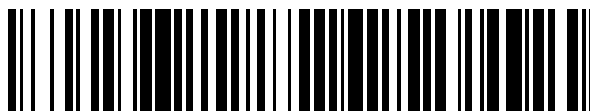


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 484**

51 Int. Cl.:

C01B 32/05 (2007.01)

C01B 32/182 (2007.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C07D 207/333 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2015 PCT/EP2015/072641**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16050887**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2015 E 15778903 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 3209604**

54 Título: **Aductos entre alótropos de carbono y derivados de serinol**

30 Prioridad:

01.10.2014 IT MI20141714

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

25.04.2019

73 Titular/es:

POLITECNICO DI MILANO (50.0%)

Piazza Leonardo da Vinci 32

20133 Milano, IT y

PIRELLI TYRE S.P.A. (50.0%)

72 Inventor/es:

GALIMBERTI, MAURIZIO STEFANO;

BARBERA, VINCENZINA;

SEBASTIANO, ROBERTO;

VALERIO, ANTONIO MARCO;

LEONARDI, GABRIELLA y

CITTERIO, ATTILIO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 710 484 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

Aductos entre alótopos de carbono y derivados de serinol

5 La presente invención se refiere a composiciones que comprenden moléculas con un anillo de pirrol unido a un diol y alótopos de carbono.

10 En particular, la invención se refiere a aductos que consisten en derivados de serinol pirrol y de alótopos de carbono en los cuales el carbono se hibrida sp^2 , como nanotubos de carbono, grafeno o nanografitos, negro de humo, con el fin de mejorar las propiedades químicas físicas de estos alótopos aumentando sobre todo su dispersabilidad y estabilidad en medios líquidos y en matrices de polímeros.

15 Actualmente, uno de los temas de investigación de mayor interés en el campo de los materiales compuestos se refiere a la preparación de materiales innovadores a partir de fuentes renovables. Los objetivos clave de esta actividad son: el uso de materias primas que no tienen un impacto en el ciclo alimentario, ya que no restan valor a las materias primas comestibles y porque no utilizan tierras de cultivo, la implementación de procesos de síntesis con un bajo impacto ambiental con respecto a la energía y porque no utilizan solventes y no producen sustancias químicas de desecho, y la producción de materiales compuestos que no causan problemas de desecho después de su uso.

20 Entre las materias primas de fuentes renovables, el glicerol es de particular interés, ya que no tiene impacto en el ciclo de los alimentos, no es tóxico, es biodegradable, está disponible y es de bajo costo. De hecho, el glicerol es el principal subproducto de la síntesis de biodiesel. En 2011, el 65% del glicerol se obtuvo a través de este proceso y una cantidad total de aproximadamente 1.2 millones de toneladas estaba disponible en el mercado. El glicerol se considera el "bloque de construcción" principal para el desarrollo de una plataforma alternativa C_3 a la que se deriva del petróleo.

25 Los derivados del glicerol como el serinol están ganando cada vez más interés, ya que el glicerol es una sustancia química pura que puede obtenerse directamente de fuentes renovables y por la quimioselectividad debido a la presencia del grupo amina y de dos grupos hidroxilo que permiten el diseño y la implementación de diferentes plataformas de síntesis.

30 Se sabe que el carbono existe en diversas formas alotrópicas. La clasificación de los alótopos se puede implementar en función de la hibridación de los átomos de carbono de los que se forma este alótropo. En el diamante, los átomos de carbono se hibridan sp^3 . En otros alótopos, los átomos de carbono se hibridan sp^2 . Estos son: fullereno, grafeno, grafito, nanotubos de carbono, negro de humo. El fullereno tiene la forma de una esfera hueca, con 12 caras pentagonales y un número variable de caras hexagonales. El grafeno es una capa de átomos de carbono y, por lo tanto, tiene el espesor de un átomo de carbono. El grafito, los nanotubos de carbono y el negro de humo están compuestos por capas de grafeno. El grafito se compone de un número variable de capas de grafeno apiladas en agregados cristalinos, con una distancia típica de alrededor de 0.34 nm. El número de capas apiladas puede ser inferior a diez y puede llegar a varios miles. Los nanotubos de carbono se pueden ver como formados por capas de grafeno enrolladas. Una capa forma el nanotubo de pared simple, varias capas forman nanotubos múltiples o de múltiples paredes. En cada uno de estos alótopos, los ciclos están presentes como unidad base. Como ya se mencionó para el fullereno, estos ciclos pueden tener 5 o 6 átomos de carbono, cada uno de los cuales está involucrado en la formación de tres enlaces sigma y un π perpendicular al plano en el que se encuentran los enlaces sigma. Los electrones involucrados en el orbital π están todos deslocalizados en el sistema policíclico aromático. Esto es posible porque todos los ciclos están condensados y forman un solo sistema. Los ejemplos más simples de sistema de policondensación aromática son los policiclos aromáticos (incluyendo: pireno, fenantreno, antraceno). Los nanotubos de fullereno, grafeno y carbono forman el equivalente de un sistema de policondensación aromática con diferente grado de planaridad. Para que un sistema pueda definirse, deben existir tres condiciones aromáticas: (a) el sistema debe ser cíclico, (b) los átomos, involucrados en el ciclo, deben tener todos hibridación sp^2 y la suma de los electrones π debe satisfacer la regla de Huckel ($\pi = 4n+2$, donde n es un número entero que incluye cero), (c) el sistema debe ser plano. En el caso del grafeno, se cumplen todos los requisitos. En el caso del fullereno y de los nanotubos de carbono, la curvatura influye en la condición de planaridad. Estos sistemas aún pueden definirse como aromáticos y representan una excepción.

55 Los alótopos de carbono, en los que el carbono se hibrida sp^2 , como los nanotubos de carbono, el grafeno, el grafito y el negro de humo, tienen conductividad eléctrica y térmica. En particular, los nanotubos de carbono y el grafeno tienen excepcionales propiedades mecánicas, eléctricas y de conductividad térmica. En particular, son capaces de conducir electrones sin disipar energía en forma de calor. Además, tienen dimensiones nanométricas, es decir, son más pequeñas que 100 nm: una dimensión, en el caso del grafeno, y dos dimensiones, en el caso de los nanotubos. Esto significa que tienen una gran área de superficie y, por lo tanto, son capaces de establecer una gran área interfacial con la matriz en la que se encuentran, lo que influye enormemente en sus propiedades. Como se indicó anteriormente, el grafito está formado por agregados cristalinos, a su vez formados por capas de grafeno apiladas. Cuando el número de capas de grafeno apiladas es bajo, de menos de diez a unas pocas decenas, la dimensión del agregado cristalino en la dirección ortogonal a las capas varía de unos pocos nm a unas pocas decenas de nanómetros. Estos grafitos se llaman nanografitos.

65

De hecho, los alótropos de carbono se pueden dividir en “nano” y “nanoestructurado”. Los alótropos de carbono como el fullereno, los nanotubos de carbono, el grafeno y los nanografitos son alótropos “nano”. El negro de humo, que se ha utilizado durante más de un siglo para reforzar los compuestos elastoméricos, es en cambio “nanoestructurado”. Una sustancia química pura se define como “nano” cuando tiene al menos una dimensión de menos de 100 nm. El Fullereno, nanotubos de carbono, grafeno, nanografito y sus derivados que contienen grupos funcionales de diferente naturaleza y en diferentes cantidades se caracterizan por tener al menos una dimensión de menos de 100 nm. El grafeno es una capa de átomos de carbono hibridados sp^2 , tiene el espesor de un átomo de carbono y, por lo tanto, tiene una dimensión nanométrica. Los nanografitos también tienen una dimensión nanométrica, siempre que el número de capas de grafeno apiladas no conduzca a un espesor de más de 100 nm. Los nanotubos de carbono tienen dos dimensiones nanométricas. El negro de humo utilizado como relleno de refuerzo consiste en partículas elementales, que tienen dimensiones nanométricas, combinadas para formar agregados en los que estas partículas elementales se mantienen juntas mediante enlaces covalentes. Las tensiones termomecánicas típicas de la acción de mezclar el negro de humo con matrices elastoméricas y también del uso de estas matrices son incapaces de separar los agregados en componentes elementales. La agregación lleva a la creación de espacios vacíos entre partículas elementales, creando una estructura particular para el negro de humo. Cuanto mayor sea el número de espacios vacíos, mayor será la estructura. Esto da lugar a la definición de relleno nanoestructurado. Los agregados de negro de humo tienen dimensiones superiores a 100 nm. Luego, los agregados se combinan a través de las fuerzas de van der Waals para crear aglomerados, que, sin embargo, pueden separarse en los agregados iniciales a través de tensiones termomecánicas.

Debido a sus propiedades, los alótropos de carbono, como los nanotubos de carbono, el grafeno y los nanografitos y el negro de humo, se utilizan tanto en polímeros, plásticos y matrices elastoméricas como en capas de revestimiento. Promueven el refuerzo mecánico y la conductividad térmica y eléctrica de los materiales en los que se encuentran. La mejora de las propiedades antes mencionadas está particularmente marcada cuando se utilizan “nano” alótropos de carbono, tales como nanotubos de carbono, grafeno y nanografitos. Además, los alótropos de carbono, como los nanotubos de carbono, el grafeno y los nanografitos en matrices de polímeros tienen un notable efecto retardante de la llama. En el caso de las matrices de polímeros, los alótropos de carbono pueden mezclarse directamente en estas matrices, formando el producto final a través de tecnologías de mezcla convencionales, o pueden ser parte de predispersiones, típicamente en concentraciones mayores que las utilizadas en el producto final. Del mismo modo, en el caso de dispersiones en medios líquidos, los alótropos de carbono pueden ser parte de la formulación final, para ser utilizados, por ejemplo, para formar capas de recubrimiento, o pueden estar en una “dispersión de lote maestro” para ser utilizados para la preparación de diversas formulaciones

En el caso de materiales poliméricos compuestos que contienen alótropos de carbono, se intenta obtener una distribución y dispersión óptimas de los alótropos y, sobre todo, producir una interacción óptima de los alótropos con la matriz y una interacción estable en las condiciones de uso del material. En el caso de dispersiones en medios líquidos, se intenta sobre todo obtener la estabilidad de esta dispersión, evitando la decantación del alótropo. De hecho, el mayor problema que puede ocurrir en el caso de materiales compuestos de polímeros que contienen alótropos de carbono es la interacción insuficiente de los alótropos con la matriz del polímero. Este problema se ha encontrado en particular para los “nano” alótropos de carbono, como los nanotubos de carbono, el grafeno, los nanografitos. Esto conduce a una transferencia insuficiente de las propiedades de los alótropos al material compuesto y conduce a la inestabilidad de la dispersión de estos alótropos, que tienden a agregarse, con un empeoramiento considerable de las propiedades del material final. El mayor problema que puede ocurrir en el caso de dispersiones de alótropos de carbono tanto en medios polares como apolares, consiste en el hecho de que estas dispersiones no son lo suficientemente estables para ser utilizadas en la industria, ya que los alótropos de carbono tienden a sedimentarse. Este problema se ha encontrado en particular para los “nano” alótropos de carbono, como los nanotubos de carbono, el grafeno, los nanografitos. Los medios polares pueden ser líquidos de baja viscosidad, como solventes de uso normal, en particular solventes respetuosos con el medio ambiente, como agua, alcoholes, cetonas y ésteres. Ejemplos de alcoholes son etanol e isopropanol, ejemplos de cetonas son acetona y metil etil cetona, un ejemplo de éster es acetato de etilo, un ejemplo de amida es N-metilpirrolidona o también pueden ser líquidos de baja viscosidad tales como solventes de uso normal, específicamente aquellos que son amigables con el medio ambiente, como el agua, alcoholes, cetonas y ésteres.

Además, los medios polares pueden ser polímeros, tanto amorfos como semicristalinos. Estos polímeros pueden tener un grupo de naturaleza polar en una o en todas las unidades repetitivas. Ejemplos de polímeros con un grupo polar en cada unidad repetitiva son, por ejemplo: poliuretanos, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poli(ésteres vinílicos), poli(alcohol vinílico). Ejemplos de polímeros que no contienen un grupo polar en cada unidad repetitiva son, por ejemplo: copolímeros de etileno con monómeros polares tales como acetato de vinilo, vinil(alcohol). Otros ejemplos de polímeros que no contienen un grupo polar en cada unidad repetitiva son los polímeros en los que el grupo polar se ha introducido mediante una reacción de injerto. Ejemplos de estos polímeros en los que se puede obtener la reacción de injerto son las poliolefinas, tales como poli(etileno) y el poli(propileno), copolímeros de etileno-propileno, polímeros derivados de dienos, sobre los cuales un anhídrido como anhídrido maleico o anhídrido itacónico ha sido injertado, o en el que se ha injertado un éster como el maleato de etilo, o en el que se ha injertado una mezcla de un anhídrido y un éster. También hay polímeros que tienen naturaleza apolar, pero contienen grupos polares como terminales de cadena, como el caucho natural, es decir, el poli (1,4-cis-isopreno) derivado de la planta *hevea brasiliensis*.

“Carbon nano tube-polymer interactions in nanocomposites: A review, *Composites Science and Technology* 72 (2011) 72-84” describe compuestos basados en nanotubos de carbono. Los compuestos a base de grafeno y los nanografitos se describen en “Graphene-based polymer nanocomposites” *Polymer*, 52(1), 5-25 (2011)”. En estos dos casos, los alótopos de carbono se utilizan para preparar compuestos tanto en polímeros polares como poli(acrilatos) y resinas epoxi y en polímeros apolares como poli(etileno) y poli(estireno). Las dispersiones de nanotubos de carbono en matrices elastoméricas se describen en “Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: a review” *Polymer*, 48(17), 4907-4920 (2007) y en “The Role of CNTs in Promoting Hybrid Filler Networking and Synergism with Carbon Black in the Mechanical Behavior of Filled Polyisoprene” *Macromol. Mater. Eng.*, 298, 241-251 (2012). Las dispersiones de nanografitos también se reportan en matrices elastoméricas, por ejemplo, en “Filler Networking Of A Nanographite With A High Shape Anisotropy And Synergism With Carbon Black In Poly(1,4-Cis-Isoprene)-Based Nanocomposites” *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 87, No. 2, pp. 197-218 (2014). Sin embargo, todos estos compuestos muestran alótopos de carbono dispersos al nivel de las partículas individuales de las que se forman, es decir, al nivel de los nanotubos individuales o laminillas de grafeno individuales o agregados con solo unas pocas capas de grafeno, pero también muestran aglomerados. En particular, “Filler Networking Of A Nanographite With A High Shape Anisotropy And Synergism With Carbon Black In Poly(1,4-Cis-Isoprene)-Based Nanocomposites” *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 87, -); 2, pp. 197-218 (2014) muestra cómo los agregados de nanografito tienden a agregarse más, es decir, que están compuestos de varias capas de grafeno, cuando están en el compuesto elastomérico reticulado.

