

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 858**

51 Int. Cl.:

C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.08.2015 PCT/EP2015/068490**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16023915**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2015 E 15757155 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 3180379**

54 Título: **Polímero que comprende unidades repetitivas que consisten en un anillo de pirrol sustituido y productos obtenidos al combinar dichos polímeros con alótropos de carbono**

30 Prioridad:

14.08.2014 IT MI20141497

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

12.03.2019

73 Titular/es:

**POLITECNICO DI MILANO (100.0%)
Piazza Leonardo da Vinci 32
20133 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**GALIMBERTI, MAURIZIO STEFANO;
BARBERA, VINCENZINA;
TRUSCELLO, ADA;
SEBASTIANO, ROBERTO y
VALERIO, ANTONIO MARCO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 703 858 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

Polímero que comprende unidades repetitivas que consisten en un anillo de pirrol sustituido y productos obtenidos al combinar dichos polímeros con alótropos de carbono

5 La presente invención se refiere a un polímero que comprende unidades repetitivas de un anillo de pirrol sustituido. La invención también se refiere a productos obtenidos al combinar dichos polímeros con alótropos de carbono.

En particular, la invención se refiere a polímeros que comprenden unidades repetitivas que consisten en un pirrol sustituido que contiene grupos polares capaces de interactuar con alótropos de carbono tales como nanotubos de carbono, grafeno o nanografitos con el propósito de mejorar las características químicofísicas de dichos alótropos, principalmente al incrementar su capacidad de dispersabilidad y estabilidad en medios líquidos y matrices poliméricas.

10 Uno de los temas de investigación de mayor interés en el campo de los polímeros en la actualidad trata de la preparación de estructuras macromoleculares innovadoras para recursos renovables. Los objetivos eliminatorios de esta actividad incluyen: usar materias primas que no tengan un impacto sobre la cadena alimentaria; adoptar procedimientos de síntesis que tengan un bajo impacto medioambiental, tanto desde el punto de vista energético como debido a que no impliquen disolventes y no den lugar a sustancias químicas residuales; y producir polímeros que no planteen problemas de eliminación después de su uso. Entre las materias primas procedentes de recursos renovables, el glicerol es de particular interés debido a que no tiene impacto sobre la cadena alimentaria y es atóxico, biodegradable y fácilmente disponible a bajo coste. De hecho, el glicerol es el principal subproducto de la síntesis de biodiésel. En 2011, 65% del glicerol se obtuvo por este medio, y la cantidad total disponible en el mercado ascendía a aproximadamente 1,2 millones de toneladas. El glicerol se considera el principal "componente elemental" para el desarrollo de un programa de C₃ alternativo al derivado de petróleo. Sin embargo, el glicerol no se usa a menudo para la preparación de polímeros, debido a que tiene algunas desventajas: es muy viscoso y muy hidrófilo y contiene tres grupos hidroxilo de reactividad similar que hacen difícil la síntesis de cadenas poliméricas lineales.

25 Los alótropos de carbono, tales como nanotubos de carbono, grafeno y nanografitos, tienen excepcionales propiedades mecánicas y conductividad eléctrica y térmica. En particular, tienen la capacidad de conducir electrones sin disipar energía en forma de calor. También tienen dimensiones nanométricas: una dimensión en el caso del grafeno; y dos en el caso de los nanotubos. Esto les asegura una gran superficie específica y la consiguiente capacidad para establecer una gran superficie en la interfase con la matriz que los contiene, influyendo así considerablemente en sus propiedades. Gracias a sus propiedades, alótropos de carbono tales como nanotubos de carbono, grafeno y nanografitos se usan tanto en matrices poliméricas, plásticas y elastómeras como en revestimientos. En el caso de las matrices poliméricas, se pueden combinar directamente en dichas matrices para formar el producto final por medio de tecnologías de mezclado tradicionales, o pueden estar contenidos en productos predispersados, típicamente en concentraciones superiores a las usadas en el producto final. Alótropos de carbono tales como nanotubos de carbono, grafeno y nanografitos en matrices poliméricas también tienen un notable efecto pirorretardante. De forma similar, en el caso de dispersiones en medios líquidos, alótropos de carbono tales como nanotubos de carbono, grafeno y nanografitos pueden ser parte de la formulación final para el uso en la preparación de revestimientos, por ejemplo, o pueden estar contenidos en una "solución madre" para el uso en la preparación de diversas formulaciones.

35 En el caso de materiales compuestos poliméricos que contienen alótropos de carbono, se están haciendo esfuerzos para obtener una distribución y dispersión óptimas del alótropo, y por encima de todo asegurar una interacción óptima de los alótropos con la matriz que permanece estable en las condiciones de uso del material. En el caso de dispersiones en medios líquidos, el principal objetivo es hacer la dispersión estable. Es importante evitar cualquier separación del alótropo. De hecho, el principal problema encontrado en el caso de materiales compuestos poliméricos que contienen alótropos de carbono es una interacción inadecuada de los alótropos con la matriz polimérica. Esto conduce a una transferencia insuficiente de las propiedades de los alótropos al material compuesto, conduciendo a una dispersión inestable de los alótropos implicados, que tienden a formar agregados, con una caída negativa considerable en las propiedades del material final. El mayor problema encontrado en el caso de las dispersiones de alótropos de carbono en medios líquidos reside en el hecho de que estas dispersiones no son suficientemente estables para ser usadas en la industria debido a que los alótropos de carbono tienden a sedimentar.

50 Para alcanzar el objetivo de una dispersión estable de alótropos de carbono tanto en medios líquidos como en matrices poliméricas, los alótropos se funcionalizan por medio de modificaciones químicas covalentes. Sin embargo, esto conduce a un cambio en la naturaleza química de los alótropos, con una reducción o incluso pérdida de sus propiedades clave. De hecho, los alótropos de carbono presentan todos la misma hibridación del átomo de carbono. De hecho, el carbono tiene hibridación sp² y hay ciclos como una unidad básica en cada alótropo de carbono. Estos ciclos pueden tener 5 o 6 átomos de carbono, cada uno de los cuales está implicado en la formación de tres enlaces sigma y uno π perpendicular al plano en el que residen los enlaces sigma. Los electrones implicados en el orbital molecular π están todos continuamente deslocalizados en el sistema policíclico aromático. Esto puede ocurrir debido a que los ciclos están todos condensados y constituyen un solo sistema. El grafito, el grafeno y los nanotubos de carbono forman el equivalente de un sistema policondensado aromático con un grado diferente de planaridad. Se deben cumplir tres condiciones para que un sistema se defina como aromático. En primer lugar, el sistema debe ser cíclico. A continuación, los átomos implicados en el ciclo deben tener todos hibridación sp² y la suma de los electrones π debe satisfacer la regla de Huckel ($\pi=4n+2$, donde n es un número entero, incluyendo cero). Finalmente, el sistema

debe ser plano. Estos requisitos se cumplen todos en el caso del grafito y el grafeno. En el caso de los nanotubos de carbono, la curvatura influye en la condición de planaridad. No obstante, el sistema se puede definir como aromático; de hecho, representa una excepción. La hibridación sp^2 está detrás de las propiedades de los alótropos de carbono, partiendo de su conductividad eléctrica y térmica. La modificación covalente de estos alótropos conduce a una modificación de la naturaleza sp^2 de los átomos de carbono y a la consiguiente pérdida de estas propiedades en algún grado. Ejemplos de la modificación covalente de un alótropo de carbono, tal como el nanotubo de carbono, se proporcionan en los siguientes artículos publicados en la bibliografía científica: "Chemistry of carbon nanotubes", *Chem. Rev.* (2006), 106(3), 1105-36; "Organic functionalization and characterization of single-walled carbon nanotubes", *Chem. Soc. Rev.*, p. 2214-2230, 2009; "Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes," *Chem. Rev.*, p. 5366-5397, 2010. Un ejemplo particular de una modificación covalente de un alótropo de carbono implica la introducción de grupos oxigenados tales como hidroxilos, carboxilos, epóxidos y anhídridos. La modificación de un nanografito se describe en "Chemically reduced graphite oxide with improved shape anisotropy", *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 24809-24813; y en "Nanocomposites of poly(1,4- cis -isoprene) with graphite oxide intercalation compounds", *Macromol. Chem. Phys.* 214 (17) (2013) 1931-1939. Se puede introducir un gran número de grupos oxigenados, más de 700 meq/100 g de alótropo. La hibridación de los átomos de carbono se modifica claramente.

Para alcanzar el objetivo de una dispersión estable de alótropos de carbono tanto en medios líquidos como en matrices poliméricas, los alótropos también se funcionalizan por medio de modificaciones químicas de tipo no covalente, o, en otras palabras, por medio de interacciones supramoleculares. Existe una descripción de modificaciones supramoleculares realizadas en nanotubos de carbono en "Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes," *Chem. Rev.*, p. 5366-5397, 2010. Una interacción supramolecular eficaz se denomina apilamiento, es decir, disposición de las moléculas aromáticas una sobre la otra. Por lo tanto, la molécula usada para establecer la interacción supramolecular con el alótropo de carbono debe contener uno o más anillos aromáticos, debido a que las moléculas que contienen anillos aromáticos tienden a apilarse espontáneamente una sobre otra. De ahí el concepto de interacción aromática (o interacción π - π), que significa un enlace de tipo no covalente que se establece entre compuestos orgánicos que contienen grupos aromáticos debido al solapamiento intermolecular de los orbitales p en los sistemas conjugados π . Este tipo de interacción hace al enlace mucho más estable, debido a que incrementa el número de electrones π . En el artículo "Mechanical reinforcement of polybenzoxazole by carbon nanotubes through noncovalent functionalization," *Macromolecules*, pp. 4034-4040, 2013, nanotubos de carbono de múltiples paredes se modificaron con un precursor de un poli(benzoxazol), permitiendo que los nanotubos de carbono se dispersaran en disolventes orgánicos tales como dimetilacetamida, a continuación se calentaron para obtener una película compuesta por el aducto de nanotubo/poli(benzoxazol). En el artículo "Supramolecular interactions of high molecular weight poly(2,7-carbazole)s with single-walled carbon nanotubes," *Macromolecules*, p. 3850-3860, 2013, se prepararon dispersiones concentradas estables de poli(2,7-carbazol) y nanotubos de carbono usando tetrahidrofurano y tolueno como disolventes. En el artículo "Composites of functional poly(phenylacetylene)s and single-walled carbon nanotubes: preparation, dispersion, and near-infrared photoresponsive properties," *Macromolecules*, p. 8479-8487, 2013, nanotubos de carbono de una sola pared se dispersaron en los mismos disolventes gracias al uso de poli(fenilacetilenos) con cadenas alquílicas largas como sustituyentes laterales. En los polímeros descritos en los tres ejemplos susodichos hay un anillo aromático en cada unidad repetitiva. Los nanotubos de carbono modificados con estos polímeros solo se pueden dispersar en disolventes orgánicos, que son principalmente aromáticos y la mayoría de ellos tienen un impacto medioambiental crítico. Es difícil imaginar usar estas dispersiones en la industria de los revestimientos, las pinturas y las tintas, sin tener que manejar su impacto medioambiental, y el uso de disolventes a base de agua no es posible.

Se pueden alcanzar modificaciones químicas de tipo no covalente, o, en otras palabras, por medio de interacciones supramoleculares, al evitar la presencia de un anillo aromático y usar en cambio grupos funcionales que contienen electrones π . El documento WO2010/102763 describe composiciones basadas en poliuretano semicristalino en las que están dispersados nanotubos de carbono para mejorar sus características. Claramente, la interacción entre el polímero y el nanotubo de carbono se debe al grupo carbonilo contenido en el polímero, de modo que no se puede considerar una interacción particularmente estable. En ausencia de una interacción estable, el nanotubo de carbono dispersado en la matriz polimérica, o en un medio líquido, tiende a sedimentar y a separarse del medio, conduciendo a algunas zonas más ricas en los nanotubos y otras en las que faltan los nanotubos, y por consiguiente alterando las características del producto. Además, el tipo de polímero - poliuretano - hace al aducto adecuado para ser dispersado en una matriz de poliuretano, pero no particularmente adecuado para otros tipos de matriz polimérica, o para dispersiones en medios líquidos, partiendo del acuoso. Los poliuretanos descritos en la invención tampoco se obtienen de fuentes naturales.

El documento US2006/0045838 describe aductos entre nanotubos de carbono y polímeros solubles seleccionados de poli(tiofeno), poli(pirrol), poli(fluoreno), poli(fenileno), poli(fenilenoetileno), poli(fenilenovinileno), poli(alquilideno)fluoreno), poli(fluoreno)bitiofeno) y combinaciones de los mismos. La naturaleza de los polímeros es claramente lipófila, y esto implica la elección de disolventes orgánicos para disolverlos, lo que plantea problemas cruciales desde el punto de vista de su impacto sobre la salud y el medio ambiente, tales como cloroformo. Estos aductos no permiten que se obtengan dispersiones estables en disolventes polares con un impacto medioambiental, tales como disolvente al agua. En ausencia de dicha estabilidad, la dispersión de los nanotubos se hará heterogénea con el paso del tiempo.

