

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 464**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/44** (2006.01)

**C09D 1/00** (2006.01)

**C09D 7/61** (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2015 PCT/US2015/057858**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016 WO16069772**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2015 E 15791174 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024 EP 3212717**

54 Título: **Pigmentos negros que comprenden partículas de carbono grafénico**

30 Prioridad:

**28.10.2014 US 201462122720 P**

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

**29.10.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VANIER, NOEL R.;  
DECKER, ELDON L.;  
ISTIVAN, STEPHEN B. y  
HUNG, CHENG-HUNG**

74 Agente/Representante:

**FERNÁNDEZ POU, Felipe**

ES 2 984 464 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

Pigmentos negros que comprenden partículas de carbono grafénico

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a recubrimientos negros y a composiciones de recubrimiento que comprenden partículas de carbono grafénico como pigmentos negros.

## 10 Antecedentes de la invención

Los negros de carbón especiales se usan como pigmentos negros para muchas aplicaciones. Tienen buena absorción de radiación electromagnética en todo el espectro visible y en las regiones infrarroja (IR) y ultravioleta (UV), tienen buena durabilidad y son relativamente económicos. Sin embargo, es posible que los pigmentos de negro de carbón no proporcionen propiedades óptimas de absorción de radiación electromagnética.

El documento US 2014/0275409 A1 describe composiciones de recubrimiento que comprenden una resina filmógena y hasta un 15 por ciento en peso de partículas de carbono grafénico, en base a los sólidos de resina totales de la composición de recubrimiento, así como también recubrimientos duros formados a partir de tales composiciones de recubrimiento.

El documento WO 2014/070346 A1 se refiere a composiciones de recubrimiento eléctricamente conductoras que contienen una resina filmógena y partículas de carbono grafénico producidas térmicamente, así como también recubrimientos eléctricamente conductores formados a partir de las mismas.

El documento WO 2015/089026 A1 describe la dispersión de partículas de carbono grafénico en un solvente mediante el uso de un dispersante polimérico, y las dispersiones resultantes y los recubrimientos eléctricamente conductores formados a partir de las mismas.

## 30 Resumen de la invención

Un aspecto de la invención proporciona un recubrimiento negro como se define en la reivindicación independiente 1 adjunta. El recubrimiento negro comprende, entre otros, una película de resina y un pigmento negro que comprende partículas de carbono grafénico producidas térmicamente en una cantidad de hasta 20 por ciento en peso en base al peso de película seca total del recubrimiento.

Otro aspecto de la invención proporciona una composición de recubrimiento negro como se define en la reivindicación independiente 3 adjunta. La composición de recubrimiento negro comprende, entre otros, un solvente, una resina filmógena y partículas de carbono grafénico producidas térmicamente en una cantidad de hasta 20 por ciento en peso del peso de sólidos totales de la resina filmógena y las partículas de carbono grafénico.

Un aspecto adicional de la invención proporciona un artículo como se define en la reivindicación independiente 7 adjunta. El artículo comprende, entre otros, una matriz polimérica y un pigmento negro disperso en la matriz polimérica que comprende partículas de carbono grafénico producidas térmicamente en una cantidad de hasta 20 por ciento en peso en base al peso total de la matriz polimérica y las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente.

Otro aspecto de la invención proporciona un método para fabricar una composición de recubrimiento negro como se define en la reivindicación independiente 10 adjunta. El método comprende, entre otros, dispersar partículas de carbono grafénico producidas térmicamente y una resina filmógena en un solvente, en donde las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente comprenden hasta 20 por ciento en peso del peso de sólidos totales de la resina filmógena y las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una fotografía que compara los recubrimientos de la presente invención que contienen pigmento negro que comprende partículas grafénicas producidas térmicamente en comparación con recubrimientos que contienen partículas de pigmento de negro de carbón.

La Figura 2 es un gráfico de absorbancia frente a longitudes de onda dentro de la región visible del espectro electromagnético, que muestra una mayor absorbancia para los recubrimientos de la presente invención que contienen pigmento negro que comprende partículas grafénicas producidas térmicamente en comparación con recubrimientos que contienen partículas de pigmento de negro de carbón.

Las Figuras 3 y 4 son fotografías retroiluminadas que comprenden un recubrimiento de la presente invención que contiene pigmento negro que comprende partículas grafénicas producidas térmicamente en comparación con un recubrimiento que contiene partículas de pigmento de negro de carbón.

## Descripción detallada

De acuerdo con modalidades de la invención, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente proporcionan propiedades de negrura favorables cuando se usan como pigmentos negros, es decir, los pigmentos de partículas de carbono grafénico proporcionan una combinación favorable de reflectancia de luz reducida en el espectro visible así como también una apariencia visual neutra de cualquier luz en todo el espectro visible que pueda reflejarse desde el recubrimiento o artículo que contiene las partículas de carbono grafénico. Las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente proporcionan una absorción extremadamente buena en todo el espectro, por ejemplo, más fuerte y más uniforme que los negros de carbón. Por lo tanto, los pigmentos que contienen partículas de carbono grafénico proporcionan cobertura con cargas sustancialmente más bajas que el negro de carbón. Esta opacidad/coertura en niveles más bajos que el negro de carbón proporciona ventajas tales como ahorro de peso y libertad de formulación. Además, las partículas de carbono grafénico se pueden producir a un costo relativamente bajo para proporcionar pigmentos negros azabache de menor costo.