Se sabe que los elastómeros no pueden usarse para aplicaciones prácticas a menos que se vulcanicen y se refuercen mediante la adición de rellenos de refuerzo. Durante más de un siglo, el negro de humo ha sido el alótropo de carbono de referencia para reforzar los elastómeros. Para poder realizar la acción de refuerzo de una matriz elastomérica, un relleno no debe ser soluble en la matriz polimérica y debe tener un módulo significativamente más alto que el de esta matriz y tener una dimensión submicrométrica por encima de todas las partículas de las que se forma y, preferentemente, también de los agregados de estas partículas. De hecho, cuanto menor sea esta dimensión, mayor será el área de la superficie, lo que significa un área interfacial con la matriz polimérica. De hecho, el área interfacial viene dada por el producto de las propiedades del relleno, como el área de superficie, la densidad y la fracción en volumen. Una interfaz extensa y una buena interacción entre el relleno de refuerzo y las cadenas poliméricas son, por lo tanto, requisitos previos para el refuerzo mecánico, ya que permiten la transferencia de tensión a la matriz del polímero, capaz de almacenar energía. Por lo tanto, es evidente que los “nanorellenos” tienen un gran potencial, debido a su módulo intrínseco, a su nanotamaño y su consecuente área de superficie. Además, se sabe cómo el área de superficie es responsable del refuerzo mecánico con bajas tensiones. De hecho, un área de superficie alta promueve una interacción extensa, que sin embargo podría deberse solo a las fuerzas de van der Waals, promoviendo así un refuerzo mecánico de baja tensión, que se elimina a medida que aumenta la tensión. La fuerza aplicada para aumentar la tensión elimina las interacciones de van der Waals entre el relleno y la matriz polimérica. El refuerzo de alta tensión se debe a la interacción estable entre la matriz de polímero y el relleno. La estructura del relleno, es decir, los vacíos entre las partículas elementales de este relleno juegan un papel fundamental en la promoción de este refuerzo. Estos vacíos reciben el elastómero, que está inmovilizado y, por así decirlo, se transforma en relleno. En el caso del negro de humo, relleno “nanoestructurado”, en presencia de un área de superficie más pequeña, hay menos refuerzo mecánico de baja deformación, mientras que en presencia de una estructura alta (y muchos negros de carbono tienen una estructura alta) alta deformación se produce refuerzo mecánico. Por lo tanto, los alótopos de carbono “nano” y “nanoestructurado” tienen los requisitos previos para realizar una importante acción de refuerzo mecánico de las matrices elastoméricas. La técnica anterior enseña que la tensión superficial de la carga de refuerzo y del polímero que forma la matriz no puede ser demasiado diferente para obtener una interacción efectiva.

Para producir una acción de refuerzo efectiva, los rellenos deben usarse en cantidades considerables. Típicamente, en los compuestos estándar ASTM se usan más de 30 partes de relleno por 100 partes de elastómero. Con esta cantidad de relleno, el relleno supera su umbral de filtración y, por lo tanto, forma una red. Esto genera mecanismos de disipación de energía esencialmente debido a la ausencia de interacciones débiles entre los agregados de relleno, es decir, la ausencia de la red, luego de la aplicación de esfuerzos mecánicos estáticos y dinámicos. Se sabe cómo disminuye el módulo elástico de un material compuesto relleno, al que se han aplicado tensiones sinusoidales, pasando de la deformación mínima a aproximadamente el 25% de la deformación (límite estimado para el comportamiento lineal). Este fenómeno se conoce como el “Efecto Payne” y es un indicador de la disipación de energía del material. La disminución del efecto Payne, es decir, de la disipación de energía en un material compuesto, pasa a través de la optimización de la dispersión del alótropo de carbono, separándolos a la unidad individual más pequeña que se puede obtener.

Para obtener una dispersión estable tanto en medios de dispersión líquidos con viscosidad media-baja como en polímeros, los alótopos de carbono deben modificarse mediante modificaciones químicas que conducen a la formación de enlaces covalentes con grupos funcionales, produciendo funcionalizaciones de los alótopos y mediante modificaciones químicas no covalentes, es decir, interacciones supramoleculares.

El documento WO2010/102763 describe composiciones de poliuretano semicristalinas en las que se dispersan nanotubos de carbono para mejorar sus propiedades. En este caso, las modificaciones tienen lugar mediante el uso de cadenas de polímeros injertadas en el alótropo de carbono que permiten la dispersión en poliuretano. Sin embargo, en este caso, la interacción entre el poliuretano y el alótropo no es estable ya que se produce solo debido al grupo de

carbono presente en el polímero. En ausencia de una interacción estable, el nanotubo de carbono dispersado en la matriz polimérica, o en un medio líquido, tiende a sedimentarse y separarse del medio, creando áreas con una mayor concentración de nanotubos y áreas sin nanotubos, cambiando consecuentemente las propiedades del producto.

5 El documento US2006/0045838 describe aductos entre nanotubos de carbono y polímeros solubles seleccionados de poli (tiofeno), poli(pirrol), poli(floureno), poli(fenileno), poli(fenileno etinileno), poli(fenileno vinileno), poli(alquilideno floureno), poli(flourenobitiofeno) y combinaciones de los mismos. También en este caso, el modificador es de naturaleza polimérica. La naturaleza de los polímeros es claramente lipófila y esto implica la elección de solventes orgánicos como el cloroformo para su disolución, solventes que tienen aspectos críticos desde el punto de vista del
10 impacto en el medio ambiente y en la salud. Además, estos aductos son incapaces de proporcionar dispersiones estables en solventes polares con bajo impacto ambiental, tales como solventes acuosos. Además, la falta de estabilidad de estos aductos conduce a una dispersión no homogénea de los nanotubos.

También se conoce la posibilidad de dispersar los alótopos de carbono en solventes acuosos. Se utilizan surfactantes como el dodecil sulfato de sodio, como se informa en "SDS Surfactants on Carbon Nanotubes: Aggregate Morphology", ACS Nano, 2009, 3(3), pp. 595-602. En este caso, se obtiene una ventaja de la interacción entre el sustituyente dodecilo y el alótropo, mientras que la sal asegura la dispersión en el agua. "Decoration of carbon nanotubes with chitosan" Carbon, 43(15), 3178-3180 (2005) muestra la dispersión de los nanotubos de carbono en soluciones ácidas (pH = 5) que preparan el aducto de los nanotubos de carbono con quitosano. En este caso, se explota la interacción
15 entre los cationes de amonio y los sistemas π de los nanotubos. Es evidente cómo estos modificadores reducen las propiedades de los alótopos, sin contribuir en ningún grado a la conductividad eléctrica y térmica de estos alótopos.

También se conoce la posibilidad de solubilizar un polímero con monómero aromático en un ambiente acuoso. Por ejemplo, un polímero soluble en agua de un sustituto de pirrol se obtiene por medio de polimerización electro-oxidativa de 3-(3-alquilpirrol-1-il)propanosulfonatos de potasio, como se informa en "Lamellar Conjugated Polymers by Electrochemical Polymerization of Heteroarene-Containing Surfactants: Potassium 3-(3-Alkylpyrrol-1-yl)propanesulfonates" Chem. Mater. 1994,6, 850-851.
25

Se informa de un polipirrol soluble en agua en A Water-Soluble and Self-Doped Conducting Polypyrrole Graft Copolymer", Macromolecules 2005, 38, 1044-1047. Se utiliza un copolímero de poli (estireno sulfonato de sodio-copirrolilmetilestireno) como precursor para la polimerización del pirrol contenido como grupo lateral en el polímero con otras unidades de pirrol no sustituido.
30

En estos dos ejemplos, es necesaria la síntesis de un pirrol sustituido o de un polímero que contiene un anillo de pirrol. Los rendimientos de estas reacciones no son altos y no se realizan utilizando ingredientes de fuentes renovables. De lo contrario, el postratamiento de los polipirroles se describe en "Synthesis and characterization of water soluble polypyrrole doped with functional dopants" Synthetic Metals 143 289-294 (2004). Se realiza la sulfonación de un polipirrol. En este caso, no es posible obtener un polímero que contenga anillos aromáticos, como el pirrol y los grupos polares, directamente a través de la polimerización.
35

Sería deseable poder preparar dispersiones estables de alótopos de carbono tanto en medios líquidos como en matrices de polímeros, produciendo aductos de alótopos de carbono con compuestos que contienen grupos funcionales capaces de interactuar con los anillos aromáticos de los alótopos de carbono, por lo tanto, los grupos que contienen los electrones π , como los anillos aromáticos o carbonilo, o los grupos amonio, o también solo los grupos lipófilos, sin comprometer la posibilidad de dispersar los aductos en matrices y en solventes polares. En particular, sería deseable poder usar solventes con bajo impacto ambiental tales como alcoholes, éteres, ésteres e incluso solventes acuosos.
40

Sería deseable obtener compuestos que comprendan tanto el grupo funcional que promueva la interacción con el alótropo de carbono como otros grupos funcionales. Es decir, sería deseable producir compuestos a partir de la molécula que contiene el grupo funcional capaz de interactuar con el alótropo de carbono.
45

También sería deseable poder obtener una sinergia entre los grupos funcionales capaces de interactuar con los alótopos de carbono, pudiendo, por ejemplo, combinar anillos aromáticos y otros grupos funcionales que contienen electrones π , tales como carbonilos.
50

Sería deseable que los agentes modificadores utilizados para preparar los aductos no reduzcan las propiedades de los alótopos de carbono. En particular, sería altamente deseable que los agentes modificadores contribuyan a la conductividad eléctrica.
55

Además, sería deseable que los aductos estables de polímeros con alótopos de carbono sean fácilmente alcanzables. En particular, sería deseable poder utilizar técnicas simples de síntesis y preparación. También sería deseable poder utilizar diferentes métodos de preparación.
60

Sería deseable que las estructuras utilizadas para permitir que se obtengan dispersiones estables de alótopos de carbono, para mantener sus propiedades a lo largo del tiempo.
65

Por lo tanto, sería deseable que las dispersiones estables de alótopos en medios líquidos o en matrices de polímeros sean fáciles de producir.

5 Sería deseable que los compuestos capaces de interactuar de manera estable con los alótopos de carbono, como los nanotubos, el grafeno y los nanografitos, se produzcan a partir de fuentes renovables, que preferiblemente no tengan impacto en el ciclo alimentario, para obtener un bajo impacto ambiental, en términos de energía requeridos para la preparación, ya que no usan solventes y no producen sustancias químicas desechadas, y en términos de eliminación de los materiales después de su uso.

10 Un objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar aductos estables entre un alótropo de carbono en el que el carbono se hibrida sp^2 y un compuesto que contiene grupos funcionales capaces de interactuar con los anillos aromáticos de alótopos de carbono.

15 Otro objeto más de la presente invención es proporcionar composiciones que sean fáciles de obtener, producidas a partir de fuentes renovables y naturales que no tengan impacto en el ciclo de los alimentos para obtener materiales con un bajo impacto ambiental, tanto en términos de energía relacionada con su preparación y en términos de la contaminación causada por su eliminación.

20 Además, un objeto de la presente invención es proporcionar compuestos capaces de interactuar con los alótopos de carbono de una manera estable y eficiente y que no comprometa la posibilidad de dispersar los alótopos de carbono también en solventes polares, incluso a base de agua. Además, un objeto de la presente invención es proporcionar estructuras capaces de interactuar con los alótopos de carbono de una manera estable y eficiente y que puede, en cierta medida, contribuir a las propiedades del alótropo de carbono, como la conductividad eléctrica.

25 Estos y otros objetos de la presente invención se logran mediante el aducto de un compuesto de fórmula (I)



(I)

30 en donde R₁, R₂, R₃, R₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₃, alquenilo o alquinilo lineal o ramificado C₂-C₂₂, arilo, alquilo-arilo lineal o ramificado C₁-C₂₂, alquenil-arilo lineal o ramificado C₂-C₂₂, alquilil-arilo lineal o ramificado C₂-C₂₂, heteroarilo,

y un alótropo de carbono o sus derivados.

35 De esta manera, se obtiene un compuesto que contiene alótopos capaces de dispersarse en numerosas matrices y de ser utilizado en procesos en los que es necesario mantener las propiedades de estos alótopos.

40 Preferiblemente, dichos R₁, R₂, R₃, y R₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, CH₃, CH₂CH₃, fenilo.

Preferiblemente, el alótropo de carbono o su derivado se selecciona del grupo que consiste en: nanotubos de negro de humo, de fullereno, de carbono de una sola pared o de paredes múltiples, grafeno, grafito con varias capas de grafeno de 2 a 10000.

45 Preferiblemente, dicho derivado alotrópico de carbono contiene grupos funcionales, seleccionados del grupo que consiste en:

- grupos funcionales oxigenados, preferiblemente hidroxilo, epoxi;

50 - 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 grupos sulfuros, disulfuros, mercaptanos, sulfonas, sulfónicos y sulfínicos.

De esta manera, una amplia gama de alótropos de carbono está disponible.

Preferiblemente, el derivado alotrópico de carbono es óxido de grafito u óxido de grafeno.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de un aducto de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes que comprende las etapas de:

i. proporcionar una solución de un compuesto de fórmula (I) en un solvente polar prótico o aprótico;

ii. proporcionar una suspensión del alótropo de carbono en el solvente polar prótico o aprótico utilizado para la preparación de la solución mencionada en la etapa i;

iii. mezclar dicha solución y dicha suspensión;

iv. eliminar dicho solvente de la mezcla obtenida en la etapa iii.;

v. proporcionar energía térmica y/o mecánica y/o energía de irradiación de fotones a la mezcla obtenida.