- 5 Por lo tanto, la interacción supramolecular es preferible en tanto que no modifica la naturaleza sp^2 de los átomos de carbono y las propiedades consiguientes de los alótropos de carbono. Sin embargo, el estado de la técnica conocido muestra que la interacción supramolecular más estable solo se puede perseguir con polímeros que contengan un número grande de anillos aromáticos de modo que se hace inevitable el uso de disolventes orgánicos, y la mayoría de ellos tienen un impacto medioambiental crítico.
- 10 Que los alótropos de carbono se pueden dispersar en disolventes al agua también forma parte del conocimiento común. Se usan tensioactivos tales como dodecilsulfato sódico, como los presentados en "SDS surfactants on carbon nanotubes: aggregate morphology" *ACS Nano*, 2009, 3 (3), pp 595-602. En este caso, se puede explotar la interacción entre el sustituyente dodecilo y el alótropo, mientras que la sal garantiza la dispersión en agua. El artículo "Decoration of carbon nanotubes with chitosan" *Carbon*, 43(15), 3178-3180 (2005) demuestra la dispersión de nanotubos de carbono en soluciones ácidas (pH = 5), preparando el aducto de los nanotubos de carbono con quitosano. En este caso, se explota la interacción entre los cationes amonio y los sistemas π de los nanotubos. Claramente, estos modificadores reducen las propiedades de los alótropos, no contribuyendo nada en absoluto a su conductividad eléctrica y térmica.
- 15 También se sabe bien que un polímero con una unidad repetitiva aromática se puede disolver en un ambiente al agua. Por ejemplo, un polímero soluble en agua de pirrol sustituido se obtiene por medio de la polimerización electrooxidativa de 3-(3-alkilpirrol-1-il)propanosulfonatos potásicos, según se presenta en "Lamellar conjugated polymers by electrochemical polymerization of heteroarene-containing surfactants: potassium 3-(3-alkylpirrol-1-il)propanesulfonates" *Chem. Mater.* 1994,6, 850-851.
- 20 Un polipirrol hidrosoluble se describe en "A water-soluble and self-doped conducting polypyrrole graft copolymer", *Macromolecules* 2005, 38, 1044-1047. Un copolímero de poli(estirenosulfonato sódico-co-pirrolilmetilestireno) se usa como un precursor para la polimerización del pirrol contenido como un grupo lateral en el polímero con otras unidades de pirrol no sustituido.
- 25 Estos dos ejemplos necesitan la síntesis de un pirrol sustituido, o de un polímero que contiene un anillo de pirrol. Los rendimientos de estas reacciones no son muy altos, y no se efectúan partiendo de ingredientes obtenidos de fuentes renovables. Alternativamente, el postratamiento de polipirroles se describe en "Synthesis and characterization of water-soluble polypyrrole doped with functional dopants" *Synthetic Metals* 143 289-294 (2004). En este caso, un polipirrol se sulfona, pero no es posible obtener un polímero que contenga anillos aromáticos como los del pirrol y grupos polares directamente mediante polimerización.
- 30 Sería deseable poder preparar dispersiones estables de alótropos de carbono tanto en medios líquidos como en matrices poliméricas, obteniendo aductos de los alótropos de carbono con polímeros y oligómeros que contengan grupos funcionales capaces de interactuar con los anillos aromáticos de los alótropos de carbono, es decir, grupos que contengan electrones π como anillos aromáticos, o carbonilos, o grupos amonio, o incluso solamente grupos lipófilos, sin interferir con la dispersabilidad de los aductos en matrices y disolventes polares. En particular, sería deseable poder usar disolventes con un bajo impacto medioambiental tales como alcoholes, éteres, ésteres e incluso disolventes al agua.
- 35 Sería deseable insertar en la estructura del polímero tanto el grupo funcional que promueve la interacción con el alótropo de carbono como otros grupos funcionales. En otras palabras, sería deseable producir una variedad de polímeros partiendo del "componente elemental" que contiene el grupo funcional capaz de interactuar con el alótropo de carbono.
- 40 También sería deseable poder alcanzar una sinergia entre los grupos funcionales capaces de interactuar con los alótropos de carbono, por ejemplo para permitir que se combinen los anillos aromáticos y otros grupos funcionales que contienen electrones π , tales como carbonilos.
- 45 Asimismo, sería deseable que los modificadores estuvieran en la forma de un polímero, o al menos un oligómero, garantizando de ese modo una repetición a lo largo de una cadena formada por enlaces covalentes del grupo funcional que promueve la interacción con el alótropo de carbono, y facilitando una interacción más estable.
- 50 Por lo tanto, sería deseable tener un componente elemental versátil para la preparación de los modificadores poliméricos de los alótropos de carbono, donde el adjetivo 'versátil' se usa para referirse a la capacidad para generar una interacción estable con el alótropo de carbono por medio de la formación del polímero, y al mismo tiempo una interacción estable con medios polares. En particular, sería deseable que un componente elemental contuviera al menos un anillo aromático y grupos polares al mismo tiempo.
- 55 Sería deseable que los modificadores usados en la preparación de los aductos no reduzcan las propiedades de los alótropos de carbono. En particular, sería muy deseable que los modificadores fueran capaces de contribuir a su conductividad eléctrica.
- También sería deseable que los aductos estables de los polímeros con los alótropos de carbono fueran fáciles de alcanzar. En particular, sería deseable poder usar métodos de polimerización sencillos. También sería deseable poder usar métodos de polimerización diferentes.

Sería deseable que las estructuras poliméricas permitieran obtener dispersiones estables de alótopos de carbono, a fin de mantener sus características a lo largo del tiempo.

Por lo tanto, sería deseable que las dispersiones estables de los alótopos en medios líquidos o en matrices poliméricas fueran fáciles de conseguir.

5 Sería deseable que las estructuras poliméricas capaces de interactuar establemente con alótopos de carbono tales como nanotubos, grafeno y nanografitos se produjeran partiendo de fuentes renovables, que preferiblemente no tienen impacto sobre la cadena alimentaria, a fin de conseguir un bajo impacto medioambiental, no solamente en cuanto a la energía para su preparación y debido a que no se usan disolventes químicos y no se generan productos químicos residuales, sino también en cuanto a la eliminación de los materiales después de su uso.

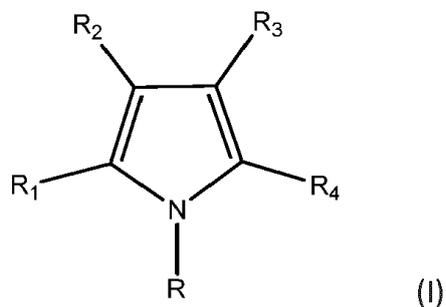
10 Así, un objetivo de la presente invención es alcanzar estructuras poliméricas que sean fáciles de obtener y se produzcan partiendo de fuentes renovables y naturales que no tengan impacto sobre la cadena alimentaria, a fin de obtener materiales con un bajo impacto medioambiental tanto en cuanto a la energía relacionada con su preparación como en cuanto a la contaminación debida a su eliminación.

15 Otro objetivo de la presente invención es conseguir estructuras poliméricas capaces de interactuar con alótopos de carbono de un modo estable y eficaz a fin de obtener estructuras capaces de permitir dispersiones estables de los alótopos de carbono en medios líquidos y en diversos tipos de matriz polimérica tales como cauchos o plásticos.

Otro objetivo de la presente invención es conseguir estructuras poliméricas capaces de interactuar con alótopos de carbono de un modo estable y eficaz, y que no afecten negativamente además a la viabilidad de dispersión de los alótopos de carbono en disolventes polares, e incluso en disolventes al agua.

20 Un objetivo adicional de la presente invención es conseguir estructuras poliméricas capaces de interactuar establemente y eficazmente con alótopos de carbono y que puedan contribuir en algún grado a las propiedades de los alótopos de carbono, tales como su conductividad eléctrica.

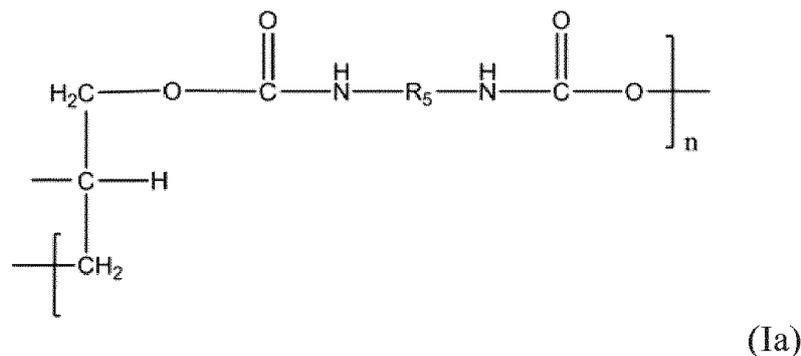
Estos y otros objetivos de la presente invención se consiguen por medio de un polímero que comprende unidades repetitivas de fórmula

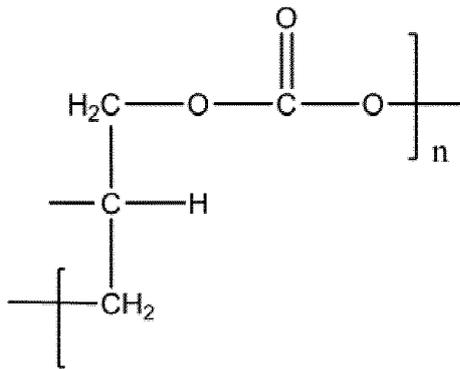


en la que:

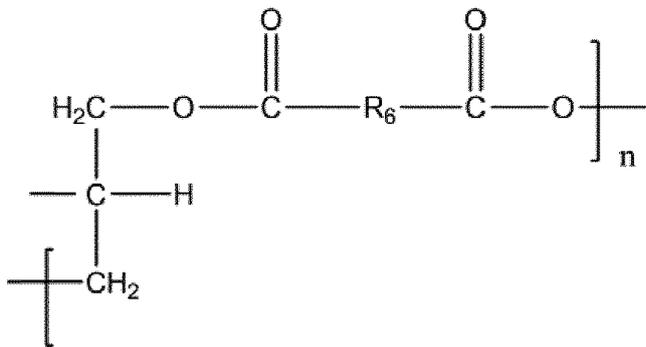
si R_1, R_2, R_3, R_4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alqueno o alquino C_2-C_{22} lineal o ramificado, arilo, alquil(C_1-C_{22})-arilo, alqueno(C_2-C_{22} lineal o ramificado)-arilo, alquino(C_2-C_{22})-arilo, heteroarilo;

30 entonces R se selecciona independientemente del grupo que consiste en:

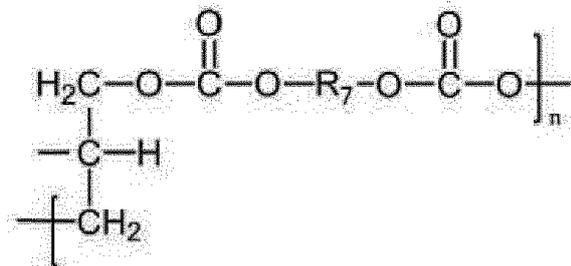




(Ib)

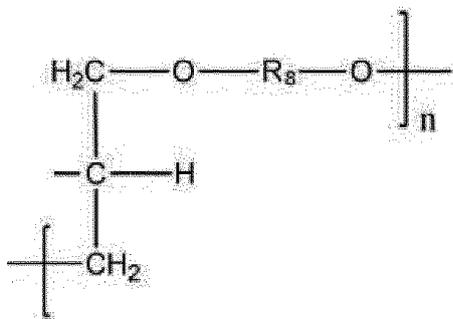


(Ic)



(Id)

- 5 en donde R5, R6, R7 se seleccionan del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C₁-C₂₂ saturada o insaturada, lineal o ramificada, una cadena hidrocarbonada cíclica C₅-C₆ no sustituida o sustituida, un grupo aromático sin heteroátomos no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ lineales o ramificadas, un grupo aromático que contiene de 1 a 3 heteroátomos no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, o R6 es igual a cero;

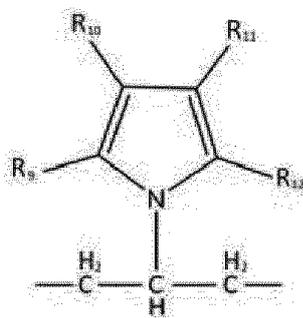


(Id)

10

- en donde R8 se selecciona de: una cadena hidrocarbonada C₁-C₂₂ saturada o insaturada, lineal o ramificada, una cadena hidrocarbonada cíclica C₅-C₆ no sustituida o sustituida, un grupo aromático sin heteroátomos no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, un grupo

aromático que contiene de 1 a 3 heteroátomos no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, o R₈ es un compuesto de fórmula II

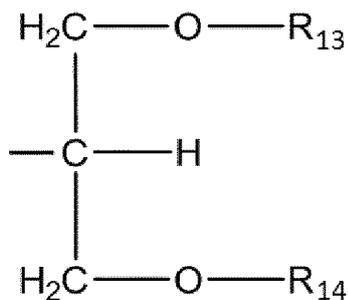


(II)

- 5 en la que R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂ o alqueno o alquino C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquenoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquinoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

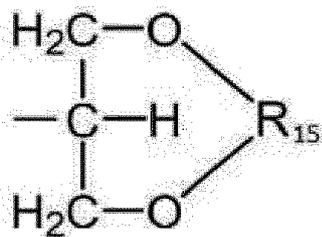
n es un número entero de 1 a 1000;

con la condición de que, en las unidades repetitivas de fórmula (I), si R es



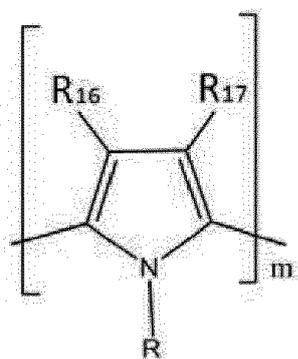
- 10 en donde R₁₃ y R₁₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquenoil o alquinoil C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquenoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquinoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

o si R es



- 15 en donde R₁₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C₁-C₃ saturada o insaturada, lineal o ramificada;

entonces R₁ y R₄ sean

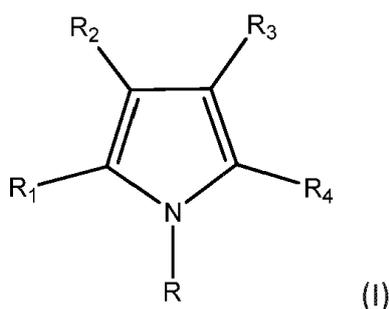


en donde R16, R17 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₃, alqueno o alquinilo C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquenil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquinil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

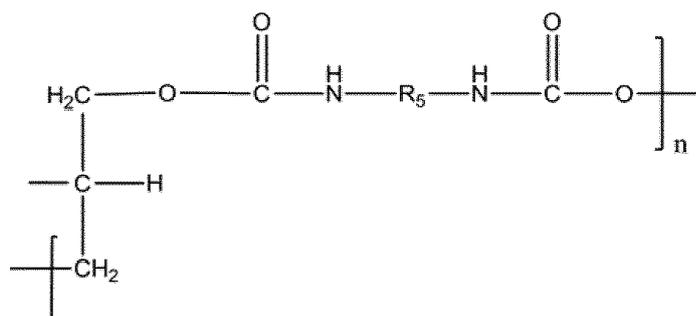
5 m es un número entero de 1 a 1000.