Como se usa en la presente descripción, el término "recubrimiento" incluye películas, tintas, ceras y similares resinosos y no resinosos en los que se pueden dispersar pigmentos de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente. El grosor de película seca de los recubrimientos puede variar típicamente de menos de 0,5 micras a 100 micras o más, por ejemplo, de 1 a 50 micras. Como ejemplo particular, el grosor del recubrimiento curado puede variar de 1 a 15 o 20 micras. Sin embargo, los grosores de recubrimiento significativamente mayores y las dimensiones de material significativamente mayores para materiales sin recubrimiento, están dentro del alcance de la invención.

En ciertas modalidades, los pigmentos de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente pueden usarse en recubrimientos para proporcionar las características de absorbancia deseadas en el espectro visible, por ejemplo, longitudes de onda de 400 a 700 nm, y/o en las regiones IR o UV. La absorbancia se puede medir en todo el intervalo visible de 400 a 700 nm, el intervalo de IR cercano (de 780 a 3000 nm) y/o el intervalo UV (de 100 a 400 nm). En ciertas modalidades, la absorbancia dentro de un intervalo de longitud de onda seleccionado típicamente puede ser al menos 30 por ciento, al menos 50 por ciento, al menos 70 por ciento, al menos 80 por ciento, al menos 85 por ciento o al menos 90 por ciento. Por ejemplo, cuando las presentes partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se usan como pigmentos negros en recubrimientos, la absorbancia en todo el intervalo visible de 400 a 700 nm es al menos del 80 por ciento. La absorbancia en todo el intervalo visible de 400 a 700 nm puede ser, por ejemplo, al menos 85 por ciento, o al menos 90 por ciento, o al menos 95 por ciento en todas las longitudes de onda dentro del intervalo visible. Además, la variación de la absorbancia en longitudes de onda específicas dentro de un intervalo particular de longitudes de onda se puede reducir de acuerdo con modalidades de la invención. Por ejemplo, los valores de absorbancia más alto y más bajo para longitudes de onda específicas dentro del intervalo de 400 a 700 nm pueden estar dentro del 15 por ciento entre sí, o dentro del 10 por ciento entre sí, o dentro del 5 por ciento entre sí.

La absorbancia de los recubrimientos puede depender del grosor de un recubrimiento particular, y la absorbancia puede definirse en términos de un grosor de película estándar para una carga determinada de partículas de carbono grafénico. Como se usa en la presente descripción, el término "absorbancia mínima" significa la cantidad mínima de radiación electromagnética incidente, en todo un intervalo de longitud de onda específico, que la muestra no refleja ni transmite y se mide mediante un protocolo como se describe en el Ejemplo 8 en la presente descripción. Como se usa en la presente descripción, el término "absorbancia mínima en todo un intervalo de longitud de onda de 400 a 700 nm" se define y mide como se describe en el Ejemplo 8 en la presente descripción para un recubrimiento que tiene un grosor de película seca estándar de 20 micras con una carga de partículas de pigmento de 0,5 por ciento en peso en base al peso de película seca del recubrimiento estándar de 20 micras de grosor. Por tanto, para un recubrimiento que tiene una absorbancia mínima del 80 por ciento en toda una longitud de onda de 400 a 700 nm, la absorbancia se mide en base a un recubrimiento estándar de la misma composición que tiene un grosor de película seca de 20 micras y una carga de partículas de carbono grafénico de 0,5 por ciento en peso en base al peso de película seca del recubrimiento estándar, aunque el recubrimiento real puede tener un grosor diferente y/o una carga de partículas de carbono grafénico diferente que el recubrimiento estándar.

La cantidad o carga de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente contenidas en los recubrimientos de acuerdo con ciertas modalidades puede ser menor que el 20 por ciento en peso en base al peso de película seca total del recubrimiento. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico pueden comprender de 0,02 a 10 por ciento en peso, o de 0,05 a 5 por ciento en peso, o de 0,1 a 2 por ciento en peso del peso de película seca total del recubrimiento. En ciertas modalidades, la cantidad de partículas de carbono grafénico contenidas en los recubrimientos puede ser relativamente baja y al mismo tiempo proporcionar el nivel deseado de negrura. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico pueden comprender menos del 5 por ciento en peso, menos del 3 por ciento en peso, menos del 2 por ciento en peso o menos del 1 por ciento en peso, en base al peso de película seca total del recubrimiento. Las partículas pueden dispersarse uniformemente a través del recubrimiento, o no uniformemente, por ejemplo, las partículas pueden tener una concentración graduada a lo largo del grosor del recubrimiento de película.

En ciertas modalidades, los recubrimientos se pueden preparar a partir de composiciones de recubrimiento que comprenden partículas de carbono grafénico producidas térmicamente dispersas dentro de una composición de recubrimiento curable que comprende un solvente y una resina filmógena en cantidades de 0,01 a 20 por ciento en peso en base a los sólidos totales de la composición de recubrimiento. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico

pueden comprender de 0,02 a 10 por ciento en peso, o de 0,05 a 5 por ciento en peso, o de 0,01 a 2 por ciento en peso del peso de sólidos de la composición de recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento resinosas pueden comprender cualquiera de una variedad de composiciones termoplásticas y/o termoestables conocidas en la técnica. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden comprender resinas filmógenas seleccionadas de resinas epóxicas, polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliéter, polímeros epóxicos basados en bisfenol A, polímeros de polisiloxano, estirenos, etilenos, butilenos, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos o ceras. Generalmente, estos polímeros pueden ser cualquier polímero de estos tipos fabricado mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica. Tales polímeros pueden ser en base solvente, solubles en agua o dispersables en agua, emulsionables o de solubilidad en agua limitada. Además, los polímeros pueden proporcionarse en sistemas de sol gel, pueden proporcionarse en sistemas de polímero de núcleo-corteza, o pueden proporcionarse en forma de polvo. En ciertas modalidades, los polímeros son dispersiones en una fase continua que comprende agua y/o solvente orgánico, por ejemplo, polímeros en emulsión o dispersiones no acuosas.