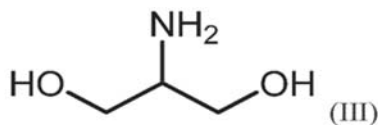
Preferiblemente, la energía térmica se proporciona a una temperatura de 50 a 180°C y durante un tiempo de 15 a 360 minutos.

Preferiblemente, la energía mecánica se proporciona durante un tiempo de 15 a 360 minutos.

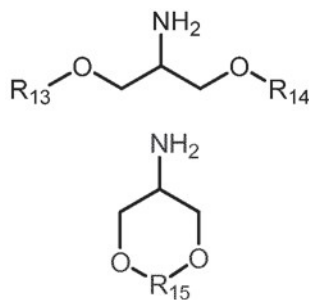
Preferiblemente, la energía de irradiación de fotones se proporciona a una longitud de onda de 200 a 380 nm y durante un tiempo de 30 a 180 minutos.

Ahora se describirá el método para la preparación del aducto de acuerdo con la presente invención, a partir de la síntesis de los monómeros de partida.

De acuerdo con la presente invención, las composiciones descritas se obtuvieron sintetizando el compuesto de fórmula (I) a partir de 2-amino-1,3-propanodiol, conocido como serinol (fórmula III)



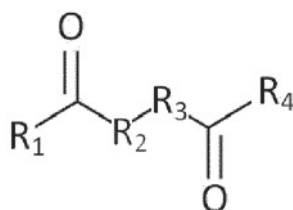
o de un serinol sustituido de fórmula general:



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

El serinol está disponible comercialmente, pero puede prepararse a partir de glicerol o de dihidroxiacetona, o puede obtenerse directamente de fuentes renovables, como a partir de glicerol, dihidroxiacetona o de dihidroxiacetona oxima como se indica en "Serinol: small molecule - big impact" AMB Express 2011, 1:12.

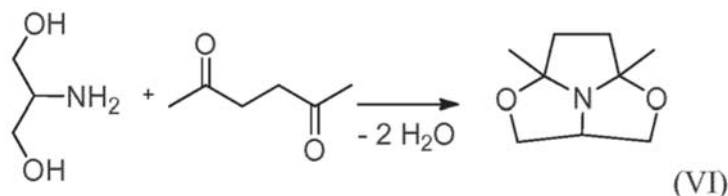
Para obtener el compuesto de fórmula (I), se hace reaccionar el serinol con una dicetona de fórmula general.



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

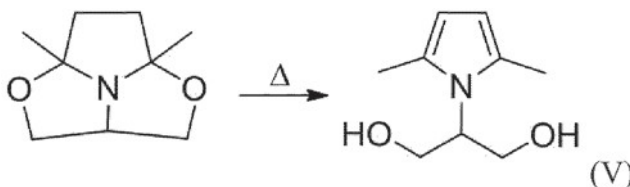
A modo de ejemplo, a continuación, se describe la preparación de un derivado del serinol de fórmula (I), a saber, 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)-1,3-propanodiol (fórmula V), a través de un proceso de dos etapas, como se describe a continuación.

2-amino-1,3-propanodiol se hace reaccionar con 2,5-hexanodiona en cantidades equimolares, obteniendo el compuesto tricíclico 4a, 6a-dimetil-hexahidrato-1,4-dioxa-6b-azaciclopenta[cd]pentaleno (fórmula IV)



La síntesis del compuesto de fórmula (IV) se produce a través de la reacción de Knorr-Paal (L. Knorr, Chem. Ber., Vol. 18, p. 299 (1885); C. Paal, Chem. Ber., Vol. 18, p. 367 (1885); H. Smith Broadbent, Journal of Heterocyclic Chemistry, vol. 13, pp. 337-348 (1976)). La reacción también puede llevarse a cabo sin solventes y sin la adición de catalizadores, obteniendo un alto rendimiento (alrededor del 99%) a temperatura ambiente y con un tiempo de reacción de alrededor de 6 horas.

El compuesto de fórmula (IV) luego se calienta a una temperatura de 170 a 190°C durante un tiempo de 40 a 60 minutos, 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 denominado serinol pirrol (SP), se obtiene por isomerización del compuesto de fórmula (IV) por calentamiento y posteriormente se aisló por destilación a presión reducida, obteniendo un rendimiento total de la síntesis de alrededor del 85%.

Los rellenos de carbono de acuerdo con la presente invención son alótropos de carbono en los que el carbono se hibrida sp². En particular, estos son: fullereno, grafeno, grafito, nanotubos de carbono, negro de humo. De acuerdo con la presente invención, los alótropos de carbono pueden contener grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en:

- grupos funcionales oxigenados, preferiblemente hidroxilo, epoxi;
- grupos funcionales que contienen carbonilos, 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 grupos sulfuros, disulfuros, mercaptanos, sulfonas, sulfónicos y sulfinicos.

Preferiblemente, de acuerdo con la presente invención, el alótropo de carbono es óxido de grafito u óxido de grafeno.

Las cargas de carbono definieron nano, como fullereno, nanotubos de carbono, grafeno, nanografito y sus derivados que contienen grupos funcionales de diferente naturaleza y en diferentes cantidades se caracterizan por tener al menos una dimensión de menos de 100 nm. El grafeno es una capa de átomos de carbono hibridados sp^2 , tiene el espesor de un átomo de carbono y, por lo tanto, tiene una dimensión nanométrica. Los nanografitos también tienen una dimensión nanométrica, siempre que el número de capas de grafeno apiladas no conduzca a un espesor mayor a 100 nm. Los nanotubos de carbono tienen dos dimensiones nanométricas. Los nanorellenos se caracterizan por la posibilidad de separar los agregados o aglomerados en partículas constituyentes elementales. Los nanotubos de carbono ya sean de una sola pared o de pared múltiple, se entrelazan en una masa. Los tubos individuales se pueden separar de la masa en la que están entrelazados. También es posible realizar una exfoliación de un grafito con un número inicial diferente de capas apiladas, obteniendo nanografitos con un número bajo de capas apiladas y también de grafeno. Los grafitos con un número bajo de capas apiladas tienen dimensiones nanométricas y se llaman nanografitos.

Los alótropos de carbono, al ser sistemas aromáticos más o menos reactivos, están sujetos a varios tipos de interacciones intermoleculares.

Se apilan unos sobre otros. Una disposición apilada de moléculas aromáticas se define como apilamiento. De hecho, las moléculas que contienen anillos aromáticos tienden a organizarse espontáneamente una sobre otra. Esto da lugar al concepto de interacción aromática (o interacción π - π), que se pretende como un enlace de tipo no covalente establecido entre compuestos orgánicos que contienen grupos aromáticos, debido a la superposición intermolecular de orbitales p en sistemas conjugados π . Este tipo de interacción hace que el enlace sea aún más estable, ya que aumenta el número de electrones π .

Los alótropos de carbono también pueden dar lugar a interacciones intermoleculares con la formación de enlaces covalentes. Estas interacciones intermoleculares con la formación de enlaces covalentes son típicas de los sistemas policíclicos aromáticos. Por ejemplo, son: cicloadiciones 1,3-dipolares, reacción de Diels-Alder.

De acuerdo con la presente invención, se obtienen composiciones en las que existen interacciones estables entre los alótropos de carbono y el serinol pirrol o sus derivados sustituidos de forma diversa. Los anillos heterocíclicos de cinco miembros, como el pirrol, se definen como ricos en electrones ya que el ciclo aromático tiene 5 átomos y 6 electrones π . La densidad de electrones por átomo es por lo tanto mayor que un anillo de benceno. Su estructura pentagonal y la presencia del heteroátomo dan mayor inestabilidad al sistema, que por lo tanto es más reactivo con respecto al benceno. Se sabe que, de los tres heterociclos ricos en electrones, en términos de reactividad, el pirrol se encuentra a medio camino entre el furano y el tiofeno. Los heterociclos ricos en electrones son menos reactivos que los dienos, pero más reactivos que el benceno. De hecho, son capaces de dar reacciones típicas de los dienos ricos en electrones.

Estos anillos heterocíclicos ricos en electrones pueden dar lugar a interacciones con los alótropos de carbono con la formación tanto de enlaces no covalentes como de enlaces covalentes.

En particular, en la composición de acuerdo con la presente invención, el serinol pirrol o un derivado del mismo y el alótropo de carbono están en forma de aducto.

De acuerdo con la presente invención, el término aducto se entiende como un compuesto obtenido por medio de una reacción de adición; más específicamente, aquellos compuestos de adición particulares cuyos componentes, unidos de forma más o menos inestable, conservan su individualidad en cierta medida se llaman aductos.

De acuerdo con la presente invención, se obtiene la reacción de adición entre el relleno de carbono, es decir, el sistema policíclico aromático, y el anillo de pirrol rico en electrones del serinol pirrol. En la reacción de adición, que conduce a la formación del aducto, se pueden plantear los siguientes dos tipos de interacción:

(i) interacción π - π . La interacción π - π puede existir entre sistemas que tienen electrones π , por lo que tienen hibridación sp^2 o sp . La interacción es entre un par de elecciones π y un orbital σ , o entre los electrones de un orbital σ y un orbital π , o nuevamente entre los electrones de dos orbitales π . Este tipo de aducto también se conoce como "complejo π ". Como se indicó anteriormente, este tipo de reacción conduce al apilamiento.

(ii) enlaces covalentes entre el anillo de pirrol y el alótropo de carbono, a través de una de las reacciones descritas anteriormente.

Como se indicó anteriormente, los alótropos de carbono, en particular los alótropos "nano" como el fullereno, los nanotubos de carbono, el grafeno y el nanografito pueden contener grupos funcionales de diferente naturaleza. De acuerdo con la presente invención, se obtiene la reacción de adición entre moléculas con un anillo de pirrol unido a un diol y el alótropo de carbono que contiene los grupos funcionales. La formación del aducto se puede obtener a través de la interacción entre el anillo de pirrol o los grupos hidroxilo de la molécula con un anillo de pirrol unido a un diol y los grupos funcionales presentes en el alótropo de carbono. Las interacciones que pueden dar lugar al anillo de pirrol ya se han indicado anteriormente. Las interacciones que puede causar un grupo hidroxilo pueden ser de naturaleza

intermolecular, tales como enlaces de hidrógeno e interacciones dipolo o de naturaleza covalente, como la esterificación a través de la reacción con un grupo ácido.

De acuerdo con la presente invención, el aducto que se forma por reacción de adición entre el alótropo de carbono y SP puede ser reversible. La reversibilidad del aducto puede ser una función de varios parámetros de reacción, como la temperatura, el tiempo y el uso de solventes.

Ahora se describe el proceso para la preparación de un aducto que comprende un compuesto de fórmula (I)



(I)

en donde R₁, R₂, R₃, R₄ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₃, alqueno o alquino lineal o ramificado C₂-C₂₂, arilo, alquilo-arilo lineal o ramificado C₁-C₂₂, alqueno-arilo lineal o ramificado C₂-C₂₂, alquino-arilo lineal o ramificado C₂-C₂₂, heteroarilo,

y un alótropo de carbono o sus derivados.

El proceso en una posible realización del mismo, comprende los siguientes pasos:

a) preparar una solución de al menos un compuesto de fórmula (I) en un solvente polar prótico o aprótico seleccionado del grupo que consiste en: agua, alcoholes, solventes carbonílicos tales como acetona, ésteres tales como acetato de etileno, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, éteres;

b) preparar una suspensión del alótropo de carbono en el solvente polar prótico o aprótico usado para preparar la solución del compuesto de fórmula (I);

c) mezclar la solución del compuesto de fórmula (I) y la suspensión del alótropo de carbono, usando un sistema de agitación mecánica o magnética, o por medio de sonicación con equipo de sonicación, por ejemplo, usando un baño ultrasónico;

d) Eliminar el solvente de la mezcla obtenida.

Con el procedimiento descrito en los puntos a) - c) es posible obtener una dispersión relativamente homogénea del nanorelleno y de al menos un derivado de serinol que contiene un anillo de pirrol y, por lo tanto, obtener una dispersión homogénea en el relleno de carbono del derivado de serinol que contiene un anillo de pirrol. Los solventes se eliminan antes de las acciones sucesivas dirigidas a transferir energía al aducto entre el nanorelleno de carbono y al menos un derivado de serinol que contiene un anillo de pirrol.

El término solvente se refiere a derivados de serinol que contienen un anillo de pirrol de fórmula (I) y evidentemente no al alótropo de carbono, para el cual el solvente solo actúa como medio de dispersión. El solvente debe ser preferentemente respetuoso con el medio ambiente.

En lo sucesivo, en la presente descripción, los términos "alótropo de carbono" y "relleno de carbono" se usan indistintamente.

En general, debido a la naturaleza química del carbono, la dispersión de rellenos de carbono en matrices líquidas es algo difícil. El uso de ultrasonidos permite la dispersión en tiempos reducidos y mejora la homogeneidad de la dispersión del relleno de carbono (incluso unos pocos segundos). Además, el uso de la sonicación permite la separación, en diferentes grados, de los nanorellenos de carbono en las unidades elementales. Los nanotubos de carbono se pueden separar en tubos individuales de la masa en la que están entretejidos con otros tubos. Se recomienda el uso de sonicadores de baja potencia, como los baños ultrasónicos clásicos. Con solventes adecuados también es posible obtener al menos una exfoliación parcial de un grafito que tenga un número inicial diferente de capas apiladas. Los grafitos con un número bajo de capas apiladas tienen dimensiones nanométricas y se llaman nanografitos. Por lo tanto, es preferible que el nanorelleno se ponga en contacto preliminarmente con un líquido, para

obtener, mediante sonicación y según el nanorelleno, el desenredado de los nanotubos de carbono o una exfoliación, en mayor o menor medida, del grafito o nanografito. Este procedimiento provoca una mejora en el contacto entre el nanorelleno y el derivado de serinol que contiene un anillo de pirrol, causando también un aumento en el área expuesta del nanorelleno.