Las fórmulas anteriores definen un polímero capaz de interactuar de modo estable y duradero con alótropos de carbono tales como nanotubos y grafeno, a fin de obtener macromoléculas que se puedan dispersar fácilmente en matrices poliméricas más amplias, en las que las propiedades de los alótropos de carbono se pueden conservar uniformemente a través de la matriz en la que están dispersados.

10 Un polímero según la presente invención comprende unidades repetitivas de fórmula



en la que R es



(Ia)

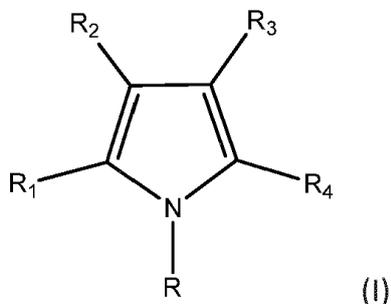
15 en donde R5 se selecciona del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C₁-C₂₂ saturada o insaturada, lineal o ramificada, una cadena hidrocarbonada cíclica C₅-C₆ no sustituida o sustituida, un grupo aromático sin heteroátomos, no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ lineales o ramificadas, un grupo aromático que contiene de 1 a 3 heteroátomos, no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas,

20 y R₁, R₂, R₃, R₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alqueno o alquinilo C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alquenil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquinil(C₂-C₂₂)-arilo, heteroarilo;

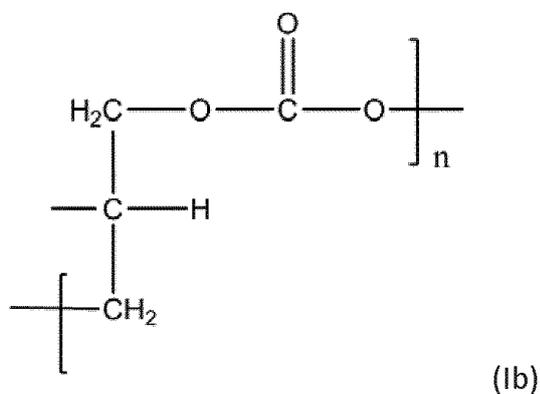
n es un número entero de 1 a 1000.

El polímero así obtenido es un poliuretano que contiene unidades repetitivas que comprenden un pirrol sustituido o no sustituido, capaz de interactuar establemente con los alótropos de carbono a fin de formar macromoléculas capaces de producir dispersiones estables de dichos alótropos tanto en un ambiente acuoso como en otras matrices poliméricas.

5 Otro polímero según la presente invención comprende unidades repetitivas de fórmula



en la que R es

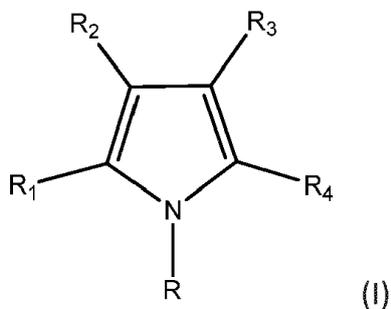


10 y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C_1 - C_{22} , alqueno o alquino C_2 - C_{22} lineal o ramificado, arilo, alquil(C_1 - C_{22})-arilo, alqueno(C_2 - C_{22} lineal o ramificado)-arilo, alquino(C_2 - C_{22})-arilo, heteroarilo;

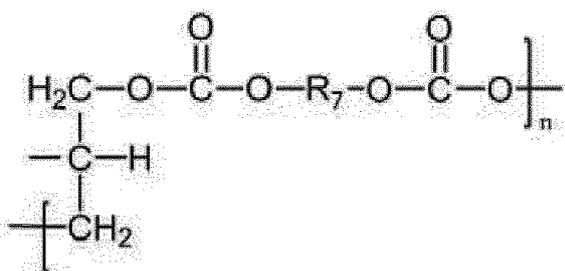
n es un número entero de 1 a 1000.

15 El polímero así obtenido es policarbonato, en el que la secuencia polimérica se caracteriza por una relación molar de 1:1 entre el anillo de pirrol y el grupo carbonato, y contiene unidades repetitivas que comprenden un anillo de pirrol sustituido o no sustituido capaz de interactuar establemente con alótropos de carbono a fin de formar macromoléculas capaces de producir dispersiones estables del alótropo tanto en un ambiente acuoso como en otras matrices poliméricas.

Un polímero adicional según la presente invención comprende unidades repetitivas de fórmula



20 en la que R es



(Id)

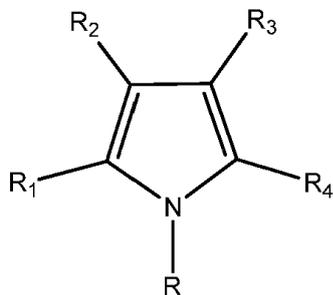
5 en donde R7 se selecciona del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C₁-C₂₂ saturada o insaturada, lineal o ramificada, una cadena hidrocarbonada cíclica C₅-C₆ no sustituida o sustituida, un grupo aromático sin heteroátomos, no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ lineales o ramificadas, un grupo aromático que contiene de 1 a 3 heteroátomos, no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ saturadas o insaturadas lineales o ramificadas,

y R₁, R₂, R₃, R₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alqueno o alquino C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alqueno(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquino(C₂-C₂₂)-arilo, heteroarilo;

10 n es un número entero de 1 a 1000.

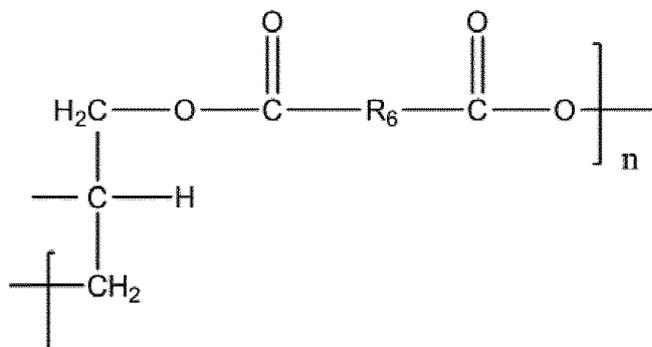
El polímero así obtenido es policarbonato, en donde la secuencia polimérica se caracteriza por una relación molar de 1:2 entre el anillo de pirrol y el grupo carbonato, y contiene unidades repetitivas que comprenden un anillo de pirrol sustituido o no sustituido capaz de interactuar establemente con alótropos de carbono a fin de formar macromoléculas capaces de generar dispersiones estables del alótropo tanto en un ambiente acuoso como en otras matrices poliméricas.

Otro polímero según la presente invención comprende unidades repetitivas de fórmula



(I)

en la que R es



(Ic)

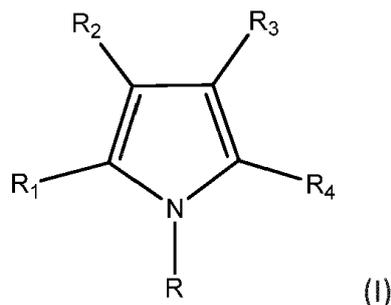
20 en donde R6 se selecciona del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C₁-C₂₂ saturada o insaturada, lineal o ramificada, una cadena hidrocarbonada cíclica C₅-C₆ no sustituida o sustituida, un grupo aromático sin heteroátomos, no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ lineales o ramificadas, un grupo aromático que contiene de 1 a 3 heteroátomos, no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ saturadas o insaturadas lineales o ramificadas; o R6 es igual a cero,

y R₁, R₂, R₃, R₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alqueno o alquino C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alqueno(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquino(C₂-C₂₂)-arilo, heteroarilo;

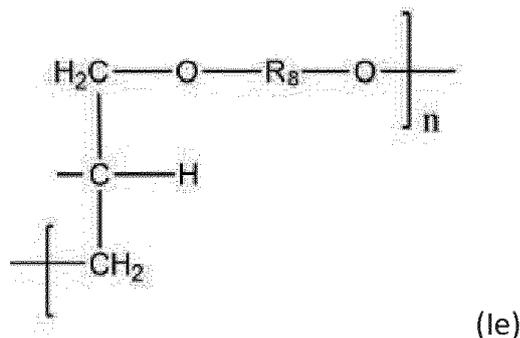
n es un número entero de 1 a 1000.

- 5 El polímero así obtenido es un poliéster que contiene unidades repetitivas que comprenden un anillo de pirrol sustituido o no sustituido capaz de interactuar establemente con alótropos de carbono a fin de formar macromoléculas capaces de producir dispersiones estables del alótropo tanto en un ambiente acuoso como en otras matrices poliméricas.

Otro polímero según la presente invención comprende unidades repetitivas de fórmula

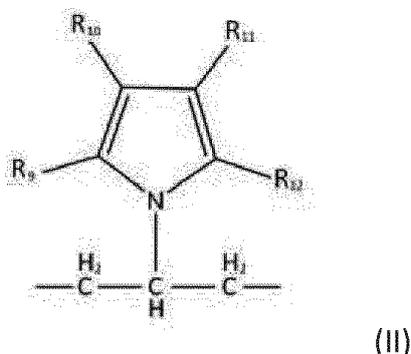


- 10 en la que R es



en donde R₈ se selecciona de: una cadena hidrocarbonada C₁-C₂₂ saturada o insaturada, lineal o ramificada, una cadena hidrocarbonada cíclica C₅-C₆ no sustituida o sustituida, un grupo aromático sin heteroátomos no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ saturadas o insaturadas lineales o ramificadas, un grupo aromático que contiene de 1 a 3 heteroátomos, no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ saturadas o insaturadas lineales o ramificadas, o compuestos de fórmula (II)

- 15



en la que R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, o alqueno o alquino C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alqueno(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquino(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

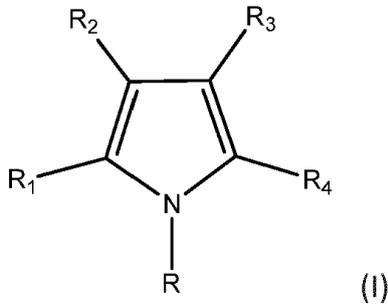
- 20

y R₁, R₂, R₃, R₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alqueno o alquino C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alqueno(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquino(C₂-C₂₂)-arilo, heteroarilo;

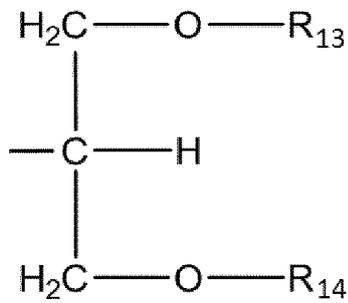
n es un número entero de 1 a 1000.

El polímero que se obtiene es un poliéster que contiene unidades repetitivas que comprenden un anillo de pirrol sustituido o no sustituido capaz de interactuar establemente con alótropos de carbono a fin de formar macromoléculas capaces de producir dispersiones estables de dichos alótropos tanto en un ambiente acuoso como en otras matrices poliméricas.

5 Otro polímero según la presente invención comprende unidades repetitivas de fórmula

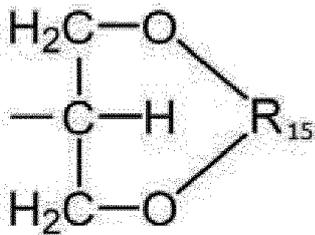


en la que R es



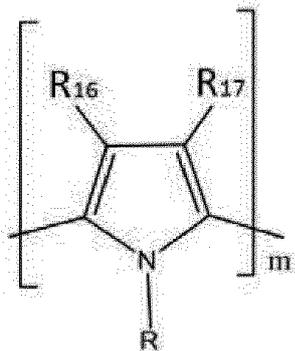
10 en donde R13 y R14 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquenilo o alquinilo C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquenil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

o



15 en donde R15 se selecciona independientemente del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C₁-C₃ saturada o insaturada, lineal o ramificada, un grupo carbonilo;

y R1 y R4 son



en donde R16, R17 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₃, alqueno o alquino C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquenoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquinoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

m es un número entero de 1 a 1000.