Las composiciones de recubrimiento termoestables o curables comprenden típicamente polímeros formadores de película o resinas que tienen grupos funcionales que son reactivos entre sí o con un agente de reticulación. Los grupos funcionales en la resina filmógena pueden seleccionarse de cualquiera de una variedad de grupos funcionales reactivos que incluyen, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (incluidos grupos isocianato bloqueados y tris-alquilcarbamoiltriadiazina), grupos mercaptano, grupos estirénicos, grupos anhídridos, acrilatos de acetoacetato, uretidiona y sus combinaciones.

Las composiciones de recubrimiento termoestables típicamente comprenden un agente de reticulación que puede seleccionarse, por ejemplo, de aminoplastos, poliisocianatos que incluyen isocianatos bloqueados, poliepóxidos, beta-hidroxialquilamidas, poliácidos, anhídridos, materiales organometálicos con funcionalidad ácida, poliaminas, poliamidas y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los poliisocianatos adecuados incluyen isocianatos multifuncionales. Los ejemplos de poliisocianatos multifuncionales incluyen diisocianatos alifáticos como el diisocianato de hexametileno y el diisocianato de isoforona, y diisocianatos aromáticos como el diisocianato de tolueno y el diisocianato de 4,4'-difenilmetano. Los poliisocianatos pueden estar bloqueados o no bloqueados. Los ejemplos de otros poliisocianatos adecuados incluyen trímeros de isocianurato, alofanatos y uretidionas de diisocianatos. Los ejemplos de poliisocianatos disponibles comercialmente incluyen DESMODUR N3390, que es vendido por Bayer Corporation, y TOLONATE HDT90, que es vendido por Rhodia Inc. Los aminoplastos adecuados incluyen condensados de aminas y/o amidas con aldehído. Por ejemplo, el condensado de melamina con formaldehído es un aminoplasto adecuado. Los aminoplastos adecuados se conocen bien en la técnica. Se describe un aminoplasto adecuado, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos núms. 6,316,119 en la columna 5, líneas 45-55. En ciertas modalidades, la resina puede ser auto reticulante. La auto reticulación significa que la resina contiene grupos funcionales que son capaces de reaccionar entre sí, tales como los grupos alcoxisilano, o que el producto de reacción contiene grupos funcionales que son correactivos, por ejemplo, grupos hidroxilo y grupos isocianato bloqueados.

Además de la resina y los componentes de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente, las composiciones de recubrimiento y los recubrimientos curados incluyen un dispersante polimérico. Además, las composiciones de recubrimiento y los recubrimientos curados pueden incluir opcionalmente componentes adicionales añadidos convencionalmente a las composiciones de recubrimiento o tinta, tales como reticulantes, pigmentos, tintes, auxiliares de flujo, antiespumantes, dispersantes, solventes, absorbentes de UV, catalizadores y agentes tensioactivos.

Además de su uso como pigmentos en recubrimientos, las presentes partículas de carbono grafénico producidas térmicamente también pueden usarse como pigmentos negros en artículos a granel termoplásticos y/o plásticos termoestables. En esta modalidad, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente pueden dispersarse uniformemente o no uniformemente en una matriz del material a granel termoplástico o plástico termoestable. Las partículas pueden comprender típicamente de 0,01 a 20 por ciento en peso del peso total combinado del termoplástico y/o plástico termoestable y las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente del artículo a granel. Por ejemplo, de 0,05 a 5 por ciento en peso o de 0,1 a 2 por ciento en peso.

Los materiales termoplásticos a granel adecuados en los que las presentes partículas de carbono grafénico producidas térmicamente pueden dispersarse como un pigmento negro incluyen polietileno, polipropileno, poliestireno, metacrilato de polimetilo, policarbonato, cloruro de polivinilo, tereftalato de polietileno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, polivinilbutiral y acetato de polivinilo y similares. En ciertas modalidades, el termoplástico puede comprender policarbonato, polietileno y/o cloruro de polivinilo.

En ciertas modalidades, el material plástico en el que las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se dispersan como pigmentos negros incluye plásticos termoestables tales como poliuretano, melamina, fenólicos, acrílicos, poliésteres y similares. Por ejemplo, el plástico termoestable puede comprender melamina, acrílicos y/o poliuretano.

Como se usa en la presente descripción, la frase "partículas de carbono grafénico" significa partículas de carbono que tienen estructuras que comprenden una o más capas de láminas planas de un átomo de grosor de átomos de carbono unidos por  $sp^2$  que se empaquetan densamente en una red cristalina en forma de panal. La cantidad promedio de capas apiladas puede ser inferior a 100, por ejemplo, inferior a 50. En ciertas modalidades, el número promedio de capas apiladas es 30 o menos, tal como 20 o menos, 10 o menos, o, en algunos casos, 5 o menos. Las partículas de carbono grafénico pueden ser sustancialmente planas, sin embargo, al menos una porción de las láminas planas puede estar sustancialmente curvada, ondulada, arrugada o doblada. Las partículas típicamente no tienen una morfología esférica o equiaxial.

