos varía de 20 a 200 kHz.

14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el tiempo de aplicación de los ultrasonidos varía de 1 minuto a 1 mes.
15. El proceso según la reivindicación 14, donde el tiempo de aplicación de los ultrasonidos varía de 10 minutos a 1 día.
- 5 16. El proceso según la reivindicación 6, donde los monómeros aromáticos de vinilo están seleccionados de estireno, α -metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y pentacloroestireno, bromoestireno, metoxiestireno, acetoxiestireno y divinilbenceno.
- 10 17. El proceso según la reivindicación 7, donde los monómeros de vinilo se seleccionan de anhídrido maleico, cloruro de ácido maleico, ésteres de ácido maleico que derivan de alcoholes que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, ácido acrílico, cloruro de ácido acrílico, anhídridos de ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico que derivan de alcoholes que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, ácido metacrílico, cloruro de ácido metacrílico, anhídridos de ácido metacrílico, ésteres de ácido metacrílico que derivan de alcoholes que tienen de 1 a 8 átomos de carbono.

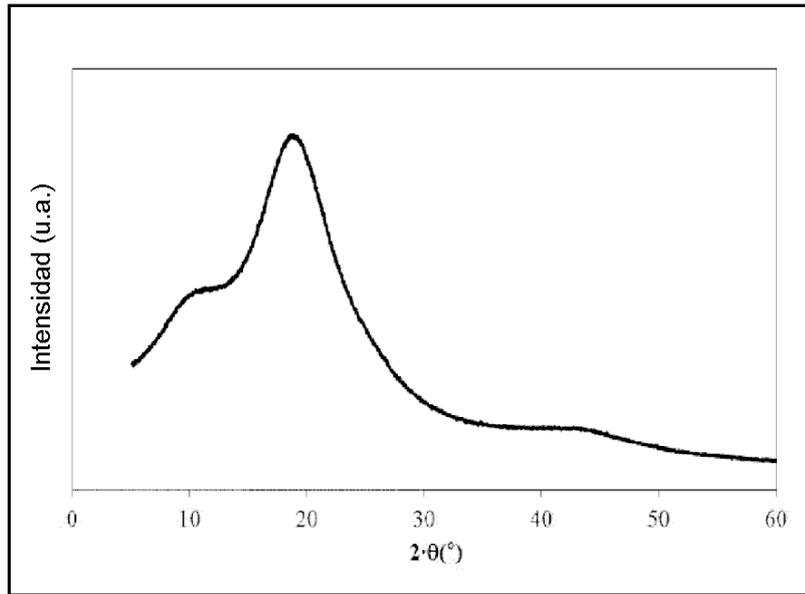


FIGURA 1

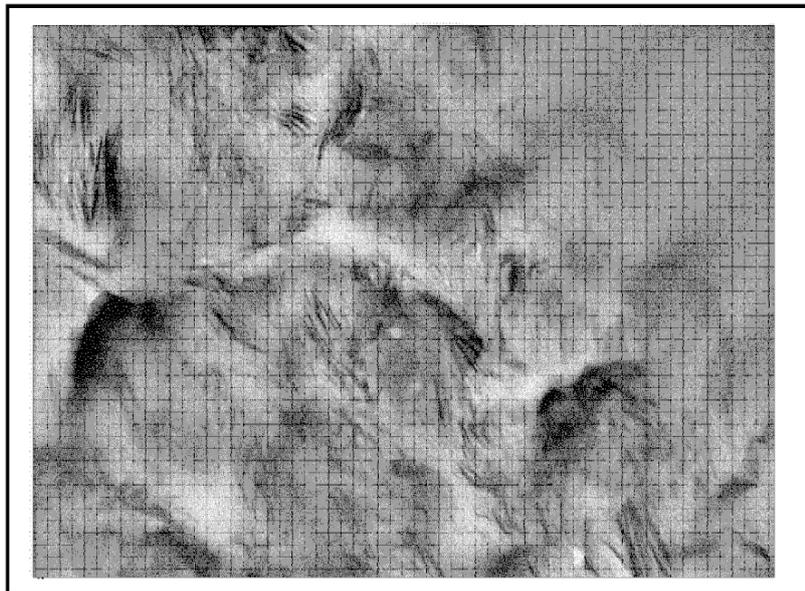