- 5 El polímero así obtenido es un polipirrol que contiene unidades repetitivas que comprenden un anillo de pirrol sustituido o no sustituido capaz de interactuar establemente con alótropos de carbono a fin de formar macromoléculas capaces de producir dispersiones estables de los alótropos tanto en un ambiente acuoso como en otras matrices poliméricas.

10 Por lo tanto, es posible obtener una gran gama de polímeros capaces de interactuar más o menos establemente con alótropos de carbono. Existe así una gran gama de macromoléculas que contienen alótropos de carbono disponibles por medio de las cuales es posible obtener dispersiones acuosas duraderas y dispersiones en otros polímeros.

Un objetivo adicional de la presente invención es conseguir aductos de polímero con alótropos de carbono que son estables, obtenidos de materias primas naturales y de fuentes renovables, y que por consiguiente permiten que se exploten las características de los alótropos en matrices tanto sólidas como líquidas.

- 15 Estos y otros objetivos de la presente invención se consiguen por medio de un aducto de un polímero según la presente invención como el descrito previamente y un alótropo de carbono o derivados del mismo.

El aducto es así un compuesto macromolecular que contiene alótropos de carbono por medio del cual se pueden obtener dispersiones acuosas estables y duraderas y dispersiones en otros polímeros.

Según la presente invención, el término 'alótropo de carbono' se usa para referirse a alótropos en los que el carbono tiene hibridación sp².

- 20 El alótropo de carbono, o su derivado, del que está compuesto el aducto según la presente invención se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: negro de carbono, fullereno, nanotubos de carbono de una sola pared o de múltiples paredes, grafeno, o grafito con un número de capas de grafeno en el intervalo de 2 a 10000. En la presente descripción, el término "alótropo de carbono" también se usa para referirse a derivados del alótropo y/o el alótropo funcionalizado de varios modos.

- 25 El alótropo de carbono o sus derivados de los que está compuesto el aducto según la presente invención contiene preferiblemente grupos funcionales seleccionados de los listados posteriormente:

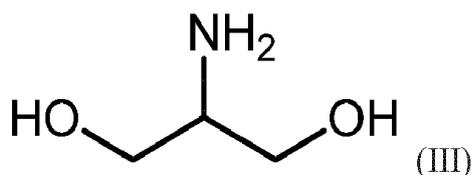
- grupos funcionales oxigenados, y preferiblemente hidroxilos, epoxi;
- grupos funcionales que contienen carbonilos, y preferiblemente aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos;
- grupos funcionales que contienen átomos de nitrógeno, y preferiblemente aminas, amidas, nitrilos, iminas;
- 30 - grupos funcionales que contienen átomos de azufre, y preferiblemente sulfuros, disulfuros, mercaptanos, sulfonas, grupos sulfinicos y sulfónicos.

El alótropo de carbono o su derivado del que está compuesto el aducto según la presente invención es preferiblemente óxido de grafito.

- 35 El alótropo de carbono o su derivado del que está compuesto el aducto según la presente invención es preferiblemente óxido de grafeno.

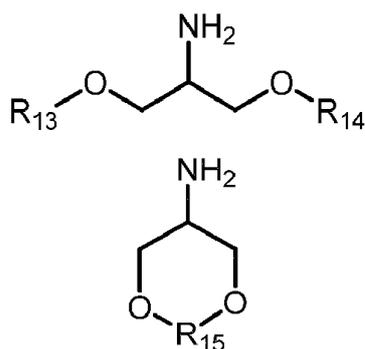
El método para preparar polímeros según la presente invención se describe posteriormente, empezando con la síntesis de los monómeros de partida.

Según la presente invención, los polímeros descritos se obtuvieron al sintetizar el monómero de partida, partiendo de 2-amino-1,3-propanodiol, que se conoce como serinol (fórmula III)



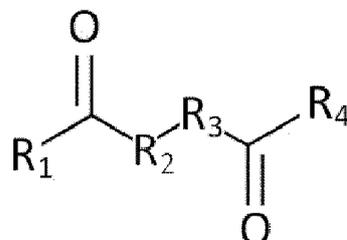
40

o de un serinol sustituido de fórmula general



- 5 El serinol está disponible comercialmente, pero también se puede preparar a partir de glicerol o de dihidroxiacetona, o se puede obtener directamente a partir de fuentes renovables, tales como glicerol, dihidroxiacetona, o de oxima de dihidroxiacetona, según se explica en "Serinol: small molecule - big impact" *AMB Express* 2011, 1:12. La quimioselectividad de los grupos funcionales amínicos e hidroxílicos permite la preparación de las moléculas multifuncionales necesarias para sintetizar los polímeros según la presente invención.

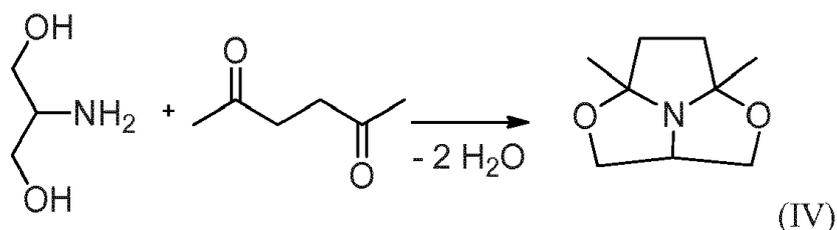
A fin de obtener el monómero de partida de interés, el serinol se hace reaccionar con una dicetona de fórmula general



- 10 A modo de ejemplo, la preparación de un derivado de serinol usado como un monómero para preparar polímeros según la presente invención por medio de polimerizaciones en etapas o polimerizaciones en cadena, es decir 2-(2,5-dimetil-1*H*-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol, se describe posteriormente (fórmula V).

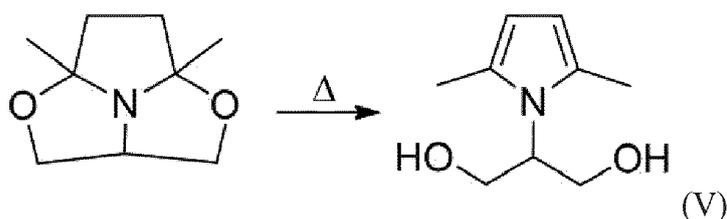
El 2-(2,5-dimetil-1*H*-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol se prepara por medio de un procedimiento en dos etapas según se describe posteriormente.

- 15 Cantidades equimolares de 2-amino-1,3-propanodiol y 2,5-hexanodiona se hacen reaccionar, obteniendo el compuesto tricíclico 4a,6a-dimetil-hexahidro-1,4-dioxo-6*b*-azaciclopenta[*cd*]pentaleno (fórmula IV)



- 20 El compuesto de fórmula (IV) se sintetiza por medio de la reacción de Knorr-Paal (L. Knorr, *Chem. Ber.*, vol. 18, página. 299 (1885); C. Paal, *Chem. Ber.*, vol. 18, página 367 (1885); H. Smith Broadbent, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 13, páginas 337-348 (1976).). Sin embargo, la reacción también se puede efectuar en ausencia de disolventes y sin añadir catalizadores, obteniendo un rendimiento cuantitativamente alto (aproximadamente 99%) a temperatura ambiente con un tiempo de reacción de aproximadamente 6 horas.

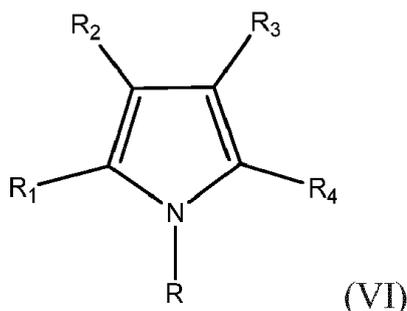
El compuesto de fórmula (IV) se calienta así hasta una temperatura en el intervalo de 170° a 190°C durante un tiempo en el intervalo de 40 a 60 min, obteniendo el compuesto de fórmula (V)



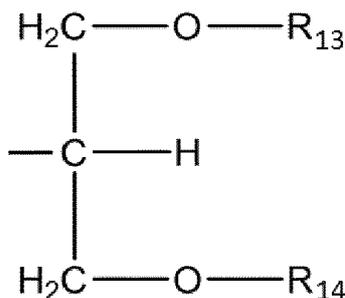
En particular, el compuesto de fórmula (V), 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol, en lo sucesivo llamado en la presente memoria serinolpirrol (SP), se obtiene al isomerizar el compuesto de fórmula (IV) al calentar, a continuación se aísla al destilar bajo presión reducida, obteniendo un rendimiento total de la síntesis de aproximadamente 85%.

5 El serinolpirrol (SP) sintetizado según se describe anteriormente se usa a continuación para preparar los polímeros según la presente invención.

Otros serinolpirroles diversamente sustituidos bien en el anillo de pirrol o bien en los grupos hidroxilo según la fórmula general (IV)

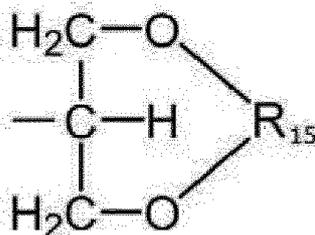


10 en la que R₁, R₂, R₃, R₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alqueno o alquino C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alquenoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquinoil(C₂-C₂₂)-arilo, heteroarilo, y R es



15 en donde R₁₃ y R₁₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alqueno o alquino C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquenoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquinoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

o



en donde R₁₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C₁-C₃ saturada o insaturada, lineal o ramificada, un grupo carbonilo;

20 se pueden obtener por medio de una reacción como la descrita anteriormente partiendo de los grupos reactivos en las posiciones de interés.

Los polímeros según la presente invención se obtienen por medio de dos tipos diferentes de síntesis de polímeros, es decir, polimerizaciones en etapas sobre los grupos hidroxilo de SP, y polimerizaciones en cadena en el anillo de pirrol.

Polimerizaciones en etapas

25 Las poliadiciones o las policondensaciones se pueden obtener por medio de la polimerización en etapas sobre grupos hidroxilo de SP.

La polimerización tiene lugar entre moléculas que poseen al menos dos grupos funcionales reactivos. En general, se mezclan entre sí al menos dos moléculas de diferente tipo, A y B - es decir dos moléculas que contienen grupos funcionales de diferente tipo, en donde cada una de estas moléculas contiene al menos 2 grupos funcionales. La molécula A contiene grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos funcionales de la molécula B. Se pueden usar una o más moléculas de tipo A y una o más moléculas de tipo B. Por ejemplo, la molécula A puede contener al menos dos grupos isocianato y la molécula B puede contener al menos dos grupos hidroxilo. Su reacción formará así enlaces uretano y, puesto que cada molécula contiene al menos 2 grupos funcionales, esto conducirá a la formación de poli(uretano). Para dar otro ejemplo, la molécula A puede contener al menos 2 ácidos carboxílicos y la molécula B puede contener al menos dos grupos hidroxilo, de modo que su reacción formará enlaces éster y, puesto que cada molécula contiene al menos 2 grupos funcionales, esto conducirá a la formación de un poli(éster).

Este tipo de polimerización se puede efectuar tanto en presencia como en ausencia de un disolvente, tanto en presencia como en ausencia de un catalizador, dependiendo de los tipos de grupo funcional que caractericen las moléculas A y B.

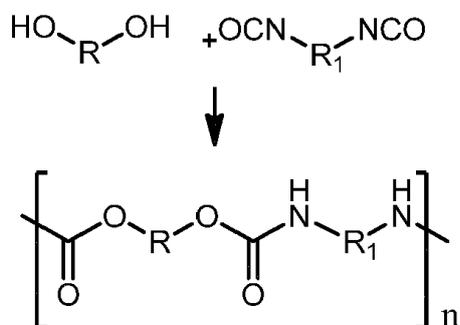
Según la presente invención, los polímeros obtenidos por medio de polimerizaciones en etapas son preferiblemente poliuretanos, poliésteres, policarbonato, poliésteres.

Poliuretanos:

Los poliuretanos son polímeros en los que se genera un nuevo grupo funcional, carbamato o uretano, que sirve como el eje de la unidad repetitiva del polímero. Los extremos del polímero serán alcohol (-OH) o isocianato (-N=C=O) o mixtos. Se obtiene uno u otro extremo dependiendo de las condiciones de reacción: en cualquier caso, la polimerización se efectúa en cantidades equimolares y, en este caso, se obtendrá un polímero de uretano con un extremo mixto; si se añade un exceso de diol en una segunda fase, el polímero tendrá extremos alcohol, mientras que el doble extremo isocianato se obtendrá con un exceso de diisocianato. El carbamato se genera al añadir una función alcohólica a un isocianato. La reacción se puede observar como la adición de un nucleófilo oxigenado a un derivado carbonílico. No se forman productos secundarios durante la síntesis de poliuretanos; son polimerizaciones por adición.

Según el estado de la técnica conocido, los poliuretanos se sintetizan generalmente en presencia de disolventes, tales como dimetilformamida, usando catalizadores, aminas alifáticas terciarias tales como trietanolamina o diazabicyclo[2.2.2]octano, en condiciones en las que la temperatura varía de 25 a 110°C, y bajo presión del aire ambiental.