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen un grosor, medido en una dirección perpendicular a las capas de átomos de carbono, de no más de 10 nanómetros, no más de 5 nanómetros o, en ciertas modalidades, no más de 4 o 3 o 2 o 1 nanómetros, tal como no más de 3,6 nanómetros. En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico pueden tener una capa de 1 átomo de hasta capas de 3, 6, 9, 12, 20 o 30 átomos de grosor, o más. En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen un ancho y una longitud, medidos en una dirección paralela a las capas de átomos de carbono, de al menos 25 nanómetros, tal como más de 100 nanómetros, en algunos casos más de 100 nanómetros hasta 500 nanómetros, o más de 100 nanómetros hasta 200 nanómetros. Las partículas de carbono grafénico pueden proporcionarse en forma de escamas, plaquetas u láminas ultrafinas que tienen relaciones de aspecto relativamente altas (la relación de aspecto se define como la relación de la dimensión más larga de una partícula con respecto a la dimensión más corta de la partícula) mayores que 3:1, tal como mayores que 10:1.

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen un contenido de oxígeno relativamente bajo. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico pueden, incluso cuando tienen un grosor de no más de 5 o no más de 2 nanómetros, tener un contenido de oxígeno de no más de 2 por ciento en peso atómico, tal como no más de 1,5 o 1 por ciento en peso atómico, o no más de 0,6 de peso atómico, tal como aproximadamente 0,5 por ciento en peso atómico. El contenido de oxígeno de las partículas de carbono grafénico se puede determinar mediante el uso de la espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X, como se describe en D. R. Dreyer y otros, Chem. Soc. Rev. 39, 228-240 (2010).

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen un área superficial específica de B.E.T. de al menos 50 metros cuadrados por gramo, tal como 70 a 1000 metros cuadrados por gramo o, en algunos casos, 200 a 1000 metros cuadrados por gramo o 200 a 400 metros cuadrados por gramo. Como se usa en este documento, el término "área de superficie específica B.E.T." se refiere a un área de superficie específica determinada por adsorción de nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D 3663-78 basada en el método de Brunauer-Emmett-Teller descrito en la revista "The Journal of the American Chemical Society", 60, 309 (1938).

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen una relación de picos 2D/G de espectroscopia Raman de al menos 1:1, por ejemplo, al menos 1,2:1 o 1,3:1. Como se usa en la presente descripción, el término "relación de picos 2D/G" se refiere a la relación de la intensidad del pico 2D a  $2692\text{ cm}^{-1}$  y la intensidad del pico G a  $1580\text{ cm}^{-1}$ .

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen una densidad en masa relativamente baja. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico se caracterizan por tener una densidad en masa (densidad aparente) de menos de  $0,2\text{ g/cm}^3$ , tal como no más de  $0,1\text{ g/cm}^3$ . Para los fines de la presente invención, la densidad en masa de las partículas de carbono grafénico se determina al colocar 0,4 gramos de las partículas de carbono grafénico en una probeta graduada de vidrio que tiene una escala legible. La probeta se eleva aproximadamente 2,54 cm (una pulgada) y se golpea 100 veces, al golpear la base del cilindro sobre una superficie dura, para permitir que las partículas de carbono grafénico se depositen dentro de la probeta. Después se mide el volumen de las partículas y se calcula la densidad en masa mediante la división de 0,4 gramos por el volumen medido, en donde la densidad en masa se expresa en términos de  $\text{g/cm}^3$ .

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen una densidad comprimida y un por ciento de densificación que es menor que la densidad comprimida y el por ciento de densificación del polvo de grafito y ciertos tipos de partículas de carbono grafénico sustancialmente planas tales como las formadas a partir de grafito exfoliado. Actualmente se cree que una densidad comprimida más baja y un porcentaje de densificación más bajo contribuyen a una dispersión y/o unas propiedades reológicas mejores que las de las partículas de carbono grafénico que exhiben una densidad comprimida más alta y un porcentaje de densificación más alto. En ciertas modalidades, la densidad comprimida de las partículas de carbono grafénico es de 0,9 o menos, tal como menos de 0,8, menos de 0,7, tal como de 0,6 a 0,7. En ciertas modalidades, el por ciento de densificación de las partículas de carbono grafénico es menor que el 40 %, tal como menor que el 30 %, tal como del 25 al 30 %.

Para los fines de la presente invención, la densidad comprimida de las partículas de carbono grafénico se calcula a partir de un grosor medido de una masa dada de las partículas después de la compresión. Específicamente, el grosor medido se determina al someter 0,1 gramos de las partículas de carbono grafénico a prensado en frío bajo 66 723 N (15 000 libras de fuerza) en un troquel de 1,3 centímetros durante 45 minutos, en donde la presión de contacto es de 500 MPa. La densidad comprimida de las partículas de carbono grafénico se calcula a partir de este grosor medido de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad comprimida (g/cm}^3\text{)} = \frac{0,1 \text{ gramos}}{\pi \cdot (1,3 \text{ cm}/2)^2 \cdot (\text{grosor medido en cm})}$$

El por ciento de densificación de las partículas de carbono grafénico se determina entonces como la relación de la densidad comprimida calculada de las partículas de carbono grafénico, como se determinó anteriormente, a  $2,2 \text{ g/cm}^3$ , que es la densidad del grafito.