FIGURA 2

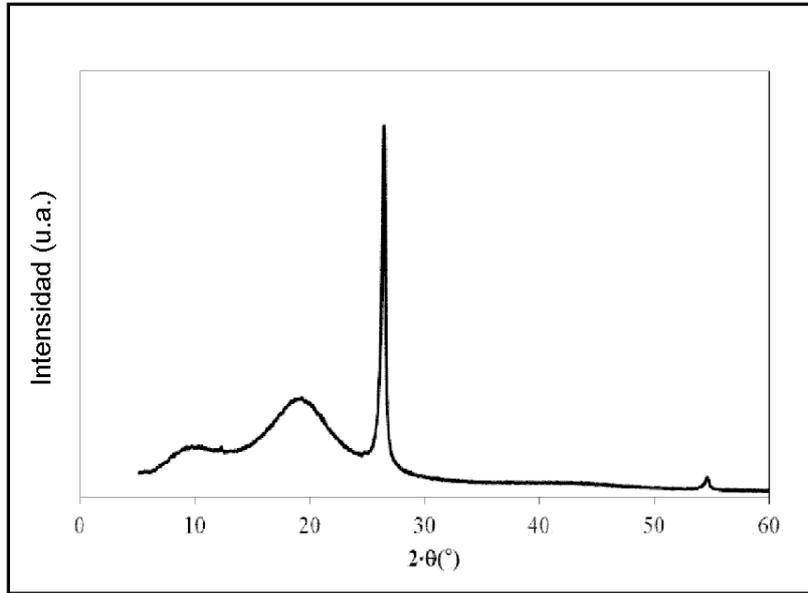


FIGURA 3



FIGURA 4

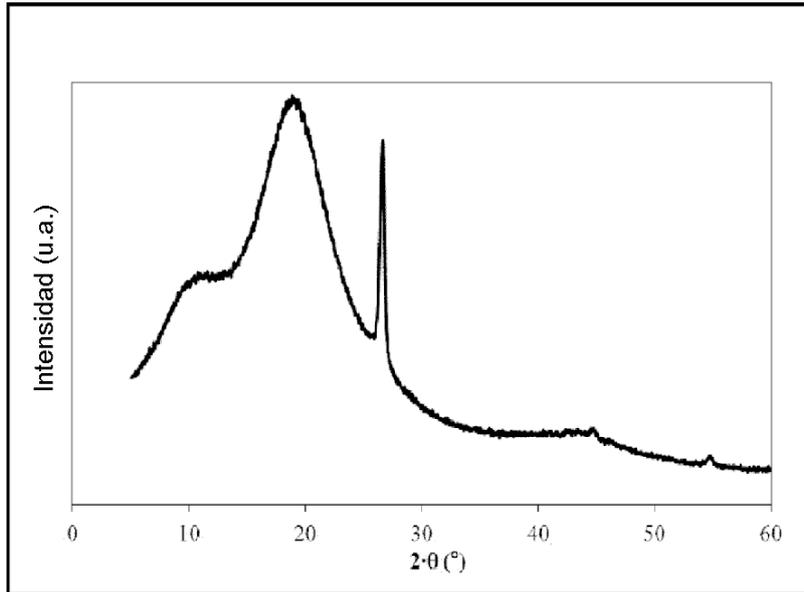


FIGURA 5

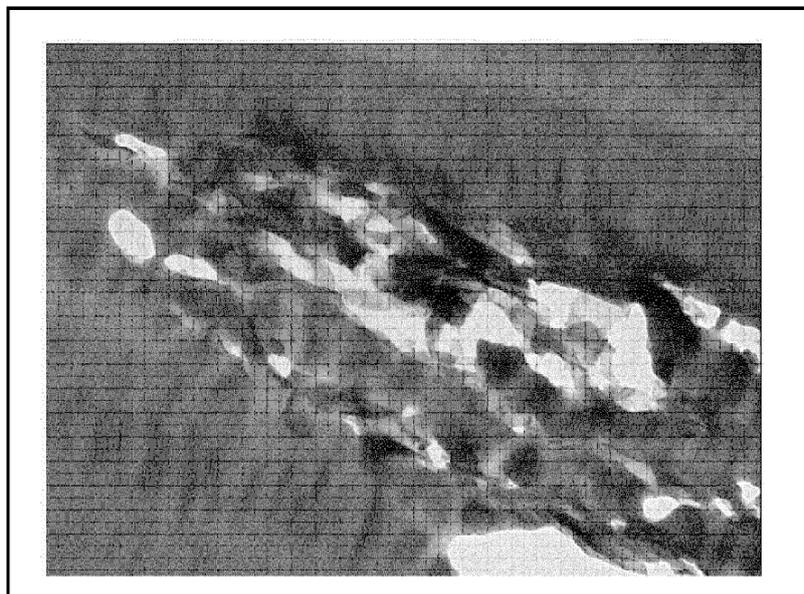


FIGURA 6

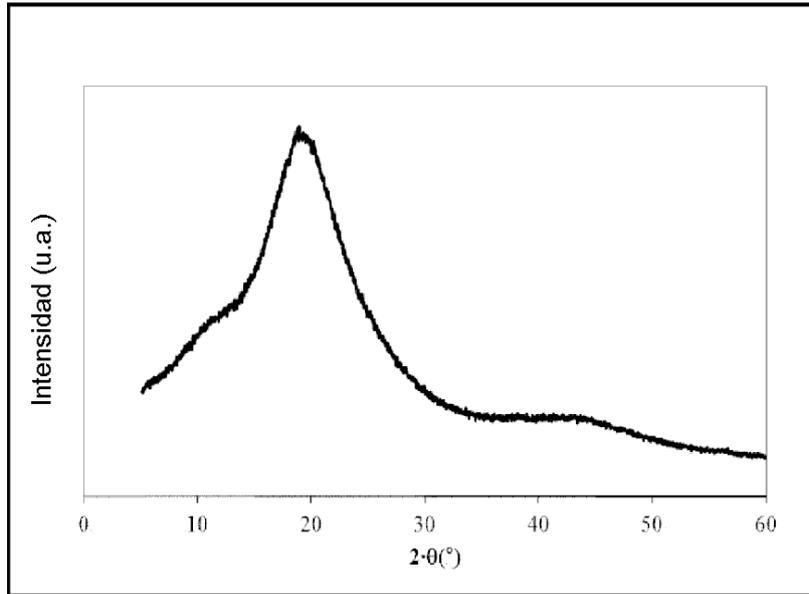


FIGURA 7

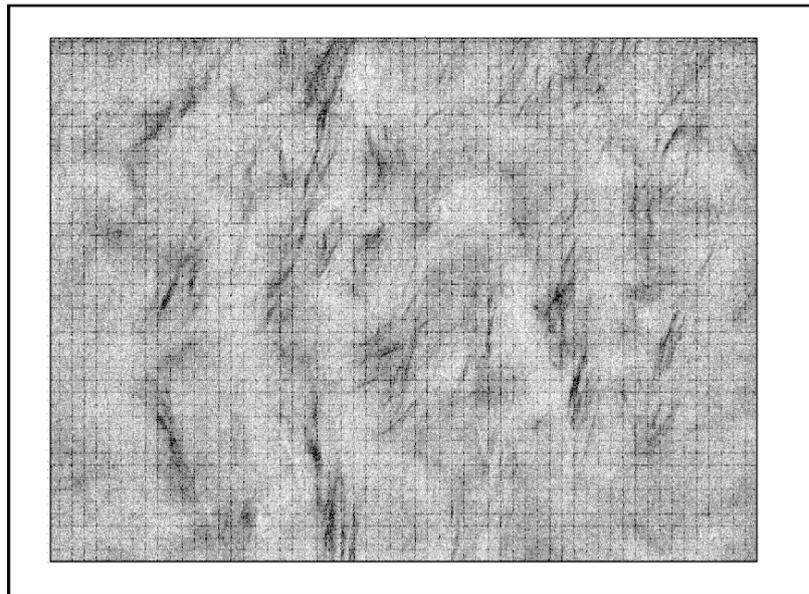


FIGURA 8

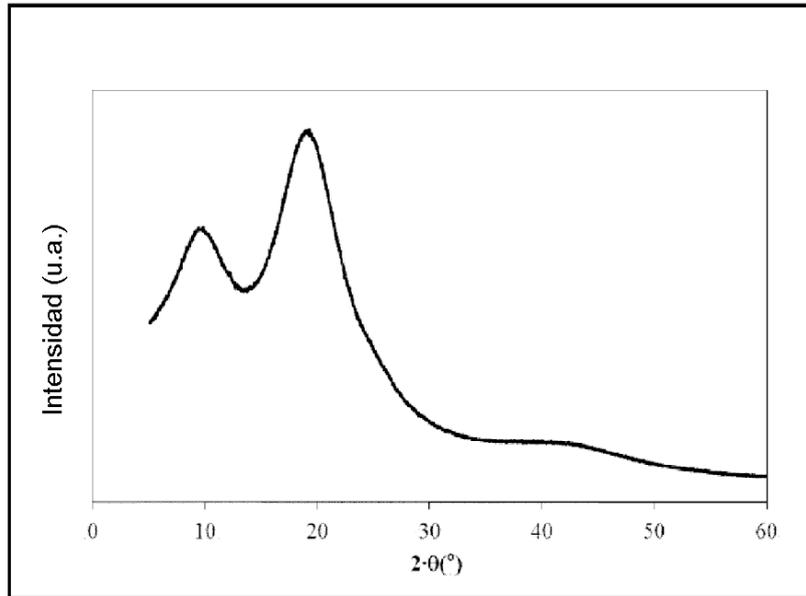


FIGURA 9

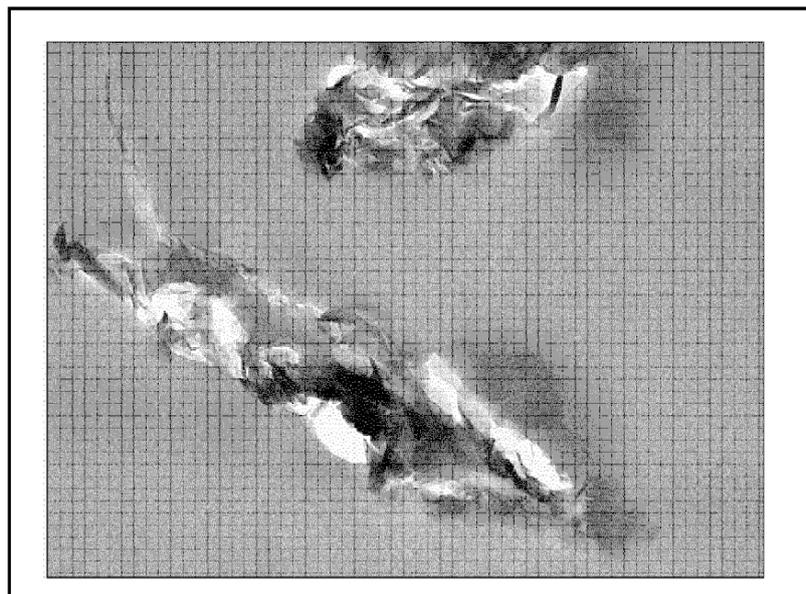


FIGURA 10