Un diagrama general de la polimerización de uretano se muestra posteriormente:

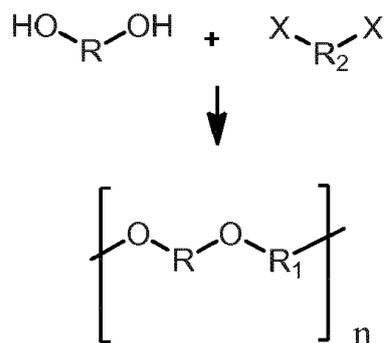


Poliésteres:

Para la síntesis de poliésteres, en primer lugar el hidroxilo se convierte en un grupo funcional capaz de reaccionar con el grupo funcional del otro tipo, que es un haluro alquílico. El grupo hidroxilo se convierte así en un alcóxido que, bajo ataque nucleófilo, sustituye el halógeno de dihaluro alquílico. La reacción es una reacción de Williamson clásica [Boyd, Robert W.; Morrison, Robert (1992). *Organic Chemistry*. Englewood Cliffs, N.J: Prentice Hall. pp.241-242]. El oxígeno del alcóxido ataca al carbono primario del dihaluro, induciendo la liberación del haluro, que se salifica con el ion conjugado del alcóxido. La reacción avanza bien si se efectúa con dihaluros primarios.

La síntesis se puede efectuar en presencia de: disolventes alcohólicos tales como isopropanol y terc-butanol; éteres tales como metil-terc-butil-éter; y amidas tales como dimetilformamida. La presencia de bases fuertes tales como hidróxido potásico o hidróxido sódico es esencial. Las temperaturas están en el intervalo de 25°C a 130°C.

Un diagrama general de la polimerización de éter se muestra posteriormente:



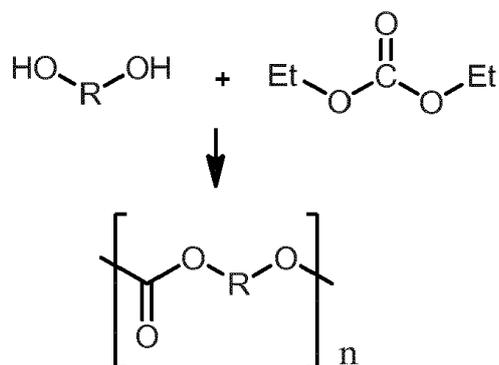
Policarbonatos:

5 Los policarbonatos son polímeros formados mediante la reacción de un diol con una molécula capaz de generar un carbonato. La reacción se efectúa generalmente entre un diol y un carbonato dialquílico. La reacción es una transesterificación: el oxígeno del diol ataca al carbonilo del carbonato, dando lugar a la formación de un compuesto de adición de carbonilo intermedio.

La sustitución nucleófila de acilo avanza por medio de la expulsión del alcoholato. Si la reacción se efectúa entre un diol y el carbonato de dietilo, el ataque del OH diólico conducirá a la formación de etanol como un subproducto de la reacción.

10 El policarbonato se puede sintetizar en ausencia de disolventes, o en presencia de disolventes orgánicos tales como tetrahidrofurano y carbonato de dietilo. Bases tales como trietilamina, piridina y dimetilaminopiridina se pueden usar como catalizadores, Las temperaturas de polimerización varían entre temperatura ambiente y 150°C.

Un diagrama general de la polimerización de carbonato se muestra posteriormente:



15 Poliésteres:

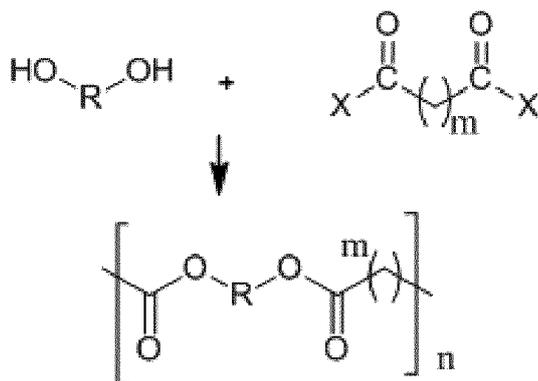
El poliéster es un polímero en el que el grupo éster (-COOR) está contenido en la unidad repetitiva. La reacción de polimerización implica un diol que reacciona con un diácido carboxílico, o un diéster, o un dihaluro de acilo. En el primer caso, la reacción se efectúa en condiciones ácidas catalíticas (esterificación de Fisher [Emil Fischer, Arthur Speier (1895). "Darstellung der Ester". *Chemische Berichte* **28**: 3252-3258]), o al usar una alta temperatura que permita que se retire el agua debida a la condensación. De hecho, la reacción de esterificación es una reacción de equilibrio. Retirar un producto, tal como agua, desplaza el equilibrio hacia los productos.

20 La reacción entre el diol y el diéster avanza por medio de un mecanismo de transesterificación en el que el alcohol del diol ataca al carbonilo del diéster, dando lugar a la formación de un éster más estable y produciendo alcoholes como un subproducto. Por otra parte, si la reacción implica el uso del diol y el dihaluro de acilo, el oxígeno del diol ataca al carbonilo del acilo y conduce a la formación de ácidos halohídricos que necesitan ser neutralizados por aminas.

25 Las reacciones se pueden efectuar en presencia de disolventes orgánicos tales como diclorometano, cloroformo o tetrahidrofurano. Las temperaturas de reacción varían dependiendo de la reactividad del dihaluro de acilo o el diéster con el que se hace reaccionar el diol; en general, está en el intervalo de 0°C a 150°C.

30 Las reacciones de los poliésteres se pueden efectuar en ausencia de disolventes, a temperaturas superiores que el punto de fusión del poli(éster) que se forma, y retirando el agua de condensación, facilitando de ese modo el desplazamiento del equilibrio hacia el producto de poli(éster).

Un diagrama general de la polimerización de poliésteres se muestra posteriormente:



X = halógenos

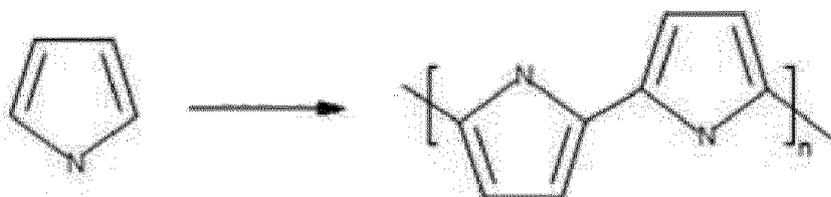
Polimerización en cadena

5 El pirrol se puede polimerizar por medio de un procedimiento de poliadición que se produce en un mecanismo en cadena.

El poli(pirrol) se obtiene mediante oxidación del pirrol. Sustancias que promueven la reacción de polimerización incluyen: cloruro de Fe^{III} (en metanol), persulfato potásico en presencia de tetrametilenetilendiamina en un disolvente al agua. También se pueden usar sustancias activas, tales como ácidos próticos inorgánicos y ácidos de Lewis.

10 Las posiciones 2 y 5 en el anillo de pirrol, es decir en alfa en relación con el nitrógeno, son las más reactivas y por consiguiente las posiciones en las que tiene lugar la reacción de polimerización. Por lo tanto, las reacciones de polimerización de pirroles pueden demandar un catalizador (p. ej., cloruro de hierro) o una sustancia usada en cantidades estequiométricas (persulfato potásico). Las reacciones se pueden efectuar en agua o en alcoholes tales como metanol, a presión ambiente, en un equipo de laboratorio normal.

Un diagrama general de la polimerización de pirroles mediante poliadición se muestra posteriormente.



15 El aducto entre el nanotubo de carbono y el polímero que contiene el anillo de pirrol se puede preparar por medio de procedimientos de laboratorio normales. Por ejemplo, el polímero se puede disolver en un disolvente apropiado, preferiblemente con un bajo impacto medioambiental, y preferiblemente elegido de entre los alcoholes, los éteres, las cetonas, los ésteres, las amidas y agua. La nanocarga basada en carbono se puede dispersar en el mismo disolvente, obteniendo una dispersión fina, es decir, se agrega una dimensión pequeña de la nanocarga basada en carbono (preferiblemente, pero no necesariamente, cerca o por debajo de 100 nm), también con la contribución de energía procedente de sistemas tales como generadores de ultrasonidos.

20 La dispersión de la nanocarga basada en carbono y la solución de polímero que contiene el anillo de pirrol se ponen en contacto y se mezclan, también con la contribución de energía procedente de sistemas tales como generadores de ultrasonidos.

25 A continuación, la dispersión final se puede usar con diversos propósitos, como en la preparación de dispersiones para el uso en revestimientos, o en mezclas con matrices poliméricas, preferiblemente al separar el aducto de la dispersión.

30 Varios ejemplos de la preparación del polímero, y del aducto de polímero y alótropo de carbono según la presente invención se describen posteriormente.

El polímero según la presente invención se elucidará mejor por medio de los ejemplos dados posteriormente, que ilustran las fases operativas en el procedimiento para preparar el polímero, y su uso con alótropos de carbono.

Las características y las ventajas serán más fácilmente evidentes a partir de la descripción de realizaciones preferidas, pero no exclusivas, de la presente invención, dadas como ejemplos en los dibujos adjuntos,

35 en los que:

- la figura 1 es el espectro de ^1H -NMR 400 MHz en DMSO-d6 del polímero según el ejemplo 3;
- la figura 2 es el espectro de ^{13}C -NMR en DMSO-d6 del polímero según el ejemplo 3;
- la figura 3 es el espectro de ^1H -NMR 400 MHz en DMSO-d6 del polímero según el ejemplo 4;
- la figura 4 es el espectro de ^{13}C -NMR en DMSO-d6 del polímero según el ejemplo 4.

5 Ejemplos

Ejemplos 1-9: Síntesis del polímero

Ejemplo 1

Síntesis de poliuretano a alta T

10 Se mezclan 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol (0,500 g, 2,96 mmol) y diisocianato de hexametileno (0,498 g, 2,96 mmol) en un matraz de dos bocas de 50 ml equipado con un agitador magnético y mantenido en una atmósfera de nitrógeno. El sistema se lleva hasta una temperatura de 90°C y se agita durante 150 min. Después de que haya transcurrido este tiempo, la mezcla se enfría hasta 25°C y se solubiliza inmediatamente en diclorometano (3 ml). El polímero se purifica al lavar con éter dietílico (3 x 25 ml), se filtra a través de un embudo de Büchner y los vestigios de disolvente se retiran bajo una presión baja con la ayuda de una bomba de vacío. Se aíslan 750 mg de polímero.

15 Ejemplo 2

Síntesis de poliuretano a baja T

20 Se mezclan 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol (0,500 g, 2,96 mmol) y diisocianato de hexametileno (0,498 g, 2,96 mmol) en un matraz de dos bocas de 50 ml equipado con un agitador magnético y mantenido en una atmósfera de nitrógeno. El sistema se mantiene a 45°C durante 150 min. Después de que haya transcurrido este tiempo, el polímero obtenido se solubiliza en diclorometano (3 ml). A continuación, el polímero se purifica al lavar con éter dietílico (3 x 25 ml), se filtra a través de un embudo de Büchner y los vestigios de disolvente se retiran bajo una presión baja con la ayuda de una bomba de vacío. Se aíslan 420 mg de polímero.

Ejemplo 3

Síntesis de poliuretanos con extremos OH

25 El Ejemplo 3 se efectúa del mismo modo que el Ejemplo 1, excepto que la reacción entre 0,500 g de 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol y 0,498 g de diisocianato de hexametileno se efectúa durante 120 min. Después de que haya transcurrido este tiempo, se añaden otros 0,500 g de 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol. A continuación, el sistema se agita durante otros 60 minutos. Se aíslan 600 mg de polímero.

30 El polímero así obtenido se analizó mediante obtención de imágenes por resonancia magnética nuclear (NMR). Los espectros unidimensionales ^1H - y ^{13}C -NMR a 400 y 100,6 MHz, respectivamente, se registraron usando un Bruker AV 400 equipado con una sonda multinuclear de 5 mm (detección inversa) (Bruker, Rheinstetten, Alemania). Los disolventes usados estaban deuterados: cloroformo, óxidos de dimetilazufre, dimetilsulfóxido. La temperatura de los experimentos era 27°C.

La Figura 1 y la Figura 2 muestran respectivamente los espectros de NMR del poliuretano, ^1H y ^{13}C .

35 Ejemplo 4

Síntesis de poliuretanos con extremos -NCO

El Ejemplo 4 se efectúa del mismo modo que el Ejemplo 3, con la diferencia de que, después de los primeros 120 min de reacción, se añaden 0,500 g de diisocianato de hexametileno en lugar de 0,550 g de diol. Después de añadir la segunda parte alícuota de isocianato, el sistema se agita durante otros 60 minutos. Se aíslan 670 mg de polímero.

40 El polímero así obtenido se analizó mediante obtención de imágenes (NMR). Los espectros unidimensionales ^1H - y ^{13}C -NMR, a 400 y 100,6 MHz, respectivamente, se registraron usando un Bruker AV 400 equipado con una sonda multinuclear de 5 mm (detección inversa) (Bruker, Rheinstetten, Alemania). Los disolventes usados estaban deuterados: cloroformo, dimetilsulfóxido. La temperatura de los experimentos era 27°C.

La Figura 3 y la Figura 4 muestran los espectros de NMR de los poliuretanos ^1H y ^{13}C , respectivamente.