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico tienen una conductividad líquida en masa medida de al menos 100 microSiemens, tal como al menos 120 microSiemens, tal como al menos 140 microSiemens inmediatamente después de la mezcla y en puntos posteriores en el tiempo, tal como a los 10 minutos, o 20 minutos, o 30 minutos, o 40 minutos. Para los fines de la presente invención, la conductividad líquida aparente de las partículas de carbono grafénico se determina como sigue. Primero, una muestra que comprende una solución al 0,5 % de partículas de carbono grafénico en butil cellosolve se somete a sonicación durante 30 minutos con un baño sonicador. Inmediatamente después de la sonicación, la muestra se coloca en una celda de conductividad electrolítica de calibración estándar ( $K = 1$ ). Se introduce un medidor de conductividad Fisher Scientific AB 30 en la muestra para medir la conductividad de la muestra. La conductividad se grafica durante el transcurso de unos 40 minutos.

La morfología de las partículas de carbono grafénico también se puede medir en términos de un número de absorción de ftalato de dibutilo (DBPA) de acuerdo con la prueba estándar ASTM D2414. La absorción de DBP puede usarse para medir la estructura relativa de las partículas de carbono grafénico mediante la determinación de la cantidad de DBP que una masa dada de partículas de carbono grafénico puede absorber antes de alcanzar una pasta viscosa específica. De acuerdo con ciertas modalidades, el DBPA de las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente puede ser típicamente al menos 200, por ejemplo, de 200 a 800 o de 300 a 500.

De acuerdo con ciertas modalidades, la percolación, definida como interconectividad de largo alcance, se produce entre las partículas de carbono grafénico conductoras. Tal percolación puede reducir la resistividad de las composiciones de recubrimiento. Las partículas grafénicas conductoras pueden ocupar un volumen mínimo dentro del recubrimiento, de manera que las partículas formen una red continua o casi continua. En tal caso, las relaciones de aspecto de las partículas de carbono grafénico pueden afectar el volumen mínimo requerido para la percolación.

Al menos una porción de las partículas de carbono grafénico a dispersar en las composiciones de la presente invención se fabrica mediante procesos térmicos. De acuerdo con las modalidades de la invención, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente están hechas de materiales precursores que contienen carbono que se calientan a altas temperaturas en una zona térmica tal como un plasma. Como se describe más detalladamente más abajo, los materiales precursores que contienen carbono se calientan a una temperatura suficientemente alta, por ejemplo, por encima de  $3500^\circ\text{C}$ , para producir partículas de carbono grafénico que tienen las características como se describió anteriormente. El precursor que contiene carbono, como un hidrocarburo proporcionado en forma gaseosa o líquida, se calienta en la zona térmica para producir las partículas de carbono grafénico en la zona térmica o aguas abajo de ella. Por ejemplo, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se pueden hacer mediante los sistemas y métodos que se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 8,486,363 y 8,486,364.

En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente pueden fabricarse mediante el uso del aparato y el método descritos en la patente de Estados Unidos núm. 8,486,363 en [0022] a [0048] en el que (i) uno o más materiales precursores hidrocarburos capaces de formar una especie de fragmento de carbono (tal como n-propanol, etano, etileno, acetileno, cloruro de vinilo, 1,2-dicloroetano, alcohol alílico, propionaldehído y/o bromuro de vinilo) se introducen en una zona térmica (tal como un plasma), y (ii) el hidrocarburo se calienta en la zona térmica para formar las partículas de carbono grafénico. En otras modalidades, las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente pueden fabricarse mediante el uso del aparato y el método descritos en la patente de Estados Unidos núm. 8,486,364 en [0015] a [0042] en el que (i) un material precursor metano (tal como un material que comprende al menos 50 por ciento de metano o, en algunos casos, metano gaseoso o líquido de al menos 95 o 99 por ciento de pureza o más) se introduce en una zona térmica (tal como un plasma), y (ii) el precursor metano se calienta en la zona térmica para formar las partículas de carbono grafénico. Tales métodos pueden producir partículas de carbono grafénico que tienen al menos algunas, en algunos casos todas, de las características descritas anteriormente.

Durante la producción de las partículas de carbono grafénico por los métodos de producción térmica descritos anteriormente, se proporciona un precursor que contiene carbono como material de alimentación que se puede poner en contacto con un gas inerte portador. El material precursor que contiene carbono se puede calentar en una zona térmica, por ejemplo, mediante un sistema de plasma. En ciertas modalidades, el material precursor se calienta a una temperatura de al menos  $3500^\circ\text{C}$ , por ejemplo, desde una temperatura mayor que  $3500^\circ\text{C}$  o  $4000^\circ\text{C}$  hasta  $10\,000^\circ\text{C}$  o  $20\,000^\circ\text{C}$ . Aunque la zona térmica puede generarse mediante un sistema de plasma, debe entenderse que puede usarse cualquier otro sistema de calentamiento adecuado para crear la zona térmica, tal como varios tipos de hornos, que incluyen hornos de tubos calentados eléctricamente y similares.

La corriente gaseosa se puede poner en contacto con una o más corrientes de enfriamiento rápido que se inyectan en la cámara de plasma a través de al menos un puerto de inyección de corriente de enfriamiento rápido. La corriente de enfriamiento rápido puede enfriar la corriente gaseosa para facilitar la formación o controlar el tamaño o la

morfología de las partículas de las partículas de carbono grafénico. En ciertas modalidades de la invención, después de poner en contacto la corriente del producto gaseoso con las corrientes de enfriamiento rápido, las partículas ultrafinas pueden pasar a través de un miembro convergente. Después de que las partículas de carbono grafénico salen del sistema de plasma se pueden recolectar. Se puede usar cualquier medio adecuado para separar las partículas de carbono grafénico del flujo de gas, como, por ejemplo, un filtro de mangas, un separador ciclónico o una deposición sobre un sustrato.