5 De acuerdo con la presente invención, el término “sonoquímica” indica la disciplina fisicoquímica que estudia las reacciones químicas que ocurren en una solución irradiada por ultrasonido. Esta irradiación da lugar, para una intensidad del rango por encima de un umbral dado, a un fenómeno de cavitación en la solución. Las microcavidades gaseosas (burbujas) presentes en la solución, sujetas a expansiones y contracciones posteriores inducidas por el campo de presión acústica oscilante, se expanden y luego implosionan, produciendo áreas de temperatura y presión muy altas. En estas condiciones extremas, pueden ocurrir reacciones químicas de considerable interés en el campo de la síntesis de sustancias orgánicas, de los procesos de polimerización y de la degradación de sustancias tóxicas y dañinas. Con la aplicación de técnicas de sonicación, también es posible obtener materiales amorfos que, fuera de las condiciones extremas típicas de la sonicación, tenderían naturalmente a cristalizar.

15 El procedimiento para eliminar el solvente, de acuerdo con el punto d), de la mezcla obtenida, puede llevarse a cabo utilizando cualquier método adecuado para eliminar el solvente, como la evaporación al vacío, el secado por aspersión, etc.

20 La mezcla obtenida después de eliminar el solvente de la mezcla que contiene el compuesto de fórmula (I) y el alótropo de carbono, puede someterse a una etapa e) adicional, en la que la energía se transfiere a la composición.

25 La reacción de adición, que conduce a la formación del aducto, se obtiene con la transferencia de energía al sistema formado por la molécula que contiene el anillo de pirrol unido a un diol y por el alótropo de carbono. La transferencia de energía se produce con el fin de mejorar la interacción entre la molécula que contiene el anillo de pirrol unido a un diol y el alótropo de carbono.

30 Si no hay transferencia de energía, se obtiene una interacción más débil entre el anillo de pirrol unido al diol y el alótropo de carbono. Una interacción más débil provoca la liberación parcial del alótropo de carbono de la molécula que contiene el anillo de pirrol unido a un diol, especialmente si el aducto está en un entorno polar.

Las formas de energía que pueden transferirse a la composición para permitir su formación son:

- 35 - energía mecánica,
- energía térmica
- fotones

40 Energía mecánica

La mezcla obtenida entre el nanorelleno y al menos un derivado de serinol que contiene un anillo de pirrol, obtenido mediante el proceso descrito anteriormente en las etapas a-c, ii, se trató utilizando un proceso mecánico.

45 El tratamiento mecánico consiste en colocar el polvo obtenido (nanorelleno/SP) en un recipiente equipado con bolas de acero inoxidable. Después de cerrar el frasco, se coloca en una mitra planetaria y se deja girar a una velocidad de 200 a 500 rpm para tiempos de 1 a 360 minutos. El polvo se decanta inmediatamente después.

50 El tratamiento mecánico al que se hace referencia se usa tanto para inducir el trastorno (exfoliación en el caso del grafito) con el fin de obtener una mejor distribución de SP en el nanorelleno, y para inducir la formación de una interacción mucho más estable.

55 Esto es posible ya que la posibilidad de inducir reacciones químicas en mezclas secas al someterlas a fuerzas mecánicas es conocida en química. La mecanoquímica es una rama de la química que no es muy conocida, pero que suscita gran interés, dada su naturaleza respetuosa con el medio ambiente. Un proceso mecanoquímico se puede desencadenar simplemente mediante el uso de un mortero y la mano del mortero o sistemas más voluminosos que funcionan de manera simple, como los molinos de bolas, que se utilizan tanto en la industria farmacéutica como en la industria alimentaria.

60 Los molinos de bolas planetarios contienen reactores cilíndricos, frascos, mantenidos en posición vertical en una plataforma giratoria. En los molinos con frascos que contienen bolas, se explota la colisión entre bolas, que normalmente está entre 5 y 50 en número. La eficiencia con la que opera un molino dado en relación con una transformación mecanoquímica dada está íntimamente ligada a la frecuencia de colisiones entre las bolas y la pared interna de la el recipiente y a la energía mecánica transferida. Estas cantidades a su vez dependen de la dinámica de las bolas, de su número y tamaño, de la frecuencia de oscilación o funcionamiento del molino y de la cantidad total de polvo dentro del reactor.

Energía térmica

La mezcla obtenida entre el nanorelleno y al menos un derivado de serinol que contiene un anillo de pirrol, obtenida mediante el proceso descrito anteriormente en las etapas a-c, se trata por medio de un proceso térmico.

5 El tratamiento térmico consiste en colocar el polvo obtenido (nanorelleno/SP) en un matraz de reacción provisto de refrigerante o en un vial sellado. Después de colocar el reactor en una placa de calentamiento, la reacción se realiza a una temperatura de 130 a 180°C. El calentamiento se mantiene durante un mínimo de 2 a 12 horas. El tratamiento térmico induce la formación de interacciones estables.

10 Fotonos

La mezcla obtenida entre el nanorelleno y al menos un derivado de serinol que contiene un anillo de pirrol, obtenida mediante el proceso descrito anteriormente en las etapas a-c, se trata mediante un proceso de irradiación utilizando una lámpara con una longitud de onda adecuada.

15 El tratamiento con fotonos consiste en colocar el polvo obtenido (nanorelleno/SP) en un cristizador de laboratorio formando una capa delgada o colocando el polvo en un vial de cuarzo sellado. Después de colocar el reactor dentro de un cuarto oscuro equipado con una lámpara de mercurio de baja presión de 254 nm (o usando un reactor Rayonet® equipado con el mismo tipo de lámpara), la mezcla se irradia por tiempos variables de 30 a 180 minutos. Después de este tiempo la mezcla se decanta y se analiza.

20 Con un aducto de acuerdo con la presente invención es posible obtener suspensiones de nanorellenos de carbono estables tanto en medios acuosos como en otros sustratos, tales como compuestos poliméricos o gomas, obteniendo así productos homogéneos que tienen las propiedades específicas de los nanorellenos de carbono, tales como propiedades mecánicas, alta conductividad eléctrica, resistencia a altas temperaturas, propiedades ignífugas.

25 Con un aducto de acuerdo con la presente invención, también es posible obtener capas uniformes y continuas de rellenos negros sobre diferentes sustratos para obtener superficies altamente conductoras.

30 A continuación, se describirán algunos ejemplos de preparación del aducto que comprende serinol pirrol o un derivado del mismo y un alótropo de carbono de acuerdo con la presente invención.

35 El aducto de acuerdo con la presente invención se ilustrará mejor a través de los ejemplos a continuación, que ilustran los pasos operativos del proceso para la preparación de este aducto.

Las características y ventajas de la invención serán más evidentes a partir de la descripción de las realizaciones preferidas, mostradas a modo de ejemplo no limitativo en los dibujos adjuntos, en los que:

- 40 - La fig. 1 muestra el espectro IR de la composición de acuerdo con el Ejemplo 1;
- La fig. 2 muestra el espectro UV de la composición de acuerdo con el Ejemplo 1;
- 45 - La fig. 3 muestra el espectro IR de la composición de acuerdo con el Ejemplo 2;
- La fig. 4 muestra el espectro UV de la composición de acuerdo con el Ejemplo 2;
- La fig. 5 muestra el espectro IR de la composición de acuerdo con el Ejemplo 4;
- 50 - La fig. 6 muestra el espectro UV de la composición de acuerdo con el Ejemplo 4;
- La fig. 7 muestra el espectro UV de la composición de acuerdo con el Ejemplo 4;
- La fig. 8 muestra el espectro IR de la composición de acuerdo con el Ejemplo 5;
- 55 - La fig. 9 muestra el espectro UV de la composición de acuerdo con el Ejemplo 5;
- La fig. 10 muestra el espectro UV de la composición de acuerdo con el Ejemplo 5;
- 60 - La fig. 11 muestra el espectro IR de la composición de acuerdo con el Ejemplo 6;
- La fig. 12 muestra el espectro UV de la composición de acuerdo con el Ejemplo 6;
- La fig. 13 muestra una fotografía con microscopio electrónico de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 14;
- 65 - La fig. 14 muestra una fotografía con microscopio electrónico de la dispersión de acuerdo con el Ejemplo 14;

- La fig. 15 muestra la dependencia del módulo dinámico G' en la amplitud de la deformación de la composición de acuerdo con los Ejemplos 16, 17, 18.

EJEMPLOS

5 Las composiciones obtenidas por medio de los ejemplos indicados a continuación se analizaron de la siguiente manera:

10 - análisis infrarrojo (FT-IR usando gránulo de KBr): se utilizaron relaciones en peso de aducto/KBr de 1:500 y aproximadamente 80 mg de mezcla para formar el gránulo. El gránulo se analizó mediante un espectrofotómetro IR de Transformada de Fourier (espectrómetro Varian 640-IR FT-IR con opción ATR). Las muestras se irradiaron en un rango de 2.5 a 20 μm (o de 4000 a 500 cm^{-1})

15 - Espectroscopia UV: se colocaron las suspensiones de aducto (3 mL), utilizando una pipeta Pasteur, en cubetas de cuarzo con una longitud de trayectoria óptica de 1 cm. (volumen 1 o 3 ml) y se analiza utilizando un espectrofotómetro UV-Vis. El instrumento se reinició con solvente puro y se registró un espectro UV de 200-340 nm. Se registró un blanco del solvente utilizado. El espectro UV-visible indicó la intensidad de absorción en función de la longitud de onda de la radiación de 200 a 750 nm.

20 - DLS (Dynamic Light Scattering): el polvo de aducto se dispersó en agua por sonicación durante 10 minutos. Se realizó un primer análisis recogiendo la porción suspendida (3 ml) y colocándola en una cubeta de cuarzo con una longitud de trayectoria óptica de 1 cm (volumen 1 o 3 ml). En paralelo, la mezcla sonicada se colocó en un tubo de centrifuga Falcon. Las suspensiones se centrifugaron y analizaron progresivamente: (i) 9000 rpm durante 5 minutos; (ii) 9000 rpm durante 30 minutos. La evaluación de la distribución de tamaño por intensidad (Intensidad% -d. nm) se realizó para todas las muestras.

25 - Estabilidad en agua: después del tratamiento, el polvo se colocó en un vial de laboratorio, se añadió agua (concentración de 1 mg/ml) y se sometió a sonicación durante 10 minutos, después de lo cual se evaluó visualmente el grado de decantación.

30 Ejemplo 1

Aducto de 2-(2,5-dimetil-1H-pirrol-1-il)-1,3-propandiol (llamado Serinol pirrol, indicado a continuación como SP) con grafito.

35 El grafito utilizado fue Synthetic Graphite 8427, adquirido de Asbury Graphite Mills Inc., con un contenido mínimo de carbono de 99.8% en peso y un área de superficie de 330 m^2/g .

40 Se alimentaron 10 g de grafito (NanoG) y 50 ml de acetona en un matraz de fondo redondo de un solo cuello de 250 ml. La suspensión se sometió a sonicación en un baño ultrasónico de 2 litros con una potencia de 260 vatios durante 15 minutos. Después de este tiempo, se añadió una solución de 2.35 g de SP en 50 ml de acetona. La suspensión resultante se sometió a sonicación durante 15 minutos más. El solvente se eliminó a presión reducida. Se obtuvo un polvo que consistía en grafito con SP adsorbido (aducto de grafito/SP).

45 12 g de aducto de grafito/SP se colocaron en un frasco de acero inoxidable con una capacidad de 200 ml y que contiene 5 bolas de acero inoxidable. La el recipiente se colocó en un molino planetario y se giró a 300 rpm durante tiempos sucesivos: 1 hora, 1 hora más, 1 hora más, 3 horas más. Después de los tiempos de molienda indicados, se recogieron 500 mg de polvo y se lavaron con agua. El lavado se realizó de la siguiente manera: se agregaron 16 ml de agua a 500 mg de polvo. La suspensión así obtenida, formada por SP/grafito y agua, se sometió a sonicación en un baño ultrasónico de 2 litros con una potencia de 260 vatios durante 15 minutos. Luego se centrifugó a 4000 rpm durante 10 minutos, utilizando tubos de centrifuga Falcon de 15 ml y una centrifuga de mesa (centrifuga 4206-ALC). El sobrenadante se eliminó simplemente por vertido. El procedimiento se repitió hasta que no se observó SP en el agua de lavado. En este ejemplo se repitió 8 veces. La verificación de la presencia de SP en el agua de lavado se realizó mediante análisis por TLC y GC-MS. Después del lavado no. 6, ya no se observó la presencia de SP en la placa (análisis TLC). El análisis GC-MS no detectó la presencia de SP. El polvo se secó a presión reducida (70 mmHg) y a 40°C.

50 Las muestras de aducto recogidas después de los tiempos de molienda indicados y lavados como se ilustra se caracterizaron por el análisis FT-IR realizado preparando un gránulo de la muestra de aducto en KBr.

60 La muestra de aducto molida durante 6 horas se lavó de acuerdo con el procedimiento indicado y las aguas de lavado se analizaron mediante espectroscopia UV. El espectro UV no muestra absorción.

65 La muestra de nanoG lavada cuyas aguas de lavado no mostraron absorción se analizaron mediante espectroscopia infrarroja (IR). La fig. 1 muestra el espectro SP (Figura 1 letra a) del nanoG inicial (Figura 1 letra b), de nanoG después

de la reacción y el lavado (La fig. 1 letra c). El espectro de IR en la fig. 1-c muestra los picos SP característicos, lo que confirma la formación del aducto estable nanoG-SP.

También se preparó una suspensión con la muestra de nanoG tratada con SP después de 6 horas de trituración y después del lavado. La suspensión, que tenía una concentración de 1 mg/ml, se sometió a sonicación durante 10 minutos y se analizó mediante espectroscopia ultravioleta (UV). Los espectros UV se registraron inmediatamente después de la sonicación y después de 24 horas y mostraron la misma absorbancia.

La fig. 2 muestra el espectro registrado después de 24 horas.

La suspensión se centrifugó a 2000 rpm, durante 5 minutos y durante 30 minutos. Después de la centrifugación durante 30 minutos, el análisis UV mostró una absorbancia reducida con respecto a la medida en $t = 0$, sin centrifugación.

Ejemplo 2

Aducto de SP con grafito.

El ejemplo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, pero con una relación nanoG/SP de 1 a 2 en moles. Los moles de nanoG se consideran moles de anillo de benceno, calculados asumiendo que el nanoG es 100% de carbono.

Las muestras de aductos recogidas después de los tiempos de molienda y lavado indicados, como se ilustra, se caracterizaron por un análisis FT-IR realizado preparando un gránulo de la muestra de aducto en KBr.