45

Ejemplo 5

Síntesis de poliéster (Método A)

Se añaden 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol (0,500 g, 2,95 mmol) e hidróxido potásico anhidro (0,500 g, 5,90 mmol) uno después del otro a un matraz de una sola boca de 25 ml a temperatura ambiente. Después de 30 min, se añade 1,6-dibromohexano (0,545 ml) y la mezcla se somete a ultrasonidos en primer lugar durante 30 min, a continuación se calienta hasta 130°C durante 60 min. Después de que haya transcurrido este tiempo, la mezcla se enfría en primer lugar hasta temperatura ambiente, a continuación se añade agua (10 ml) y a continuación se extrae con acetato de etilo tres veces. Las fases orgánicas se reúnen y se anhidrifican sobre sulfato sódico, a continuación se secan bajo una presión baja. El residuo se resolubiliza en diclorometano (2 ml) y se añade en un exceso de hexano. Se aíslan 510 mg de polímero.

Ejemplo 6

Síntesis de poliéster (Método B)

Se solubiliza 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol (0,500 g, 2,95 mmol) en isopropanol (10 ml) en un matraz de 25 ml y se añade hidróxido potásico anhidro (0,500 g, 5,90 mmol) a temperatura ambiente. Después de 30 min, se añade 1,6-dibromohexano (0,545 ml) y la mezcla se somete a ultrasonidos en primer lugar durante 30 min, a continuación se calienta hasta 90°C durante 60 min. Después de que haya transcurrido este tiempo, el disolvente se retira bajo una presión baja con la ayuda de un evaporador giratorio. El residuo se resolubiliza en diclorometano (10 ml), se lava con una solución saturada de cloruro magnésico (15 ml), se anhidrifica sobre sulfato sódico y se seca. Se aíslan 500 mg de polímero.

Ejemplo 7

Síntesis de poliéster (Método C)

Se añaden 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol (0,500 g, 2,95 mmol) e hidróxido potásico anhidro (0,500 g, 5,90 mmol) uno después de otro a un matraz de una boca de 25 ml a temperatura ambiente. Después de 30 min, se añade 1,6-dibromohexano (0,545 ml) y la mezcla se irradia con microondas durante 30 min a 130°C. Después de que haya transcurrido este tiempo, se añade agua (10 ml) y la mezcla se extrae tres veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas se reunieron, se anhidrificaron sobre sulfato sódico y se secaron bajo una presión baja. El residuo se resolubiliza en diclorometano (2 ml) y se añade en un exceso de hexano. Se aíslan 600 mg de polímero.

Ejemplo 8

Síntesis de poliéster

Una solución de 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol (0,500 g, 2,95 mmol) en clorometano (10 ml) se puso en un matraz de una boca de 25 ml y los siguientes se añaden uno después de otro: en primer lugar cloruro de adipóilo (0,540 g, 2,95 mmol), a continuación trietilamina (0,820 ml) a 0°C, en una atmósfera inerte. Después de 20 min, la mezcla se calienta hasta temperatura ambiente y se agita durante 5 horas. Después de que haya transcurrido este tiempo, se añade lentamente agua destilada (5 ml) y la mezcla se seca bajo una presión baja. El residuo se resolubiliza en diclorometano (10 ml), se lava repetidamente con una solución saturada de NaCl (3 x 15 ml), se anhidrifica sobre sulfato sódico y se concentra bajo una presión baja. Se aíslan 570 mg de polímero.

Ejemplo 9

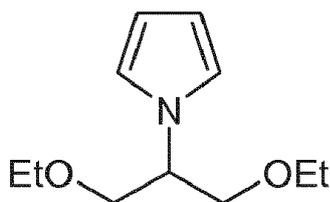
Síntesis de policarbonato

Los siguientes se ponen uno después de otro en un matraz de 100 ml equipado con un condensador de Claisen y un termómetro y se mantienen en una atmósfera de nitrógeno: 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol (0,500 g, 2,95 mmol), carbonato de dietilo (0,349 g, 2,95 mmol) y 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]-dec-5-eno (2 mg, 0,5% en moles). La mezcla se agita durante 60 min a 80°C. Después de que haya transcurrido este tiempo, el sistema se conecta a una bomba de vacío y se deja a 90°C durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente, a continuación se añade agua (10 ml). El agua se extrae por medio de tres lavados sucesivos con 10 ml de acetato de etilo. Las fases orgánicas se reúnen, se anhidrifican sobre sulfato sódico y se secan bajo una presión baja.

Ejemplo 10

Síntesis de monómeros para polipirrol

El monómero usado es propanodiéter de 2-(1H-pirrol-1-il)-1,3-dietilo.



Este monómero es un aceite amarillo.

5 Se mezclan 1,4534 g de 2-(1H-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol (0,0103 mol) y 2,7128 g de KOH finamente dividido (0,0484 mol) en un matraz de una boca equipado con un agitador magnético, a continuación se añaden a la mezcla de reacción 4 ml de yoduro de etilo (7,8 g, 0,0500 mol) y 2 ml de THF. La mezcla de reacción se agita durante un fin de semana a temperatura ambiente. Después de que haya transcurrido este tiempo, el producto de reacción en bruto es un precipitado blanco y una solución amarilla. En la TLC, usando AcOEt/hexano 7:3 como el eluyente, el producto de partida se convierte completamente en el producto final. La solución que contiene el producto bisustituido se separa del sólido al filtrar y secar. El derivado obtenido se aísla como un aceite amarillo con un rendimiento de 85%.

10 Síntesis de polipirrol

15 Se mezclan 0,6 ml de H₂O, 0,0600 g de propanodietil de 2-(1H-pirrol-1-il)-1,3-dietilo (0,000304 mol), 0,0090 g de AgNO₃ (0,000053 mol) y 0,1154 g de K₂S₂O₈ (0,000679 mol) en el orden anterior en un matraz de una boca equipado con un agitador magnético a temperatura ambiente. La solución bifásica resultante se agita durante la noche, después de lo cual revela un sobrenadante amarillo y un precipitado viscoso negro. Después de que haya transcurrido el tiempo indicado, las dos fases de la mezcla de reacción se separan mediante decantación. El precipitado alquitranado oscuro se seca con una bomba mecánica durante 3 horas a temperatura ambiente. En la TLC, usando una mezcla de eluyentes AcOEt/MeOH, 95:5, el precipitado revela la desaparición del compuesto de partida R_f=0,55 (no detectable con espectroscopía UV-vis) y la presencia de una mancha con R_f=0 (UV-vis, λ=254 nm y 366 nm).

Ejemplos 11-13: Preparación del aducto de polímero y alótropo de carbono 1

20 Ejemplo 11

25 Aducto que consiste en poliuretano y nanotubo de carbono (CNT). Se usan nanotubos de carbono de una sola pared o de múltiples paredes. Los nanotubos de carbono de múltiples paredes usados (MWCNT) son la serie NC7000 de NANOCYL™ Inc. Se usan según se reciben del proveedor. Los nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT) tienen un diámetro medio de 3 a 20 nm, tienen entre 20 nm y 10 micras de longitud y el número de paredes varía entre 2 y 20.

30 Los nanotubos de carbono se tratan con ultrasonidos en acetona (1 mg/ml) en un baño de ultrasonidos (2 l, potencia 260 W) durante 15 min. Antes de que se produzca separación, una solución del poliuretano obtenido en el Ejemplo 1 en acetona se añade a la suspensión inestable. La suspensión resultante se somete a ultrasonidos adicionalmente durante otros 15 min y se obtiene una suspensión estable. La estabilidad de la suspensión se probó al comprobar la ausencia de separación después de la centrifugación (5000 rpm, 5 minutos), usando una ALC - Centrifugette 4206, y después de almacenar la suspensión a temperatura ambiente sin agitación adicional durante 7 meses. Las suspensiones se almacenaron en viales de laboratorio de vidrio con una capacidad de 5 ml a una concentración de 1 mg/ml; 3 mg de CNT/PU se pusieron en un vial y se añadieron 3 ml de disolvente.

Ejemplo 12

35 Aducto que consiste en poliéter y nanotubos de carbono (CNT). Se usan nanotubos de carbono de una sola pared o de múltiples paredes. Los nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT) usados son la serie NC7000 de NANOCYL™ Inc. Se usan según se reciben del proveedor. Los nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT) tienen un diámetro medio de 3 a 20 nm, tienen entre 20 nm y 10 micras de longitud y el número de paredes varía entre 2 y 20.

40 Los nanotubos de carbono se tratan con ultrasonidos en acetato de etilo (1 mg/ml) en un baño de ultrasonidos durante 15 min. Antes de que se produzca separación, una solución del poliuretano obtenido en el Ejemplo 5 en acetato de etilo se añade a la suspensión inestable. La suspensión resultante se somete a ultrasonidos adicionalmente durante otros 15 min y se obtiene una suspensión estable. La estabilidad de la suspensión se probó al comprobar la ausencia de separación después de la centrifugación (5000 rpm, 5 minutos), usando una ALC - Centrifugette 4206, y después de almacenar la suspensión a temperatura ambiente sin agitación adicional durante 3 meses. Las suspensiones se almacenaron en viales de laboratorio de vidrio con una capacidad de 5 ml a una concentración de 1 mg/ml; 3 mg de CNT/PU se pusieron en un vial y se añadieron 3 ml de disolvente.

Ejemplo 13

Aducto que consiste en poliéter y nanoG.

El grafito usado es Synthetic Graphite 8427, adquirido de Asbury Graphite Mills Inc., con un contenido de carbono mínimo de 99,8% en peso y una superficie específica de 330 m²/g. Se caracteriza por aproximadamente 35 capas solapadas de agregado cristalino, según se presenta en "Chemically Reduced Graphite Oxide with Improved Shape Anisotropy" *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 24809-24813. Tiene dimensiones nanométricas y se conoce como nanografito (nanoG).

nanoG se somete a ultrasonidos en acetato de etilo (1 mg/ml) en un baño de ultrasonidos durante 30 min. Una solución del poliéter obtenido en el Ejemplo 5 en acetato de etilo se añade a la suspensión inestable así preparada antes de que se produzca separación. La suspensión resultante se somete a ultrasonidos adicionalmente durante 30 min y se obtiene una suspensión estable. La estabilidad de la suspensión se probó al comprobar la ausencia de separación después de la centrifugación (5000 rpm, 5 minutos), usando una ALC - Centrifugette 4206, y después de almacenar la suspensión a temperatura ambiente sin agitación adicional durante 2 meses. Las suspensiones se almacenaron en viales de laboratorio de vidrio con una capacidad de 5 ml a una concentración de 1 mg/ml; 3 mg de NanoG/poliéter se pusieron en cada vial y se añadieron 3 ml de disolvente.

Ejemplos 14-15: Determinación de la estabilidad sobre el compuesto según la invención y ejemplo para comparación

Ejemplo 14

La suspensión del Ejemplo 10 se seca, obteniendo el compuesto de CNT/poliuretano (Compuesto 14.A).

El compuesto de CNT/poliuretano en polvo (100 mg) se pone en un matraz de fondo redondo de 50 ml equipado con un agitador magnético. A continuación, se añade acetato de etilo (25 ml). La mezcla resultante se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después de que haya transcurrido este tiempo, la mezcla se centrifuga a 5000 rpm durante 30 min. El disolvente sobrenadante se retira. El polvo residual se seca bajo una presión baja, obteniendo el Compuesto 14.B. El Compuesto A y el Compuesto B se someten a análisis termogravimétrico, efectuado con un Mettler TGA SDTA/851 según el método estándar de ISO 9924-1. Las muestras se calientan bajo un flujo de N₂ (a un caudal de 60 ml/min) de 30°C a 300°C a una velocidad de 10°C por minuto, a continuación se mantienen a 300°C durante 10 min, a continuación se calientan de 300°C a 550°C a una velocidad de 20°C por minuto y se mantienen a 550°C durante 15 min. A continuación, se calientan de 550°C a 650°C a una velocidad de 30°C por minuto y se mantienen a 650°C durante 20 min. A continuación, se mantienen a <650°C durante 20 min adicionales en un flujo de aire (caudal 60 ml/min): se encuentra una reducción de 1% en el peso del compuesto atribuible al poliuretano.

Ejemplo 15

Ejemplo para comparación

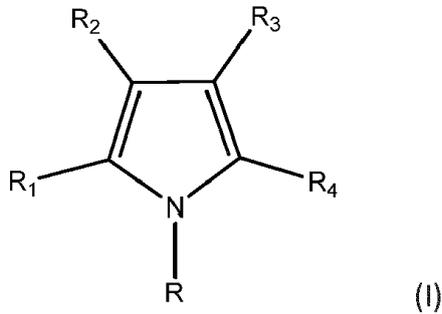
Se mezclan 2,2-dimetilpropanodiol (0,403 g, 3,87 mmol) y diisocianato de hexametileno (0,650 g, 3,87 mmol) en un matraz de dos bocas de 50 ml equipado con un agitador magnético y mantenido en una atmósfera de nitrógeno. El sistema se lleva hasta una temperatura de 50°C y se agita durante 150 min. Después de que haya transcurrido este tiempo, se añaden otros 0,403 g de 2,2-dimetilpropanodiol. A continuación, el sistema se agita durante 60 min adicionales. Se aíslan 500 mg de polímero.

El aducto de CNT/poliuretano se genera con el poliuretano así obtenido: los nanotubos de carbono se someten a ultrasonidos en acetona (1 mg/ml) por medio de un baño de ultrasonidos durante 15 min. Antes de que se produzca separación, una solución del poliuretano obtenido en acetona se añade a la suspensión inestable. La suspensión resultante se somete a ultrasonidos adicionalmente durante 15 min. Se obtiene una suspensión inestable de la que el disolvente se retira bajo una presión baja, obteniendo un polvo que constituye el Compuesto 15A.