En ciertas modalidades, al menos una porción de las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente como se describió anteriormente se pueden reemplazar con partículas de carbono grafénico de fuentes comerciales, por ejemplo, de Angstrom Materials, XG Sciences y otras fuentes comerciales. Sin embargo, debido a la alta absorbancia de radiación electromagnética de los pigmentos negros que comprenden las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente de la presente invención, su sustitución con partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente puede no ser óptima para muchas aplicaciones. En tales modalidades, las partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente pueden comprender grafito exfoliado y tener diferentes características en comparación con las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente, tales como diferentes distribuciones de tamaño, grosores, relaciones de aspecto, morfologías estructurales, contenidos de oxígeno y funcionalidades químicas en el planos/bordes basales. Por ejemplo, cuando las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se combinan con partículas de carbono grafénico disponibles comercialmente de acuerdo con las modalidades de la invención, puede lograrse una distribución bimodal, distribución trimodal, etc. de las características de partículas de carbono grafénico. Las partículas de carbono grafénico contenidas en las composiciones pueden tener distribuciones multimodales de tamaño de partícula, distribuciones de relación de aspecto, morfologías estructurales, diferencias de funcionalidad de borde, contenido de oxígeno y similares.

Las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente usadas de acuerdo con la presente invención están funcionalizadas. Como se usa en la presente descripción, "funcionalizadas", cuando se refiere a partículas de carbono grafénico, significa el enlace covalente de cualquier átomo que no sea de carbono o cualquier grupo orgánico a las partículas de carbono grafénico. Las partículas de carbono grafénico se pueden funcionalizar mediante la formación de enlaces covalentes entre los átomos de carbono de una partícula y otros grupos químicos tales como los grupos de ácido carboxílico, los grupos de ácido sulfónico, los grupos hidroxilo, los átomos de halógeno, los grupos nitro, los grupos amina, los grupos hidrocarburos alifáticos, los grupos fenilo y similares. Por ejemplo, la funcionalización con materiales carbonáceos puede dar como resultado la formación de grupos de ácido carboxílico en las partículas de carbono grafénico. Las partículas de carbono grafénico también se pueden funcionalizar mediante otras reacciones tales como reacciones de adición de Diels-Alder, reacciones de cicloadición 1,3-dipolar, reacciones de adición de radicales libres y reacciones de adición de diazonio. En ciertas modalidades los grupos hidrocarburo y fenilo se pueden funcionalizar adicionalmente. Si las partículas de carbono grafénico ya tienen alguna funcionalidad hidroxilo, la funcionalidad se puede modificar y ampliar al hacer reaccionar estos grupos con, por ejemplo, un isocianato orgánico.

En ciertas modalidades, se pueden producir composiciones de recubrimiento u otros tipos de composiciones en las que se dispersan los presentes pigmentos negros al dispersar inicialmente las partículas de carbono grafénico en un portador. Tales dispersiones comprenden: (a) partículas de carbono grafénico tales como cualquiera de las descritas anteriormente; (b) un portador que puede seleccionarse de agua, al menos un solvente orgánico o combinaciones de agua y al menos un solvente orgánico; (c) al menos un dispersante polimérico, tal como el copolímero que se describe generalmente a continuación; y (d) al menos una resina como se describió anteriormente, y opcionalmente otros aditivos.

De acuerdo con la presente invención, las composiciones comprenden al menos un dispersante polimérico. En ciertas modalidades, un dispersante polimérico de este tipo comprende un copolímero tribloque que comprende: (i) un primer segmento que comprende grupos afínicos de carbono grafénico, tales como grupos aromáticos hidrófobos; (ii) un segundo segmento que comprende grupos polares, tales como grupos hidroxilo, grupos amina, grupos éter y/o grupos ácidos; y (iii) un tercer segmento que es diferente del primer segmento y del segundo segmento, tal como un segmento que es sustancialmente no polar, es decir, sustancialmente libre de grupos polares. Como se usa en la presente descripción, el término "sustancialmente libre" cuando se usa con referencia a la ausencia de grupos en un segmento polimérico, significa que no más del 5 % en peso del monómero usado para formar el tercer segmento comprende grupos polares.

Los dispersantes poliméricos adecuados incluyen copolímeros acrílicos producidos a partir de polimerización radicalica por transferencia de átomos. En ciertas modalidades, tales copolímeros tienen un peso molecular promedio en peso de 1000 a 20 000.

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



en donde G es un residuo de al menos un monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales; W y Y

son residuos de al menos un monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales donde W y Y son diferentes entre sí; Y es opcional;  $\phi$  es un residuo hidrófobo o derivado de un iniciador y está libre del grupo radicalmente transferible; T es o se deriva del grupo radicalmente transferible del iniciador; p, q y s representan números promedio de residuos que aparecen en un bloque de residuos; p, q y s se seleccionan individualmente de manera que el dispersante polimérico tiene un peso molecular promedio en número de al menos 250.