La muestra de aducto molida durante 6 horas se lavó de acuerdo con el procedimiento indicado y las aguas de lavado se analizaron mediante espectroscopia UV. El espectro UV no mostró absorción. La muestra de nanoG lavada cuyas aguas de lavado no mostraron absorción se analizaron mediante espectroscopia infrarroja (IR). La fig. 3 muestra el espectro SP (Figura 3 letra a) del nanoG inicial (Fig. 3 letra b), de nanoG después de la reacción y el lavado (Figura 3 letra c). El espectro de IR en la fig. 3-c muestra los picos característicos de SP, confirmando la formación del aducto estable de nanoG-SP.

También se preparó una suspensión con la muestra de nanoG tratada con SP después de 6 horas de trituración y después del lavado. La suspensión, que tenía una concentración de 1 mg/ml, se sometió a sonicación durante 10 minutos y se analizó mediante espectroscopia ultravioleta (UV). Los espectros UV se registraron inmediatamente después de la sonicación y después de 24 horas y mostraron la misma absorbancia.

La fig. 4 muestra el espectro registrado después de 24 horas.

Ejemplo 3

Aducto de SP con MWCNT.

Los nanotubos de carbono de multipared(MWCNT) utilizados fueron series NC7000 de NANOCYL Inc. Una suspensión de 0.100 g de CNT en 30 ml de acetona se sometió a sonicación en un baño ultrasónico de 2 litros con una potencia de 260 vatios durante 30 minutos. Se añadieron 15 ml de una solución de acetona que contenía 0.100 g de SP a esta suspensión. La suspensión resultante se sometió a sonicación de nuevo durante 30 minutos. El solvente se eliminó con un evaporador rotatorio, obteniéndose un residuo sólido. El polvo sin solvente obtenido de este modo consistía en SP adsorbido en CNT. Se colocaron 0.200 g de este polvo en un recipiente de acero inoxidable con una capacidad de 200 ml y que contiene 5 bolas de acero inoxidable. El recipiente se giró a 300 rpm durante 15 minutos a temperatura ambiente. 2 mg del polvo así obtenido se colocaron en H₂O (2 ml) y se sometieron a sonicación durante 30 minutos.

También se preparó una suspensión con la muestra de CNT tratada con SP después de 15 minutos de molienda y después del lavado. La suspensión, que tenía una concentración de 1 mg/ml, se sometió a sonicación durante 10 minutos y se analizó mediante espectroscopia UV. Los espectros UV se registraron inmediatamente después de la sonicación y después de 12 horas y mostraron la misma absorbancia.

Ejemplo 4

Aducto de SP con negro de humo.

El negro de humo utilizado fue Carbon Black N326 (CB) (Cabot), con las siguientes propiedades: diámetro promedio de 30 nm de las partículas esféricas, área de superficie de 77 m²/g (determinada por la absorción de nitrógeno), absorción de DBP de 85 ml/100 g. Se agregó 1 g de negro de humo y 15 ml de acetona a un matraz de fondo redondo de un solo cuello de 100 ml. La suspensión se sometió a sonicación en un baño ultrasónico durante 15 minutos. Después de este tiempo, se añadió una solución de 0.235 g de SP en 15 ml de acetona. La suspensión resultante se

sometió a sonicación durante 15 minutos más. El solvente se eliminó a presión reducida. Se obtuvo un polvo que consiste en negro de humo con SP absorbido (aducto CB/SP).

5 0.700 g de aducto CB/SP se colocaron en un vial de 30 ml equipado con agitador magnético. La mezcla de reacción se calentó a la temperatura de 180°C durante 2 horas. Después de este tiempo, el polvo se enfrió a 25°C.

10 El polvo se colocó luego en un embudo Buchner con filtro y se lavó repetidamente con agua destilada. El agua de lavado era incolora. La presencia de SP en el agua de lavado se verificó mediante análisis por TLC y GC-MS. Después del lavado no. 6, ya no se observó la presencia de SP en la placa (análisis TLC). El análisis GC-MS no detectó la presencia de SP.

Las muestras de aducto recogidas después de los tiempos de calentamiento indicados y lavados como se ilustra se caracterizaron por un análisis FT-IR que preparó un gránulo de la muestra de aducto en KBr.

15 La muestra de aducto tratada durante 2 horas a 180°C se lavó de acuerdo con el procedimiento indicado y las aguas de lavado se analizaron mediante espectroscopia UV. El espectro UV no muestra absorción.

20 La muestra de negro de humo lavado cuyas aguas de lavado no mostraron absorción se analizaron mediante espectroscopia infrarroja (IR). La Figura 5 muestra el espectro SP (Figura 5 letra a) del negro de humo de partida (Figura 5 letra b), del negro de humo después de la reacción y el lavado (Figura 5 letra c). El espectro de IR en la fig. 5-c muestra los picos característicos de SP, confirmando la formación del aducto de negro de humo-SP estable.

25 También se preparó una suspensión con la muestra de negro de humo tratada con SP después de calentar a 180°C durante 2 horas y después del lavado. La suspensión, que tenía una concentración de 1 mg/ml, se trató con ultrasonidos durante 10 minutos y se analizó mediante espectroscopia ultravioleta (UV). Los espectros UV se registraron inmediatamente después de la sonicación y después de 24 horas y mostraron la misma absorbancia. La fig. 6 muestra el espectro registrado después de 24 horas.

30 La suspensión se centrifugó luego a 2000 rpm, durante 5 minutos y durante 30 minutos, sin observar ninguna reducción de la absorbancia en el espectro de absorción de UV como se muestra en la FIG. 7.

Ejemplo 5

35 Aducto de SP con negro de humo.

El ejemplo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4, pero con relaciones de negro de humo/SP de 1 a 2 en moles. Los moles de negro de humo están diseñados como los moles de anillo de benceno, calculados asumiendo que el negro de humo es 100% carbono.

40 La muestra de aducto tratada durante 2 horas a 180°C se lavó de acuerdo con el procedimiento indicado y las aguas de lavado se analizaron mediante espectroscopia UV. El espectro UV no muestra absorción.

45 La muestra de negro de humo lavado, cuyas aguas de lavado no mostraron absorción, se analizó mediante espectroscopia infrarroja (IR). La Fig. 8 muestra el espectro SP (Figura 8 letra a) del negro de humo inicial (Figura 8 letra b), del carbono después de la reacción y el lavado (Figura 8 letra c). El espectro de IR en la fig. 8-c muestra los picos característicos de SP, lo que confirma la formación del aducto de negro de humo-SP estable.

50 También se preparó una suspensión con la muestra de negro de humo tratada con SP después de calentar a 180°C durante 2 horas y después del lavado. La suspensión, que tenía una concentración de 1 mg/ml, se sometió a sonicación durante 10 minutos y se analizó mediante espectroscopia ultravioleta (UV). Los espectros UV se registraron inmediatamente después de la sonicación y después de 24 horas y mostraron la misma absorbancia. La fig. 9 muestra el espectro registrado después de 24 horas.

55 La suspensión se centrifugó luego a 2000 rpm, durante 5 minutos y durante 30 minutos, sin observar ninguna reducción de la absorbancia en el espectro de absorción de UV como se muestra en la FIG. 10.

Ejemplo 6

60 Aducto de SP con nanografito.

El grafito utilizado fue Synthetic Graphite 8427, adquirido de Asbury Graphite Mills Inc., con un contenido mínimo de carbono del 99.8% en peso y un área de superficie de 330 m²/g.

65 10 g de grafito se colocaron y 100 ml de acetona en un matraz de fondo redondo de un solo cuello de 250 ml. La suspensión se sometió a sonicación con un baño ultrasónico durante 15 minutos. Después de este tiempo, se añadió una solución de 2.33 g de SP en 20 ml de acetona. La suspensión resultante se sometió a sonicación durante 15

minutos más. El solvente se eliminó a presión reducida. Se obtuvo un polvo que consistía en grafito con SP adsorbido (aducto de grafito/SP).

5 0.300 g de aducto de grafito/SP se colocaron en un vial de 30 ml equipado con agitador magnético. La mezcla de reacción se calentó a la temperatura de 180°C durante 2 horas. Después de este tiempo, el polvo se enfrió a 25°C. El polvo se colocó luego en un embudo Buchner con filtro y se lavó repetidamente con agua destilada. El filtrado era incoloro. El agua de lavado se analizó mediante espectroscopía UV.

10 Las muestras de aducto recogidas después de los tiempos de tratamiento térmico indicados y lavados como se ilustra se caracterizaron por un análisis FT-IR realizado preparando un gránulo de la muestra de aducto en KBr.

La muestra de aducto calentada a 180°C durante 2 horas se lavó de acuerdo con el procedimiento indicado y las aguas de lavado se analizaron mediante espectroscopía UV. El espectro UV no mostró absorción.

15 La muestra de nanoG lavada cuyas aguas de lavado no mostraron absorción se analizaron mediante espectroscopía infrarroja (IR). La Fig. 11 muestra el espectro SP (Fig. 11 letra a) del nanoG de inicio (Fig. 11 letra b), de nanoG después de la reacción y el lavado (Fig. 11 letra c). El espectro de IR en la fig. 11-c muestra los picos característicos de SP, confirmando la formación del aducto estable de nanoG-SP.

20 También se preparó una suspensión con la muestra de nanoG tratada con SP después de calentar a 180°C durante 2 horas y después del lavado. La suspensión, que tenía una concentración de 1 mg/ml, se sometió a sonicación durante 10 minutos y se analizó mediante espectroscopía ultravioleta (UV). Los espectros UV se registraron inmediatamente después de la sonicación y después de 24 horas y mostraron la misma absorbancia. La fig. 12 muestra el espectro registrado después de 24 horas.

25 La suspensión se centrifugó a 2000 rpm, durante 5 minutos y durante 30 minutos. Después de la centrifugación durante 30 minutos, el análisis UV no mostró una absorbancia reducida con respecto a la absorbancia medida en $t = 0$, sin centrifugación.

30 Ejemplo 7

Aducto de SP con MWCNT.

35 Los nanotubos de carbono de multipared(MWCNT) utilizados en este ejemplo se prepararon de acuerdo con el procedimiento indicado en el documento EP2213369A1.

40 1 g de CNT se dispersó en 150 ml de acetato de etilo. La suspensión resultante se sometió a sonicación durante 30 minutos. Se añadieron 15 ml de una solución de acetato de etilo que contenía 117.5 mg de SP a la suspensión. La suspensión resultante se sometió a sonicación nuevamente durante 30 minutos, y luego el solvente se evaporó con un evaporador rotatorio, obteniendo un residuo sólido granulado que se rompió mecánicamente y se tamizó para obtener un polvo fluido consistente en SP adsorbido en la CNT. El polvo se extendió sobre una placa de vidrio plano, para formar una capa delgada de material, y se irradió a 254 nm durante 3 horas. Cada 30 minutos, el material se volvió a mezclar y se extendió sobre la placa de vidrio nuevamente. 2 mg del polvo así obtenido se colocaron en H₂O (2 ml) y se sometieron a sonicación durante 30 minutos.

45 Se preparó una suspensión acuosa con la muestra de CNT/SP tratada durante 3 horas con exposición a UV. La suspensión, que tenía una concentración de 1 mg/ml, se sometió a sonicación durante 10 minutos y se analizó mediante espectroscopía UV. Los espectros UV se registraron inmediatamente después de la sonicación y después de 7 días y mostraron la misma absorbancia.

50 Ejemplo 8

Aducto de SP con MWCNT.

55 Los nanotubos de carbono de multipared (MWCNT) utilizados en este ejemplo se prepararon de acuerdo con el procedimiento indicado en el documento EP2213369A1. 2 g de CNT se dispersaron en 150 ml de acetato de etilo. La suspensión resultante se sometió a sonicación durante 30 minutos. Se añadieron 5 ml de una solución de acetato de etilo que contenía 43 mg de SP a la suspensión. La suspensión resultante se sometió a sonicación nuevamente durante 30 minutos, y luego el solvente se evaporó con un evaporador rotatorio, obteniendo un residuo sólido granulado que se rompió mecánicamente y se tamizó para obtener un polvo fluido consistente en SP adsorbido en la CNT. El polvo se transfirió a un tubo de cuarzo y se mantuvo en suspensión mediante un flujo de aire controlado introducido desde la parte superior del tubo. El tubo se irradió a 254 nm durante 1 hora.

65 Se preparó una suspensión acuosa con la muestra de CNT/SP tratada durante 1 hora con exposición a UV. La suspensión, que tenía una concentración de 1 mg/ml, se sometió a sonicación durante 10 minutos y se analizó

mediante espectroscopía UV. Los espectros UV se registraron inmediatamente después de la sonicación y después de 7 días y mostraron la misma absorbancia.

Ejemplo 9

Aducto de SP con grafito.

El grafito utilizado es Synthetic Graphite 8427, adquirido de Asbury Graphite Mills Inc., con un contenido mínimo de carbono de 99.8% en peso y un área de superficie de 330 m²/g.

Una suspensión de 0.100 g de NanoG en 5 ml de dimetilformamida se conicó durante 30 minutos. Se añadieron 2 ml de una solución de 0.100 g de SP en dimetilformamida a esta suspensión. La suspensión resultante se sometió a sonicación nuevamente durante 30 minutos y luego se eliminó el solvente con el evaporador rotatorio obteniendo un polvo fluido consistente en SP adsorbido en NanoG (aducto de grafito/SP). El polvo se colocó en un vial de cuarzo, para formar una capa delgada en una de las paredes del vial. El vial colocado horizontalmente se irradió a 254 nm durante 3 horas, durante las cuales el vial se hizo girar cada 30 minutos.

Se preparó una suspensión acuosa con la muestra de NanoG tratada con SP tratada durante 3 horas con exposición a UV. La suspensión, que tiene una concentración de 1 mg/ml, se sometió a sonicación durante 30 minutos y se analizó mediante espectroscopía UV. Los espectros UV se registraron inmediatamente después de la sonicación y después de 1 hora y mostraron la misma absorbancia.

Algunos ejemplos con respecto a las propiedades de conductividad eléctrica de los aductos de acuerdo con la presente invención se ilustran a continuación.

Ejemplo 10

Revestimiento a base de aducto de nanografito/SP sobre vidrio.