Este Compuesto 15A (100 mg) se pone en un matraz de fondo redondo (50 ml) equipado con un agitador magnético. A continuación, se añade acetato de etilo (25 ml). La mezcla resultante se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después de que haya transcurrido este tiempo, la mezcla se centrifuga a 5000 rpm durante 30 min. El disolvente sobrenadante se retira. El polvo residual se seca bajo presión baja, obteniendo el Compuesto 15B. El Compuesto A y el Compuesto B se someten a análisis termogravimétrico, efectuado con un Mettler TGA SDTA/851 según el método estándar de ISO 9924-1. Las muestras se calientan bajo un flujo de N₂ (a un caudal de 60 ml/min) de 30°C a 300°C a una velocidad de 10°C por minuto, a continuación se mantienen a 300°C durante 10 min, a continuación se calientan de 300°C a 550°C a una velocidad de 20°C por minuto y se mantienen a 550°C durante 15 min. A continuación, se calientan de 550°C a 650°C a una velocidad de 30°C por minuto y se mantienen a 650°C durante 20 min. A continuación, se mantienen a <650°C durante 20 min más en un flujo de aire (caudal 60 ml/min): se encuentra una reducción de 23% en el peso del compuesto atribuible al poliuretano.

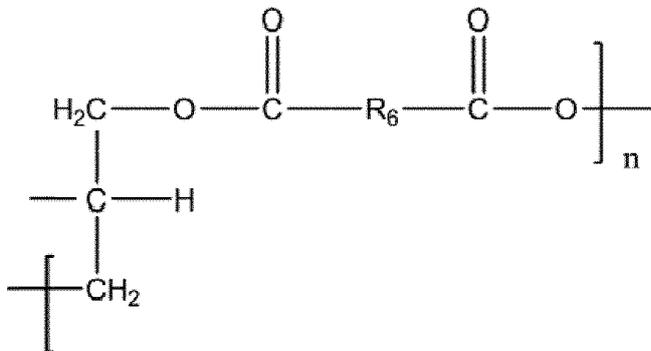
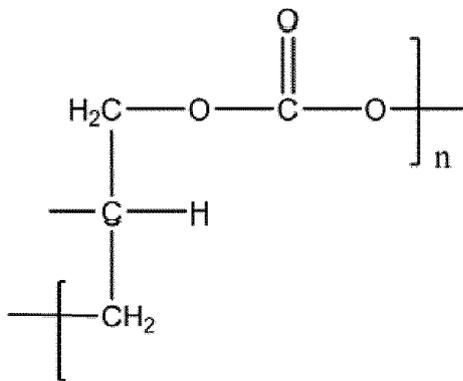
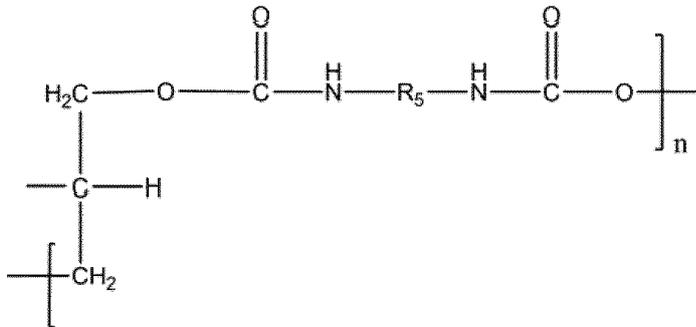
REIVINDICACIONES

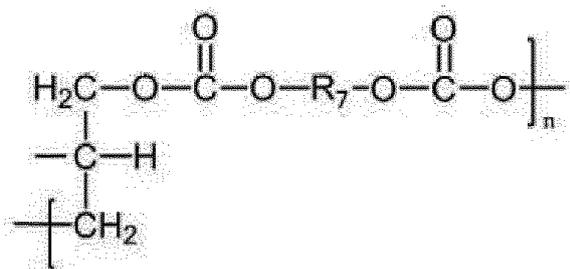
1. Polímero que comprende unidades repetitivas de fórmula (I),



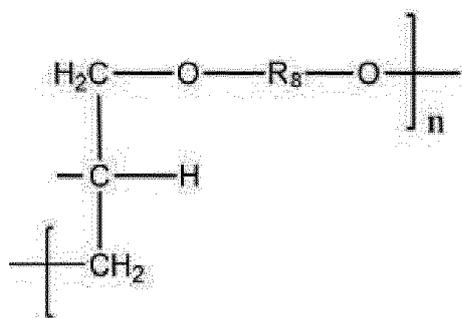
en la que

5 si R1, R2, R3, R4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C1-C22, alquenoilo o alquiniilo, alquilo lineal o ramificado C2-C22, arilo, alquil C1-C22-arilo, alquenoil-arilo, alquiniil C2-C22 lineal o C2-C22 ramificado-arilo, heteroarilo; entonces R se selecciona independientemente del grupo que consiste en:

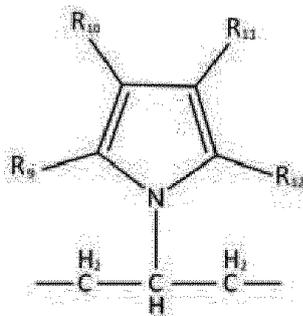




- 5 en donde R5, R6, R7 se seleccionan del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C1-C22 saturada o insaturada lineal o ramificada, una cadena hidrocarbonada cíclica C5-C6 no sustituida o sustituida, un grupo aromático sin heteroátomos no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C1-C22 lineales o ramificadas, un grupo aromático que contiene de 1 a 3 heteroátomos no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C1-C22 saturadas o insaturadas lineales o ramificadas, o R6 es igual a cero;



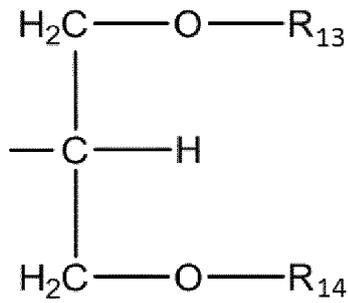
- 10 en donde R8 se selecciona de: una cadena hidrocarbonada C1-C22 lineal o ramificada saturada o insaturada, una cadena hidrocarbonada cíclica C5-C6 no sustituida o sustituida, un grupo aromático sin heteroátomos o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C1-C22 lineales o ramificadas saturadas o insaturadas, un grupo aromático que contiene heteroátomos en un número de 1 a 3 no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C1-C22 lineales o ramificadas saturadas o insaturadas, o compuestos de fórmula



- 15 en la que R9, R10, R11, R12 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C1-C22 o alqueno o alquino C2-C22 lineal o ramificado, arilo, alquil(C2-C22 lineal o ramificado)-arilo, alquenoil(C2-C22 lineal o ramificado)-arilo, alquinoil(C2-C22 lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo

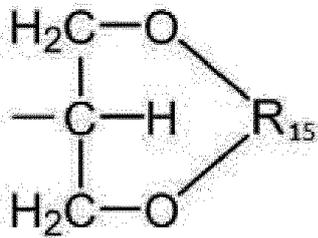
n es un número entero de 1 a 1000;

si R es



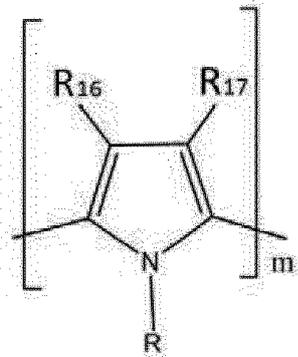
en donde R13 y R14 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alquenoil o alquinoil C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquenoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquinoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

5 o



en donde R15 se selecciona independientemente del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C₁-C₃ saturada o insaturada, lineal o ramificada, un grupo carbonilo;

entonces R1 y R4 son

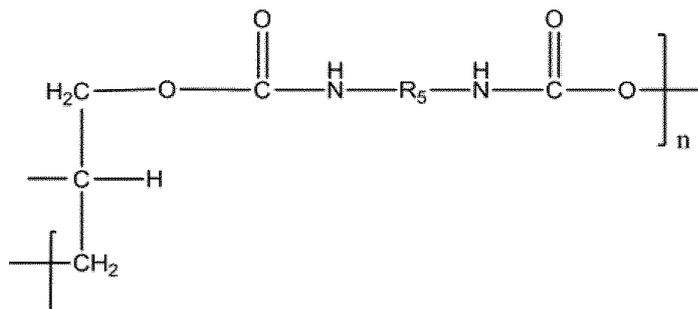


10

en donde R16, R17 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₃, alquenoil o alquinoil C₂-C₂₂ lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquenoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, alquinoil(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

m es un número entero de 1 a 1000.

15 2. Polímero según la reivindicación 1, en el que R es

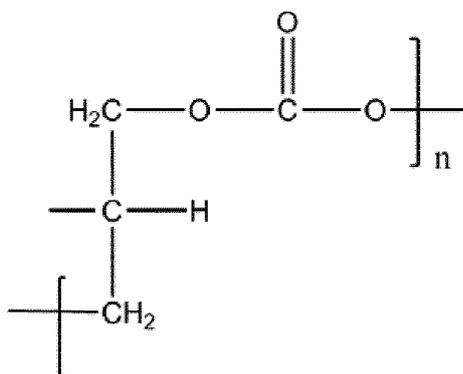


5 en donde R5 se selecciona del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C1-C22 saturada o insaturada lineal o ramificada, una cadena hidrocarbonada cíclica C5-C6 no sustituida o sustituida, un grupo aromático sin heteroátomos no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ lineales o ramificadas, un grupo aromático que contiene de 1 a 3 heteroátomos no sustituidos o sustituidos con una o más cadenas hidrocarbonadas C1-C22 lineales o ramificadas saturadas o insaturadas,

y R1, R2, R3, R4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C1-C22, alqueno o alquino, alquilo C2-C22 lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alqueno-arilo, alquino(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

n es un número entero de 1 a 1000.

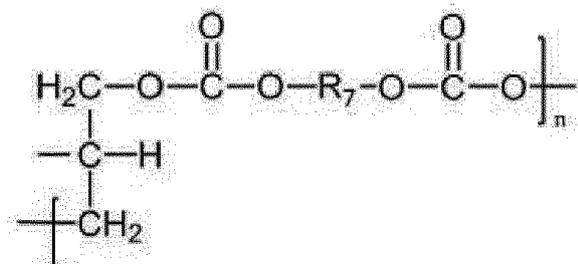
10 3. Polímero según la reivindicación 1, en el que R es



y R1, R2, R3, R4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C1-C22, alqueno o alquino, alquilo C2-C22 lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alqueno-arilo, alquino(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

15 n es un número entero de 1 a 1000.

4. Polímero según la reivindicación 1, en el que R es

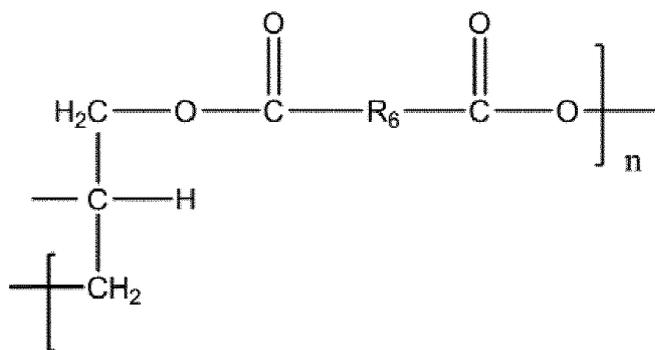


20 en donde R7 se selecciona del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C1-C22 saturada o insaturada lineal o ramificada, una cadena hidrocarbonada cíclica C5-C6 no sustituida o sustituida, un grupo aromático sin heteroátomos no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ lineales o ramificadas, un grupo aromático que contiene de 1 a 3 heteroátomos no sustituidos o sustituidos con una o más cadenas hidrocarbonadas C1-C22 saturadas o insaturadas lineales o ramificadas,

25 y R1, R2, R3, R4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C1-C22, alqueno o alquino, alquilo C2-C22 lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alqueno-arilo, alquino(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo,

n es un número entero de 1 a 1000.

5. Polímero según la reivindicación 1, en el que R es

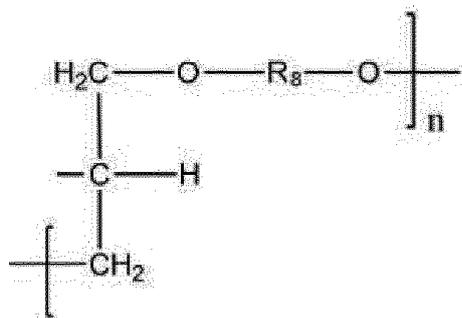


5 en donde R6 se selecciona del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C1-C22 saturada o insaturada lineal o ramificada, una cadena hidrocarbonada cíclica C5-C6 no sustituida o sustituida, un grupo aromático sin heteroátomos no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ lineales o ramificadas, un grupo aromático que contiene de 1 a 3 heteroátomos no sustituidos o sustituidos con una o más cadenas hidrocarbonadas C1-C22 saturadas o insaturadas lineales o ramificadas, o R6 es igual a cero,

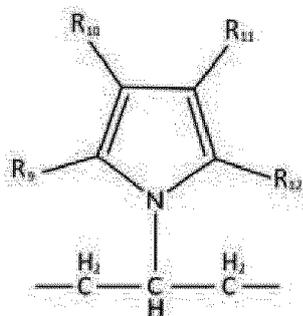
y R1, R2, R3, R4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C1-C22, alqueno o alquino, alquilo C2-C22 lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alqueno-arilo, alquino(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo,

10 n es un número entero de 1 a 1000.