El dispersante polimérico puede describirse generalmente como que tiene una estructura de cabeza y cola, es decir, como que tiene una porción de cabeza polimérica y una porción de cola polimérica. La porción de cola polimérica puede tener una porción hidrófila y una porción hidrófoba, particularmente en su extremo. Si bien no pretende unirse a ninguna teoría, se considera que la porción de cabeza polimérica del dispersante polimérico puede asociarse con las partículas de carbono grafénico, mientras que la porción de cola polimérica ayuda a dispersar las partículas de carbono grafénico y puede asociarse con otros componentes de una tinta o composición de recubrimiento. Como se usa en la presente descripción, los términos "hidrófobo" e "hidrófilo" son relativos entre sí.

En ciertas modalidades, el dispersante polimérico se prepara mediante la polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP). El proceso de ATRP puede describirse generalmente como que comprende: polimerizar uno o más monómeros polimerizables por radicales en presencia de un sistema de iniciación; formar un polímero; y aislar el polímero formado. En ciertas modalidades, el sistema de iniciación comprende: un iniciador monomérico que tiene un solo átomo o grupo radicalmente transferible; un compuesto de metal de transición, es decir, un catalizador, que participa en un ciclo redox reversible con el iniciador; y un ligando, que se coordina con el compuesto de metal de transición. El proceso de ATRP se describe con más detalle en la publicación de patente internacional núm. WO 98/40415 y la patente de Estados Unidos núms. 5,807,937, 5,763,548 y 5,789,487.

Los catalizadores que pueden usarse en la preparación por ATRP del dispersante polimérico incluyen cualquier compuesto de metal de transición que pueda participar en un ciclo redox con el iniciador y la cadena polimérica en crecimiento. Puede preferirse que el compuesto de metal de transición no forme enlaces directos de carbono-metal con la cadena polimérica. Los catalizadores de metales de transición útiles en la presente invención pueden representarse por la siguiente fórmula general (II),



en donde M es el metal de transición; n es la carga formal en el metal de transición que tiene un valor de 0 a 7; y X es un contraión o componente unido covalentemente. Los ejemplos de metal de transición M incluyen, pero no se limitan a, Cu, Fe, Au, Ag, Hg, Pd, Pt, Co, Mn, Ru, Mo, Nb y Zn. Los ejemplos de X incluyen, pero no se limitan a, haluro, hidroxilo, oxígeno, alcoxi  $C_1-C_6$ , ciano, cianato, tiocianato y azido. En un ejemplo específico, el metal de transición es Cu(I) y X es haluro, por ejemplo, cloruro. En consecuencia, una clase específica de catalizadores de metal de transición son los haluros de cobre, por ejemplo, Cu(I)Cl. En ciertas modalidades, el catalizador de metal de transición puede contener una pequeña cantidad, por ejemplo, 1 por ciento en moles, de un conjugado redox, por ejemplo, Cu(II)Cl<sub>2</sub> cuando se usa Cu(I)Cl. Los catalizadores adicionales útiles en la preparación del dispersante polimérico se describen en la patente de Estados Unidos núm. 5,807,937 en la columna 18, líneas 29 a 56. Los conjugados redox se describen con más detalle en la patente de Estados Unidos núm. 5,807,937 en la columna 11, línea 1 a la columna 13, línea 38.

Los ligandos que pueden usarse en la preparación por ATRP del dispersante polimérico incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen uno o más átomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre, que pueden coordinarse con el compuesto catalizador de metal de transición, por ejemplo, a través de enlaces sigma y/o pi. Las clases de ligandos útiles incluyen, pero no se limitan a, piridinas y bipyridinas no sustituidas y sustituidas; porfirinas; criptandos; éteres corona; por ejemplo, 18-corona-6; poliaminas, por ejemplo, etilendiamina; glicoles, por ejemplo, alquilenglicoles, tales como etilenglicol; monóxido de carbono; y monómeros de coordinación, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo. Como se usa en la presente descripción, el término "(met)acrilato" y términos similares se refieren a acrilatos, metacrilatos y mezclas de acrilatos y metacrilatos. Una clase específica de ligandos son las bipyridinas sustituidas, por ejemplo, 4,4'-dialquil-bipiridilos. Los ligandos adicionales que pueden usarse en la preparación del dispersante polimérico se describen en la patente de Estados Unidos núm. 5,807,937 en la columna 18, línea 57 a la columna 21, línea 43.

Las clases de iniciadores monoméricos que pueden usarse en la preparación por ATRP del dispersante polimérico incluyen, pero no se limitan a, compuestos alifáticos, compuestos cicloalifáticos, compuestos aromáticos, compuestos aromáticos policíclicos, compuestos heterocíclicos, compuestos de sulfonilo, compuestos de sulfenilo, ésteres de ácidos carboxílicos, nitritos, cetonas, fosfonatos y sus mezclas, cada uno de los cuales tiene un grupo radicalmente transferible, y preferentemente un único grupo radicalmente transferible. El grupo radicalmente transferible del iniciador monomérico puede seleccionarse de, por ejemplo, grupos ciano, cianato, tiocianato, azido y haluro. El iniciador monomérico también puede estar sustituido con grupos funcionales, por ejemplo, grupos oxiranilo, tales como grupos glicidilo. Los iniciadores útiles adicionales se describen en la patente de Estados Unidos núm. 5,807,937 en la columna 17, línea 4 a la columna 18, línea 28.