Se añadió agua desionizada en una proporción de 100 mg/ml al aducto de nanografito/SP preparado de acuerdo con el Ejemplo 2. La mezcla obtenida se mezcló con una espátula. Luego se preparó una capa de recubrimiento sobre vidrio extendiendo un frente de 2 ml de la mezcla con una barra (Printcoat Instruments) adecuada para depositar una capa con un espesor de 40 micrones. La capa de recubrimiento era negra, brillante y de aspecto homogéneo. El agua se retiró de la capa de recubrimiento en un horno durante 1 hora. Después de este tratamiento, la capa de recubrimiento era homogénea y de aspecto gris oscuro. La conductividad eléctrica de corriente continua (CC) se midió utilizando el método de sonda de cuatro puntos [L. J. Swartzendruber, Solid State Electron. 1964, 7, 413], utilizando un dispositivo manual FPP (Jandel Engineering Ltd., Reino Unido) con una sonda que contiene agujas de carburo de tungsteno (radio de la punta de 300 milímetros, distancia de aguja de 635 milímetros, carga 60 g) acoplada con un electrómetro Keithley 2601. Los datos fueron adquiridos y analizados por el software CSM/Win Semiconductor Analysis Program (MDC, US), y se detectó una resistividad de 2630 ohmios.

Ejemplo 11

Revestimiento a base de aducto de nanografito/SP sobre papel.

Se añadió agua desionizada en una proporción de 100 mg/ml al aducto de nanografito/SP preparado de acuerdo con el Ejemplo 2. La mezcla obtenida se mezcló con una espátula. Luego se preparó una capa de recubrimiento sobre papel extendiendo un frente de 2 ml de la mezcla con una barra (Printcoat Instruments) adecuada para depositar una capa con un espesor de 40 micrones. La capa de recubrimiento era negra y de apariencia homogénea. El papel con la capa depositada se dejó a temperatura y presión atmosférica durante 24 horas. Después de la evaporación de la fase acuosa, la capa de recubrimiento era homogénea y de aspecto negro/gris oscuro. La conductividad eléctrica de corriente continua (CC) se midió utilizando el método de sonda de cuatro puntos [L. J. Swartzendruber, Solid State Electron. 1964, 7, 413], utilizando un dispositivo manual FPP (Jandel Engineering Ltd., Reino Unido) con una sonda que contiene agujas de carburo de tungsteno (radio de la punta de 300 milímetros, distancia de aguja de 635 milímetros, carga 60 g) acoplada con un electrómetro Keithley 2601. Los datos fueron adquiridos y analizados por el software CSM/Win Semiconductor Analysis Program (MDC, EE. UU.). Se detectó una resistividad de 3550 ohmios.

Ejemplo 12 (Comparación)

Revestimiento a base de nanografito sobre papel.

El grafito utilizado fue Synthetic Graphite 8427, adquirido de Asbury Graphite Mills Inc., con un contenido mínimo de carbono del 99.8% en peso y un área superficial de 330 m²/g.

Se añadió agua desionizada en una proporción de 100 mg/ml al nanoG. La mezcla obtenida se mezcló con una espátula. Se intentó extender una capa de recubrimiento sobre papel, con un frente de 2 ml de la mezcla con una

5 barra (Printcoat Instruments) adecuada para depositar una capa con un espesor de 40 micrones. Sin embargo, no fue posible depositar una capa continua, ya que la mayor parte del nanoG permaneció unido a la barra. No obstante, la conductividad eléctrica de corriente continua (CC) se midió utilizando el método de sonda de cuatro puntos [L. J. Swartzendruber, Solid State Electron. 1964, 7, 413], utilizando un dispositivo manual FPP (Jandel Engineering Ltd., Reino Unido) con una sonda que contiene agujas de carburo de tungsteno (radio de la punta de 300 milímetros, distancia de aguja de 635 milímetros, carga 60 g) acoplada con un electrómetro Keithley 2601. Los datos fueron adquiridos y analizados por el software CSM/Win Semiconductor Analysis Program (MDC, EE. UU.). Se detectó una resistividad de 4,320,000 ohmios.

10 Ejemplo 13 (Comparación)

Recubrimiento a base de aductos de nanografito/dodecilsulfato sulfato de sodio (SDS) sobre papel.

15 El grafito utilizado fue Synthetic Graphite 8427, adquirido de Asbury Graphite Mills Inc., con un contenido mínimo de carbono del 99.8% en peso y un área superficial de 330 m²/g.

20 Se mezclaron 200 mg de NanoG y 200 mg de SDS. Se añadió agua desionizada en una proporción de 100 mg/ml a la mezcla de NanoG/SDS. La mezcla obtenida se mezcló con una espátula. Luego se preparó una capa de recubrimiento sobre papel extendiendo un frente de 2 ml de la mezcla con una barra (Printcoat Instruments) adecuada para depositar una capa con un espesor de 40 micrones. La capa de recubrimiento era negra y de apariencia homogénea. El papel con la capa depositada se dejó a temperatura y presión atmosférica durante 24 horas. La conductividad eléctrica de corriente continua (CC) se midió utilizando el método de sonda de cuatro puntos [L. J. Swartzendruber, Solid State Electron. 1964, 7, 413], utilizando un dispositivo manual FPP (Jandel Engineering Ltd., Reino Unido) con una sonda que contiene agujas de carburo de tungsteno (radio de la punta de 300 milímetros, distancia de aguja de 635 milímetros, carga 60 g) acoplada con un electrómetro Keithley 2601. Los datos fueron adquiridos y analizados por el software CSM/Win Semiconductor Analysis Program (MDC, EE. UU.). Se detectó una resistividad de 20000 ohmios, lo que indica una conductividad pobre. Como se puede deducir del ejemplo anterior, es posible obtener una capa de recubrimiento continuo y homogénea de rellenos negros también mezclándolos con surfactantes normales; sin embargo, esta capa de recubrimiento tiene una conductividad eléctrica pobre, lo que limita su uso.

30 A continuación, se ilustran algunos ejemplos con respecto a las propiedades de dispersabilidad de los aductos de acuerdo con la presente invención y las propiedades relacionadas de disipación de energía de los rellenos negros en los materiales en los que están dispersos.

35 Ejemplo 14

Dispersión de nanografito reaccionado con SP en látex de caucho natural.

40 El caucho natural utilizado fue el poli (1,4-cis-isopreno) de hevea brasiliensis, STR 20 producido por Thai Eastern Group. 0.05 gramos de aducto de nanographite/SP preparado de acuerdo con el Ejemplo 2 se agregaron a 10 ml de agua. La dispersión se sometió a sonicación luego en un baño ultrasónico de 2 litros con una potencia de 260 vatios durante 15 minutos. Se obtuvo una solución en la que no se observó la presencia de polvos. Esta solución se añadió a 0.84 gramos de látex. La dispersión obtenida se agitó con un agitador magnético durante 60 minutos y luego se sometió a sonicación durante 1 minuto. La precipitación se realizó luego agregando una solución de ácido sulfúrico 0.1 M. Se obtuvo un material compuesto a base de caucho natural que contiene nanografito. El análisis del microscopio electrónico de transmisión mostró una dispersión extremadamente homogénea del nanorelleno de carbono como se muestra en las Figs. 13 y 14.

50 Ejemplo 15

Dispersión de negro de humo reaccionado con SP en látex de caucho natural.

55 El caucho natural utilizado fue el poli (1,4-cis-isopreno) de hevea brasiliensis, STR 20 producido por Thai Eastern Group. 0.05 gramos de aducto de negro de humo/SP preparado de acuerdo con el Ejemplo 4 se agregaron a 10 ml de agua. La dispersión se sometió a sonicación luego en un baño ultrasónico de 2 litros con una potencia de 260 vatios durante 15 minutos. Se obtuvo una solución en la que no se observó la presencia de polvos. Esta solución se añadió a 0.84 gramos de látex. La dispersión obtenida se agitó con un agitador magnético durante 60 minutos y luego se sometió a sonicación durante 1 minuto. La precipitación se realizó luego agregando una solución de ácido sulfúrico 0.1 M. Se obtuvo un material compuesto homogéneo y continuo a base de caucho natural que contiene negro de humo.

60

Ejemplo 16 (Comparación)

Compuesto elastomérico con negro de humo como relleno de refuerzo.

- 5 29.39 g de poli (1,4-cis-isopreno), grado comercial SKI 3 (por Nizhnekamskneftechim Export), se introdujo en un mezclador interno Brabender® con una cámara de mezclado con un volumen de 50 cc y se masticó a 80°C durante 1 minuto. 10.29 g de negro de humo CB N326 (de Cabot), se agregaron, se mezclaron durante 5 minutos más y el compuesto obtenido se descargó a 145°C. El material compuesto preparado de esta manera se introdujo en el
- 10 mezclador interno a 80°C, agregando 1.47. g de ZnO (por Zincol Ossidi) y 0.59 g de ácido esteárico (de Aldrich), y se mezclaron durante 2 minutos. 0.66 g de azufre (de Solfotecnica) y 0.21 g de N-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS) (de Flexsys), se agregaron mezclando durante otros 2 minutos. El material compuesto se descargó a 90°C.

Ejemplo 17 (Comparación)

- 15 Compuesto elastomérico con negro de humo como relleno de refuerzo, en presencia de silano.

El compuesto se preparó de acuerdo con la preparación del Ejemplo 16. 1.10 g de bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro silano (TESPT) también se agregaron al compuesto junto con el negro de humo.

- 20 Ejemplo 18

Compuesto elastomérico con negro de humo tratado con SP como relleno de refuerzo, en presencia de silano.

- 25 El compuesto se preparó de acuerdo con la preparación del Ejemplo 16, el negro de humo usado para la preparación se trató previamente con SP (10.89 g) de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 4.

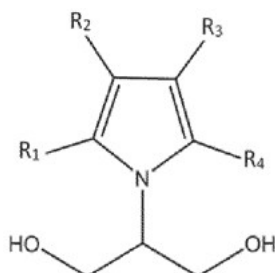
Caracterización mecánica dinámica de los compuestos del Ejemplo 16, Ejemplo 17 y Ejemplo 18.

- 30 Los compuestos de los Ejemplos 16, 17 y 18 se vulcanizaron a 151°C durante 30 minutos. Luego se midió el valor del módulo de cizallamiento dinámico, administrando una tensión sinusoidal a 50°C y 1 Hz de frecuencia, en una amplitud de la tensión que oscila entre el 0.1% y el 25%, utilizando un reómetro Monsanto RPA 2000.

- 35 Condiciones de funcionamiento: las muestras se mantuvieron en el instrumento a 50°C durante 90 segundos, luego se administró la tensión a 50°C en una amplitud de deformación que oscila entre el 0.1% y el 25%, con una frecuencia de 1 Hz, lo que aumenta la amplitud de la tensión en el rango indicado anteriormente. Este tratamiento fue implementado para cancelar la historia termomecánica previa. La administración de la tensión se repitió entonces con las mismas condiciones experimentales. La vulcanización se llevó a cabo a 150°C durante 30 minutos, con una frecuencia de 1.667 Hz y un ángulo de 6.98% (0.5 rad). La muestra vulcanizada se dejó en el instrumento durante 10 minutos a 50°C. La tensión sinusoidal se aplicó luego con las mismas condiciones indicadas anteriormente, dejando
- 40 la muestra en el instrumento durante 10 minutos a 50°C. La tensión sinusoidal se aplicó una vez de nuevo, con las mismas condiciones experimentales. La fig. 15 muestra la dependencia de la amplitud de la tensión del módulo dinámico G'. Se puede observar cómo el compuesto preparado en el Ejemplo 18 muestra un valor de módulo inferior a una tensión mínima y muestra una disminución menor del módulo con el aumento de la amplitud de la tensión. La reducción del módulo dinámico con la amplitud de tensión es un fenómeno conocido como el efecto Payne y se
- 45 correlaciona con la disipación de energía del material compuesto o de los rellenos negros.

REIVINDICACIONES

1. Aducto de un compuesto de fórmula (I)



(I)

5

en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C_1 - C_3 , alquenilo o alquinilo lineal o ramificado C_2 - C_{22} , arilo, alquilo-arilo lineal o ramificado C_1 - C_{22} , alquenilo-arilo lineal ramificado C_2 - C_{22} , o alquinilo-arilo lineal o ramificado C_2 - C_{22} , heteroarilo,

10

y un alótropo de carbono o sus derivados, en donde el carbono está hibridado en sp^2 .

2. Aducto según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: H, CH_3 , CH_2CH_3 , fenilo.

15

3. Aducto de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho alótropo de carbono o su derivado se seleccionan del grupo que consiste en: nanotubos de negro de humo, fullereno, de una sola pared o de múltiples paredes, grafeno, grafito con un número de capas de grafeno de 2 a 10000.

20

4. Aducto según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho derivado de alótropo de carbono contiene grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en:

- grupos funcionales oxigenados, preferiblemente hidroxilos, epoxis;

25

- grupos funcionales que contienen carbonilos, preferiblemente aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos;

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

30

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

5. Aducto según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho derivado de alótropo de carbono es óxido de grafito.

35

6. Aducto según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho derivado de alótropo de carbono es óxido de grafeno.

7. Proceso para la preparación de un aducto de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, que comprende los pasos de:

40

i. proporcionar una solución de un compuesto de fórmula (I) en un solvente polar prótico o aprótico;

ii. proporcionar una suspensión del alótropo de carbono en el solvente polar prótico o aprótico utilizado para la preparación de la solución mencionada en la etapa i;

45

iii. mezclar dicha solución y dicha suspensión;

iv. eliminar dicho solvente de dicha mezcla obtenida en la etapa iii;

50

v. proporcionar energía térmica y/o mecánica y/o energía de irradiación de fotones a la mezcla obtenida en el paso i

8. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque dicha energía térmica se proporciona a una temperatura de 50 a 180°C y durante un tiempo de 15 a 360 minutos.

55

9. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque dicha energía mecánica se proporciona durante un tiempo de 15 a 360 minutos.

5 10. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque dicha energía de irradiación de fotones se proporciona a una longitud de onda de 200 a 380 nm y durante un tiempo de 30 a 180 minutos.