6. Polímero según la reivindicación 1, en el que R es



15 en donde R8 se selecciona del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C1-C22 saturada o insaturada lineal o ramificada, una cadena hidrocarbonada cíclica C5-C6 no sustituida o sustituida, un grupo aromático sin heteroátomos no sustituido o sustituido con una o más cadenas hidrocarbonadas C₁-C₂₂ lineales o ramificadas, un grupo aromático que contiene de 1 a 3 heteroátomos no sustituidos o sustituidos con una o más cadenas hidrocarbonadas C1-C22 saturadas o insaturadas lineales o ramificadas, o compuestos de fórmula (II)

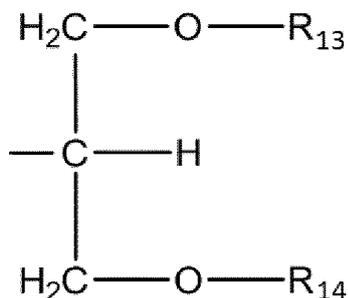


(II)

20 en la que R9, R10, R11, R12 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C1-C22, alqueno o alquino, alquilo C2-C22 lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alqueno-arilo, alquino(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo, y R1, R2, R3, R4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C1-C22, alqueno o alquino, alquilo C2-C22 lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alqueno-arilo, alquino(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

n es un número entero de 1 a 1000.

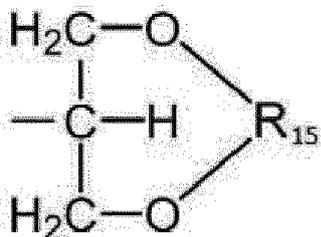
7. Polímero según la reivindicación 1, en el que R es



en donde R13 y R14 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C1-C22, alqueno o alquino, alquilo C2-C22 lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alqueno-arilo, alquino(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

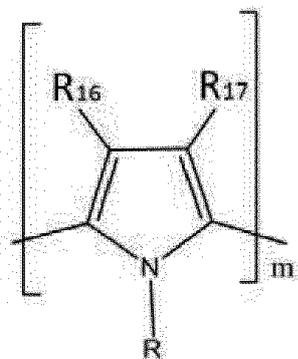
5

o



en donde R15 se selecciona independientemente del grupo que consiste en: una cadena hidrocarbonada C1-C3 saturada o insaturada lineal o ramificada, un grupo carbonilo;

10 y R1 y R4 son



en donde R16, R17 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C1-C22, alqueno o alquino, alquilo C2-C22 lineal o ramificado, arilo, alquil(C₁-C₂₂)-arilo, alqueno-arilo, alquino(C₂-C₂₂ lineal o ramificado)-arilo, heteroarilo;

15 m es un número entero de 1 a 1000.

8. Aducto de un polímero según una o más de las reivindicaciones precedentes y un alótropo de carbono o su derivado.

9. Aducto según la reivindicación 8, caracterizado por que dicho alótropo de carbono o su derivado se seleccionan del grupo que consiste en: negro de carbono, fullereno, un nanotubo de carbono de una sola pared o múltiples paredes, grafeno, grafito con un número de capas de grafeno de 2 a 10000.

20 10. Aducto según una o más de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado por que dicho derivado de alótropo de carbono contiene grupos funcionales, seleccionados del grupo que consiste en:

- grupos funcionales oxigenados, preferiblemente hidroxilo, epoxi;
- grupos funcionales que contienen carbonilo, preferiblemente aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos;

- grupos funcionales que contienen átomos de nitrógeno, preferiblemente aminas, amidas, nitrilos, sales de diazonio, iminas;

- grupos funcionales que contienen átomos de azufre, preferiblemente sulfuros, disulfuros, mercaptanos, sulfonas y grupos sulfónicos.

5 11. Aducto según una o más de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que dicho derivado de alótropo de carbono es óxido de grafito.

12. Aducto según una o más de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que dicho derivado de alótropo de carbono es óxido de grafeno.

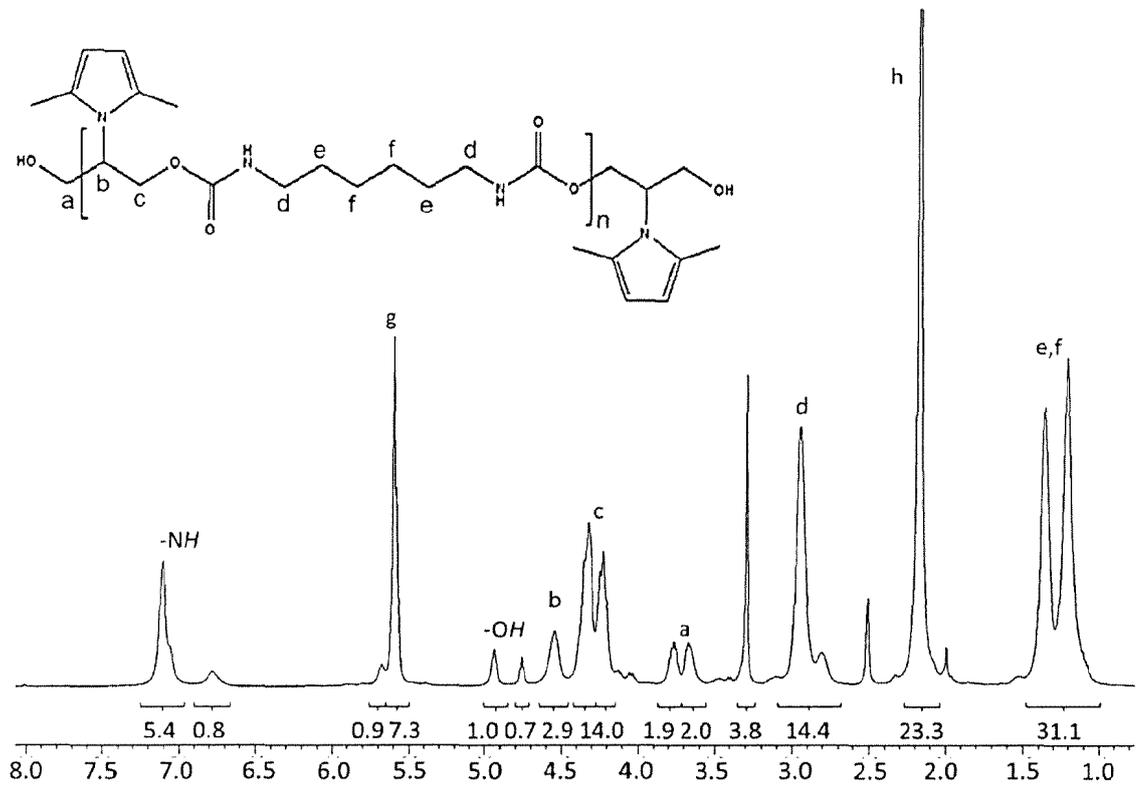


FIG. 1

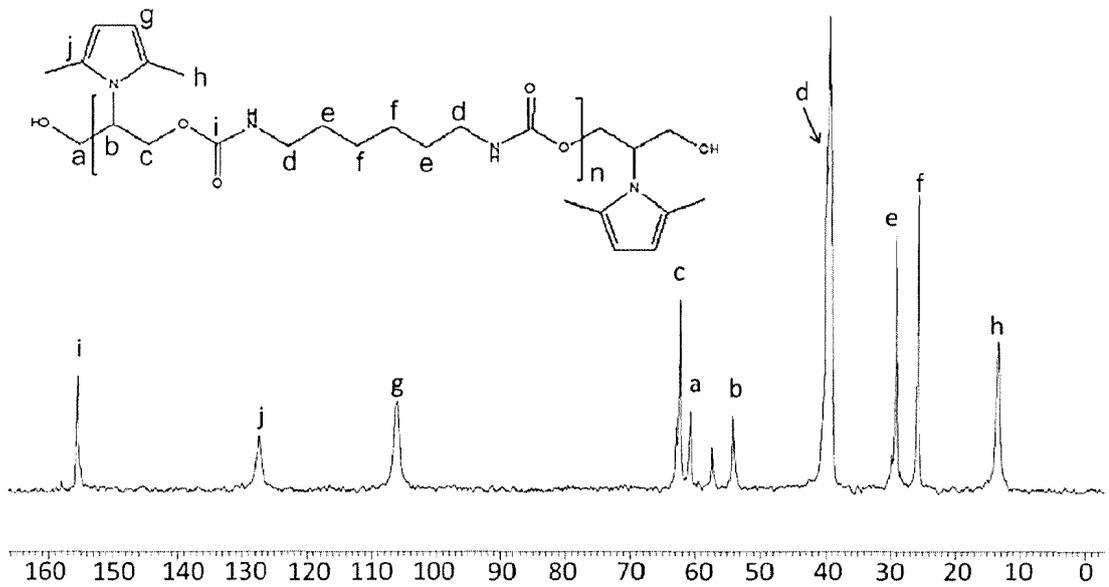


FIG. 2

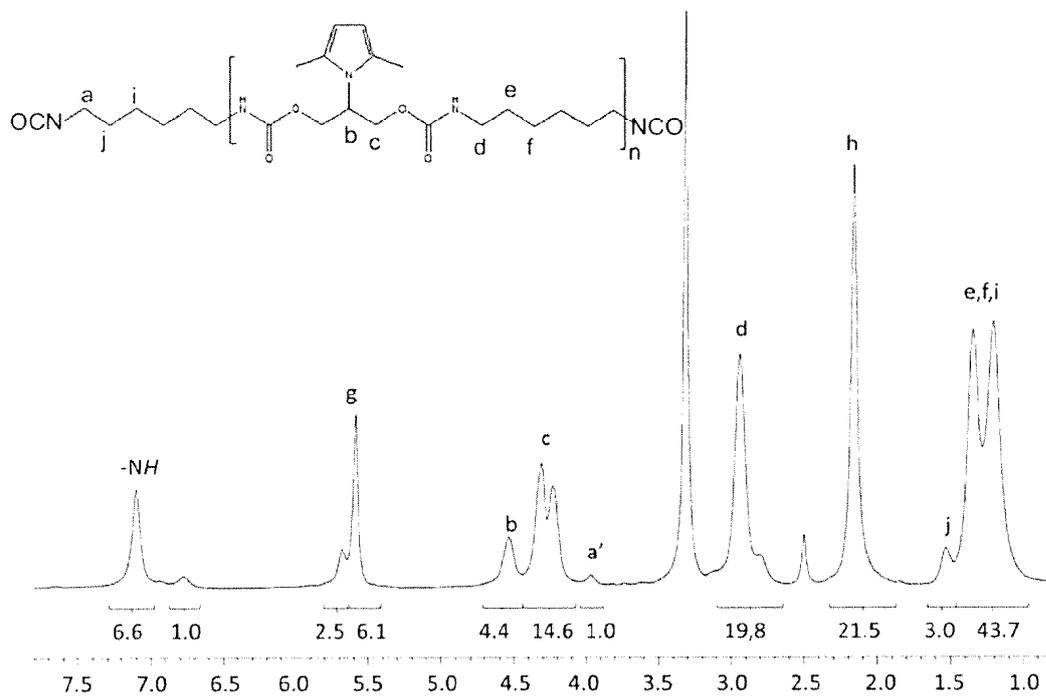


FIG. 3

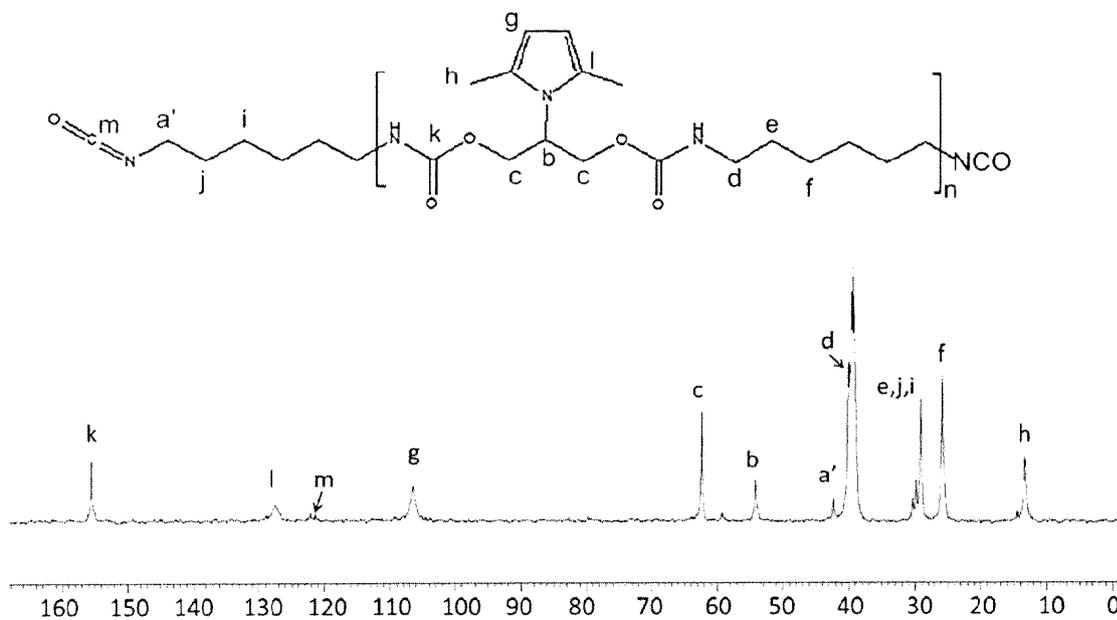


FIG. 4