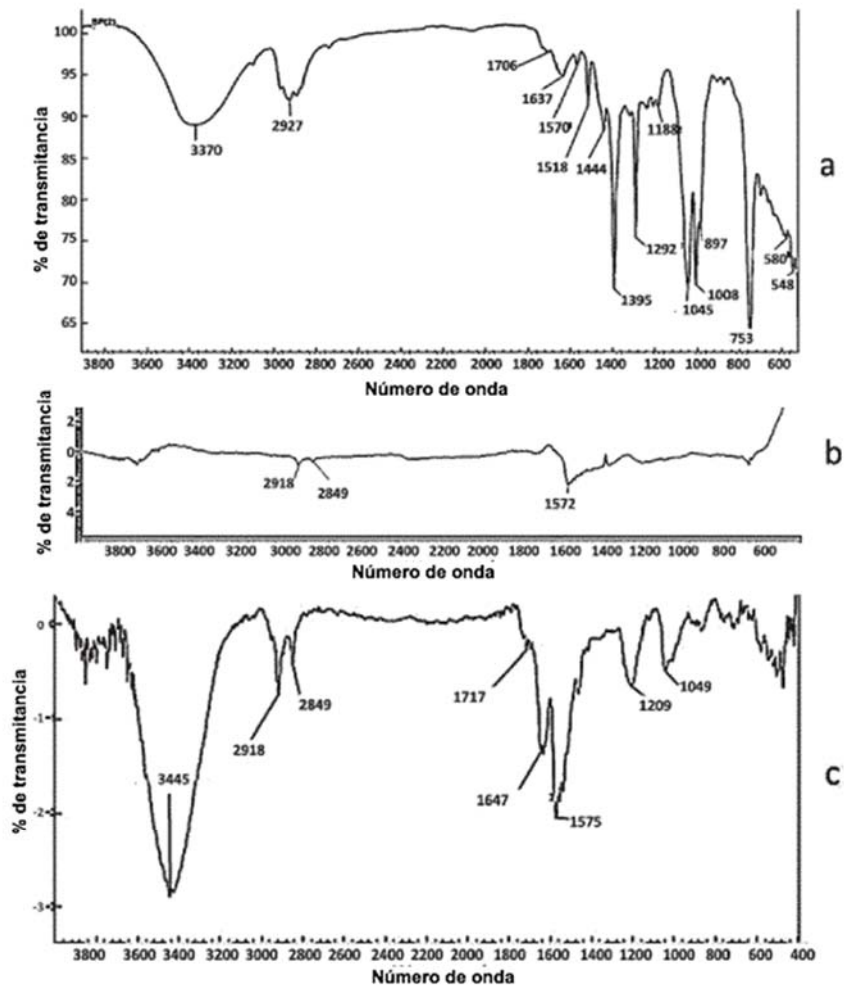


Fig. 1

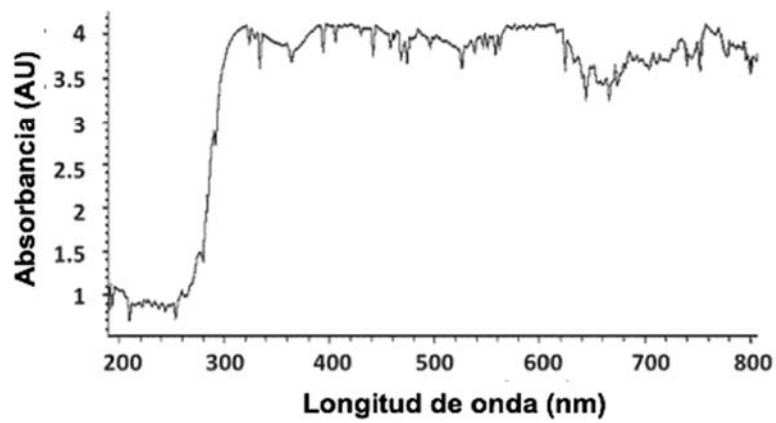


Fig. 2

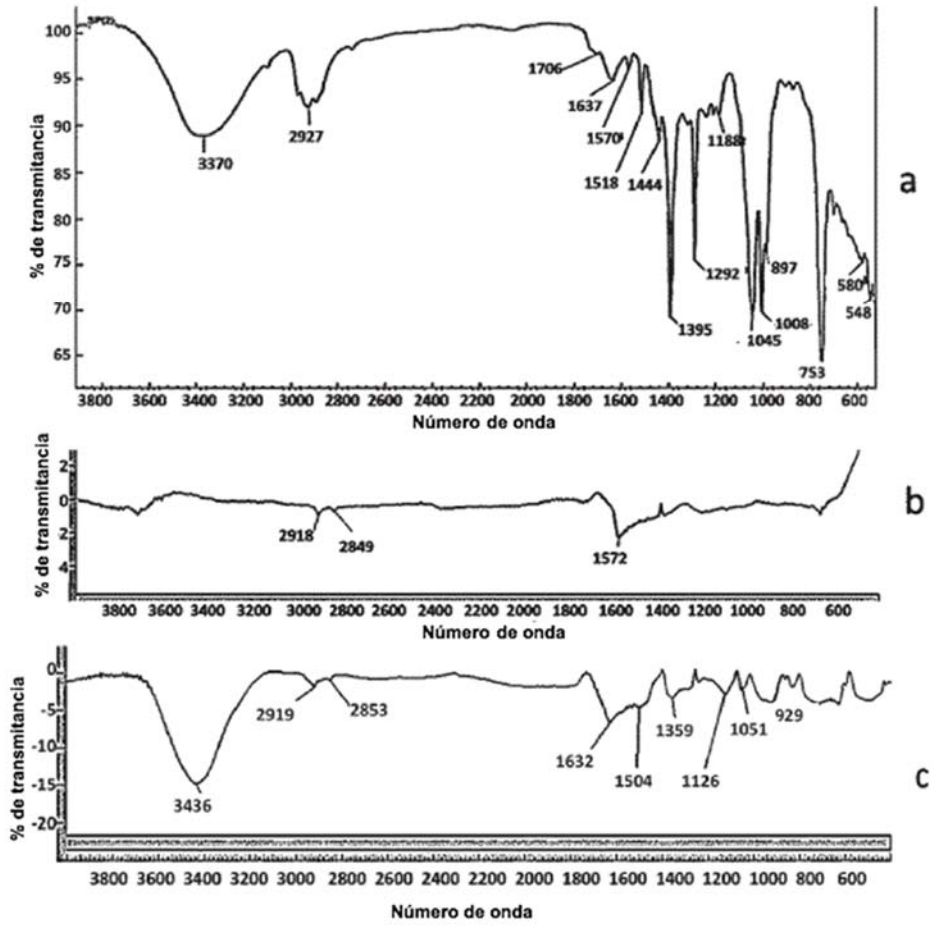


Fig. 3

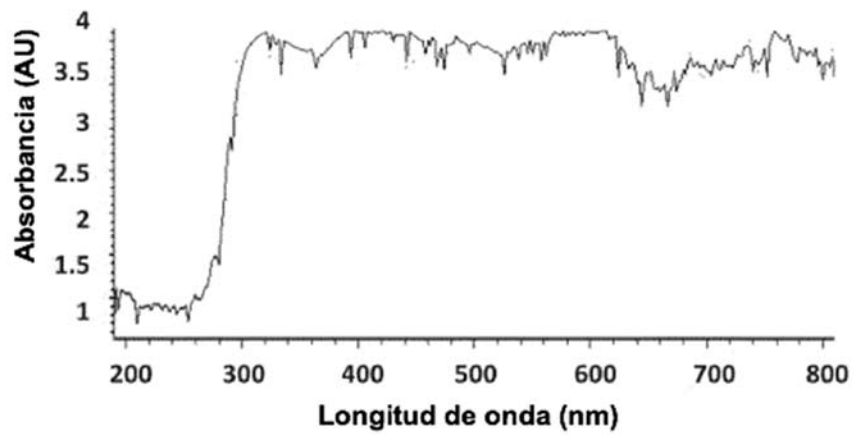


Fig. 4

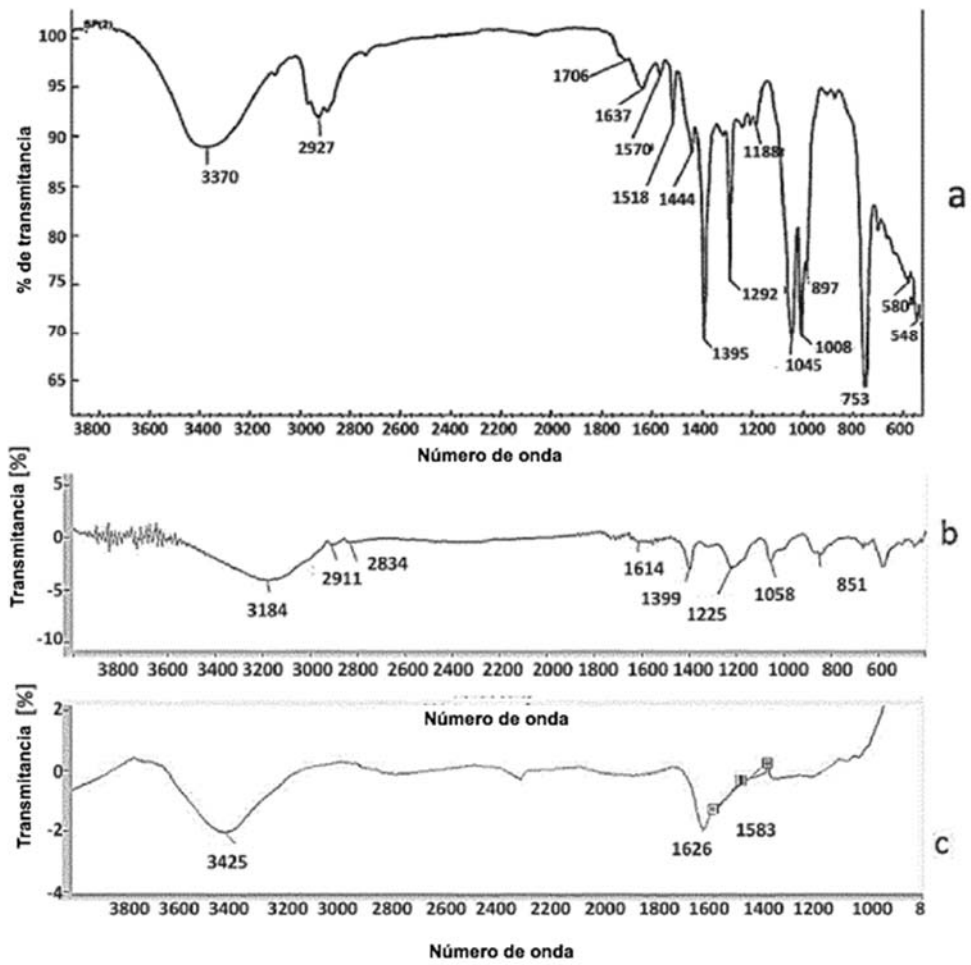


Fig. 5

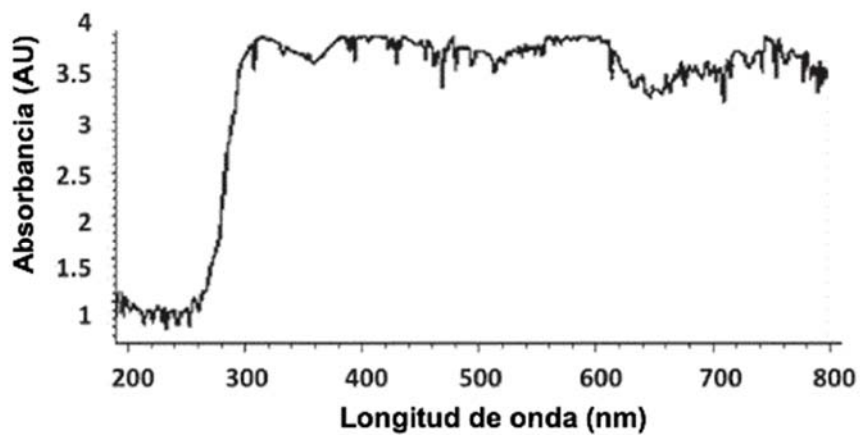


Fig. 6

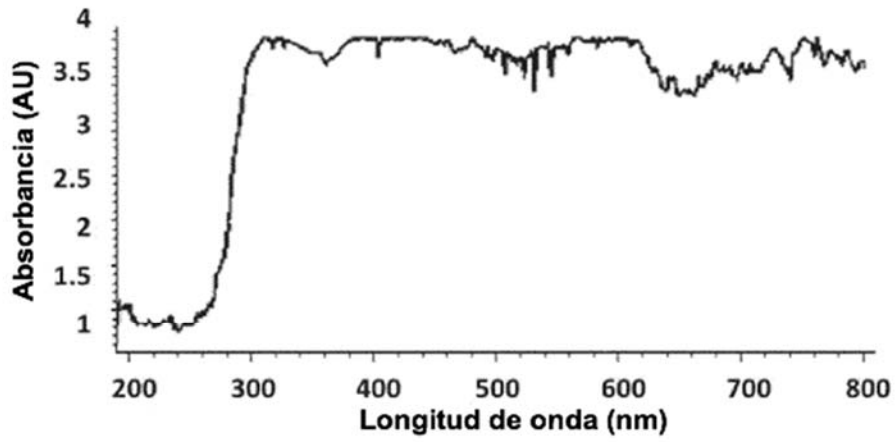


Fig. 7

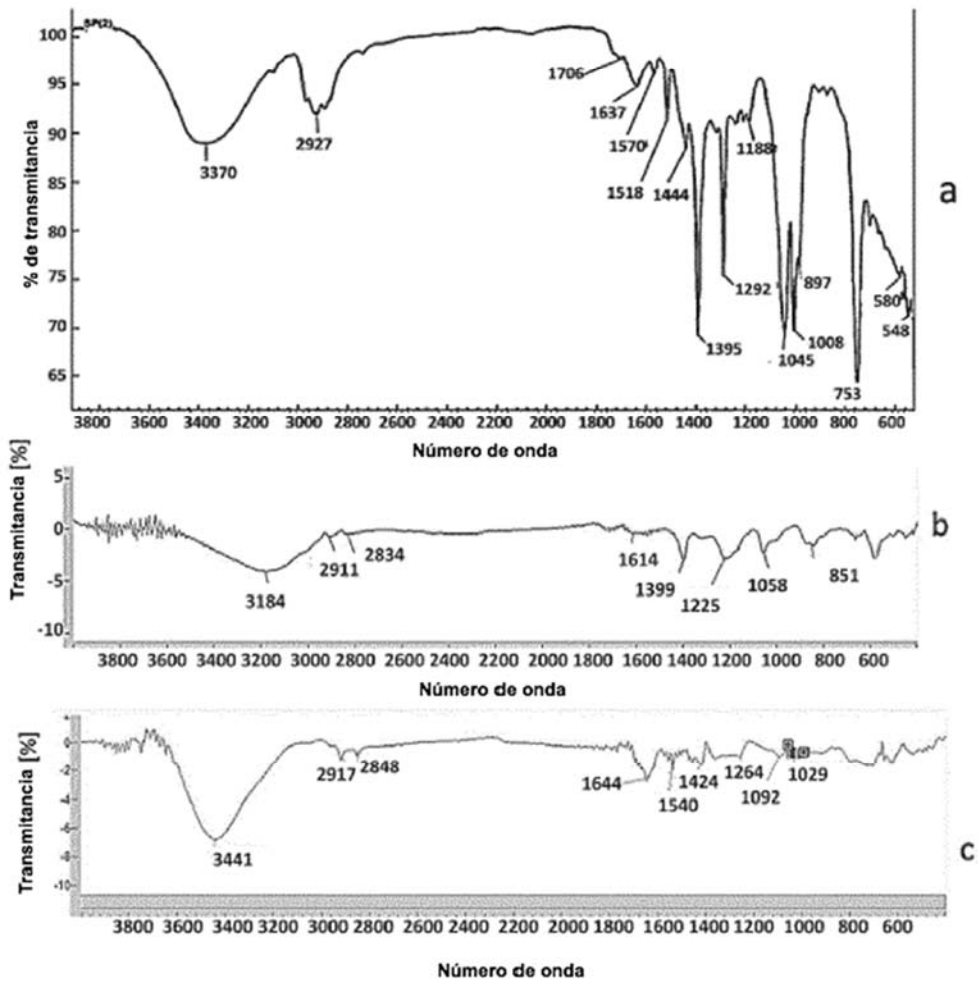


Fig. 8

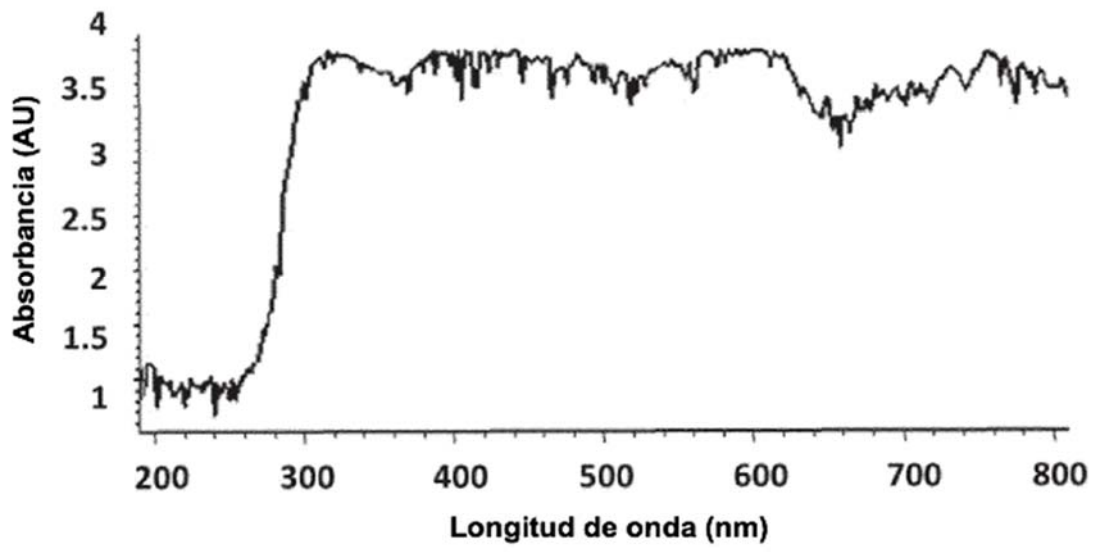


Fig. 9

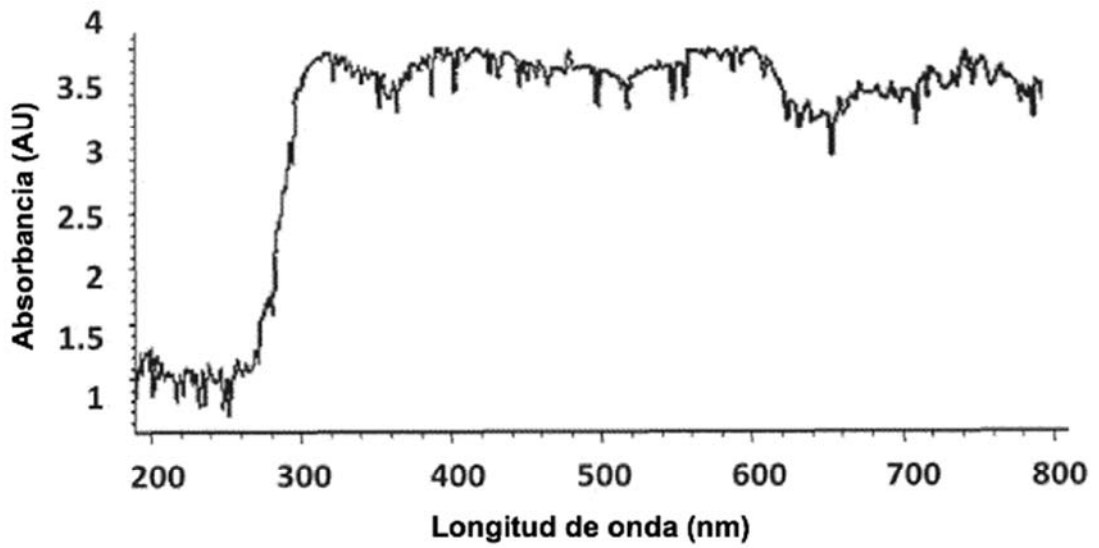


Fig. 10

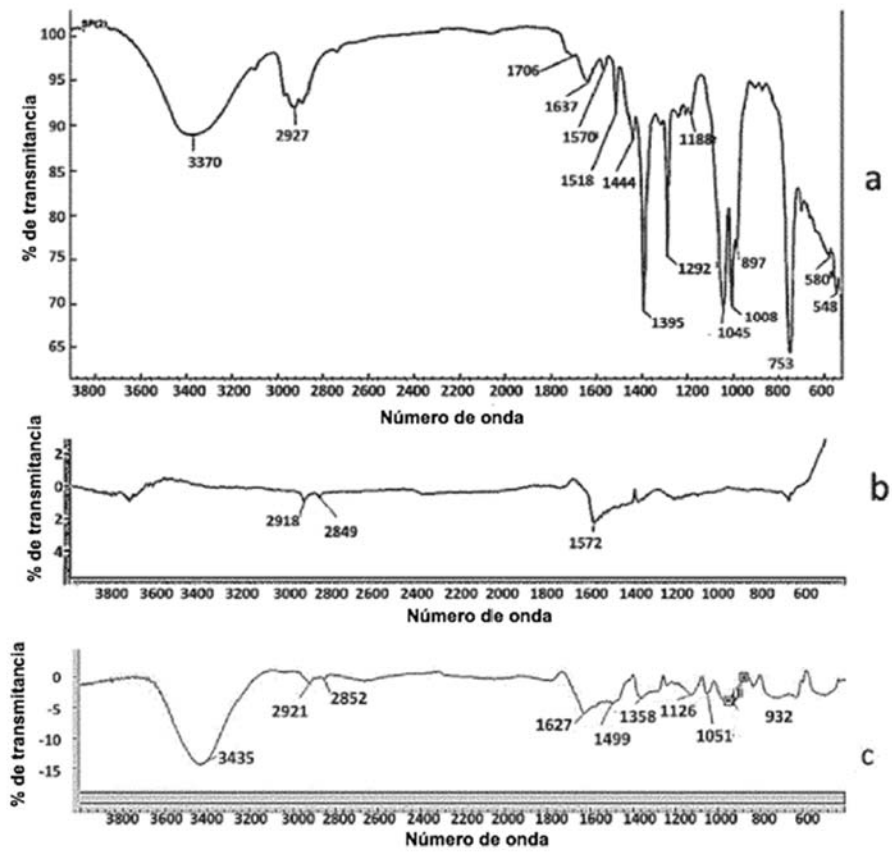


Fig. 11

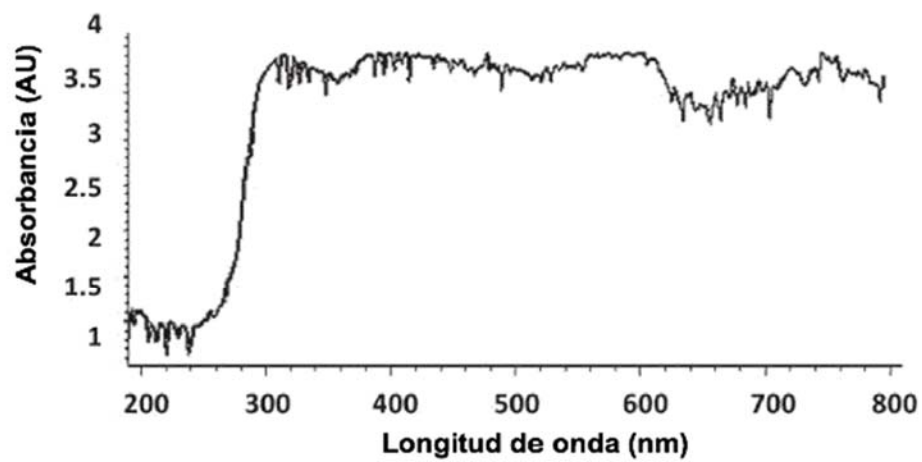


Fig. 12

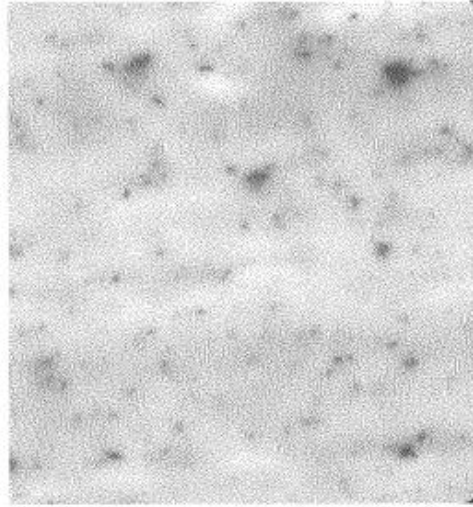


Fig. 13

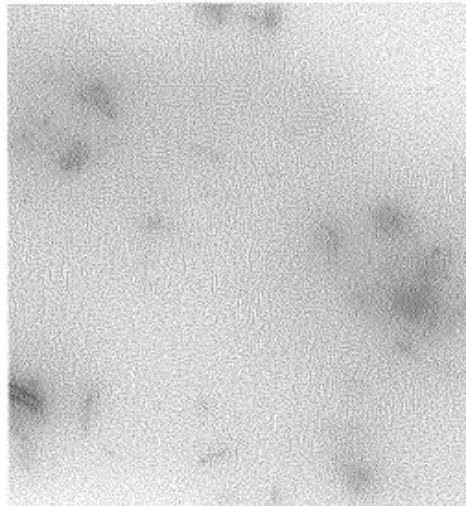


Fig. 14

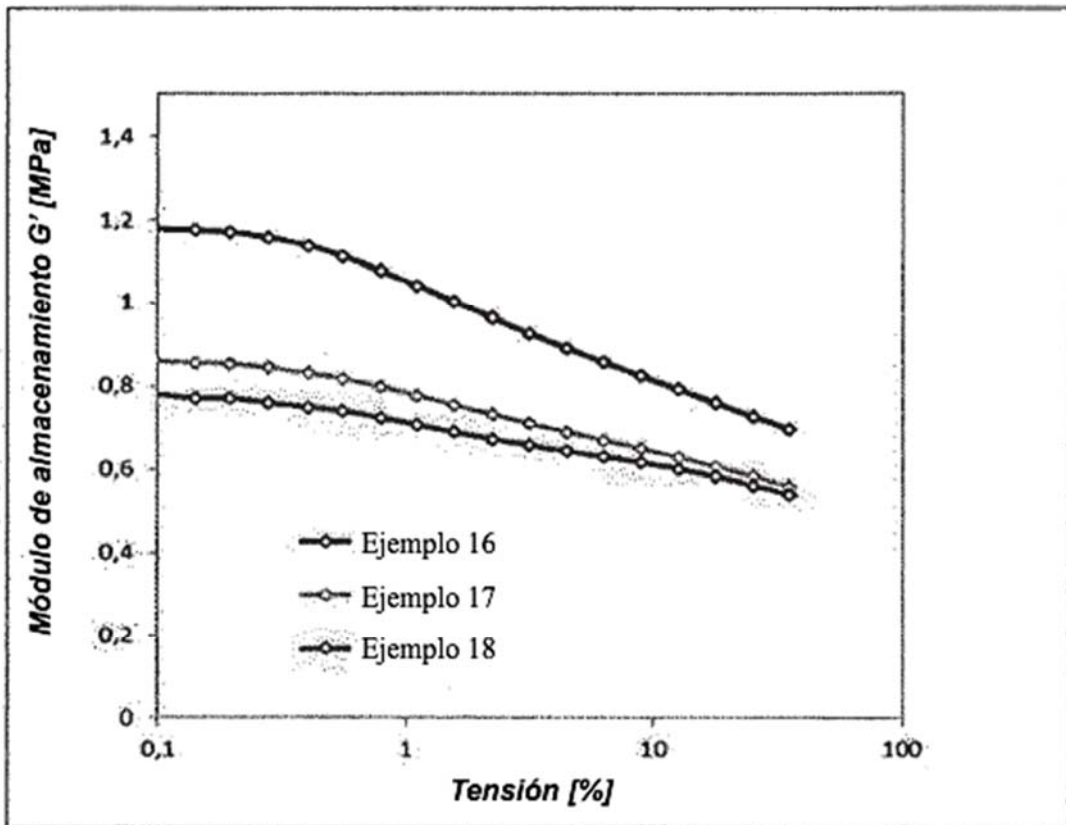


Fig. 15