En ciertas modalidades, el iniciador monomérico se selecciona de 1-halo-2,3-epoxipropano, haluro de p-



toluenosulfonilo, haluro de p-toluenosulfenilo, éster de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> del ácido alfa-halo-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-carboxílico, halometilbenceno, (1-haloetil)benceno, halometilnaftaleno, halometilantraceno y mezclas de los mismos. Ejemplos de éster de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> de ácidos alfa-halo-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-carboxílicos incluyen, alfa-bromopropionato de hexilo, alfa-bromopropionato de 2-etilhexilo, alfa-bromohexionato de 2-etilhexilo y alfa-bromopropionato de icosanilo. Como se usa en la presente descripción, el término "iniciador monomérico" pretende distinguirse de los iniciadores poliméricos, tales como poliéteres, poliuretanos, poliésteres y polímeros acrílicos que tienen grupos radicalmente transferibles.

En la preparación por ATRP, el dispersante polimérico y las cantidades y proporciones relativas de iniciador monomérico, compuesto de metal de transición y ligando pueden ser aquellos para los que se realiza ATRP de manera más efectiva. La cantidad de iniciador usada puede variar ampliamente y típicamente está presente en el medio de reacción en una concentración de 10<sup>-4</sup> moles/litro (M) a 3 M, por ejemplo, de 10<sup>-3</sup> M a 10<sup>-1</sup> M. Como el peso molecular del dispersante polimérico puede estar directamente relacionado con las concentraciones relativas de iniciador y monómero(s), la relación molar de iniciador con respecto al monómero es un factor importante en la preparación del polímero. La relación molar de iniciador con respecto al monómero está típicamente dentro del intervalo de 10<sup>-4</sup>:1 a 0,5:1, por ejemplo, 10<sup>-3</sup>:1 a 5 x 10<sup>-2</sup>:1.

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

El dispersante polimérico se puede preparar en ausencia de solvente, es decir, por medio de un proceso de polimerización en masa. A menudo, el dispersante polimérico se prepara en presencia de un solvente, típicamente agua y/o un solvente orgánico. Las clases de solventes orgánicos útiles incluyen, pero no se limitan a, ésteres de ácidos carboxílicos, éteres, éteres cíclicos, alcanos C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcanos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, solventes de hidrocarburos aromáticos, solventes de hidrocarburos halogenados, amidas, nitritos, sulfóxidos, sulfonas y mezclas de los mismos. También pueden emplearse solventes supercríticos, tales como CO<sub>2</sub>, alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y fluorocarbonos. Una clase de solventes son los solventes de hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno y solventes aromáticos mixtos tales como los disponibles comercialmente de Exxon Chemical America bajo la marca registrada SOLVesso. Los solventes adicionales se describen con más detalle en la patente de Estados Unidos núm. 5,807,937, en la columna 21, línea 44 a la columna 22, línea 54.

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

El catalizador de metal de transición para ATRP y su ligando asociado se separan o eliminan típicamente del dispersante polimérico antes de su uso en los dispersantes poliméricos de la presente invención. La eliminación del catalizador para ATRP puede lograrse mediante el uso de métodos conocidos, que incluyen, por ejemplo, añadir un agente aglutinante de catalizador a la mezcla del dispersante polimérico, solvente y catalizador, seguido de filtración. Los ejemplos de agentes aglutinantes de catalizador adecuados incluyen, por ejemplo, alúmina, sílice, arcilla o sus combinaciones. Una mezcla del dispersante polimérico, el solvente y el catalizador para ATRP puede pasarse a través de un lecho de agente aglutinante de catalizador. Alternativamente, el catalizador para ATRP puede oxidarse in situ, reteniéndose el residuo oxidado del catalizador en el dispersante polimérico.

Con referencia a la fórmula general (I), G puede ser un residuo de al menos un monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales, tal como un monómero seleccionado de un monómero con funcionalidad oxirano que reacciona con un ácido carboxílico que puede ser un ácido carboxílico aromático o un ácido carboxílico aromático policíclico.

El monómero oxirano funcional o su residuo que se hace reaccionar con un ácido carboxílico se puede seleccionar de, por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo, 3,4-epoxiciclohexilmetil(met)acrilato, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil(met)acrilato, alil glicidil éter y mezclas de los mismos. Los ejemplos de ácidos carboxílicos que se pueden hacer reaccionar con el monómero funcional oxirano o su residuo incluyen, pero no se limitan a, ácido naftoico, ácidos hidroxinaftoicos, ácido paranitrobenzoico y mezclas de los mismos.

Con referencia continua a la fórmula general (I), en ciertas modalidades, W y Y pueden ser cada uno independientemente residuos de, que incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobomilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de isocano, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de butilo, mono(met)acrilato de metoxi poli(etilenglicol), mono(met)acrilato de poli(etilenglicol), mono(met)acrilato de metoxipolipropilenglicol, mono(met)acrilato de polipropilenglicol, mono(met)acrilato de metoxi copoli(etilenglicol/propilenglicol), mono(met)acrilato de copoli(etilenglicol/propilenglicol).

En la fórmula general (I), en ciertas modalidades, W y Y pueden ser cada uno independientemente residuos de monómeros que tienen más de un grupo (met)acriloilo, tal como anhídrido (met)acrílico, bis(met)acrilato de dietilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, bis(met)acrilato de 4,4'-isopropilidendifenol (di(met)acrilato de bisfenol A), bis(met)acrilato de 4,4'-isopropilidendifenol alcoxilado, tris(met)acrilato de trimetilolpropano, tris(met)acrilato de trimetilolpropano alcoxilado, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol y di(met)acrilato de copoli(etilenglicol/propilenglicol).

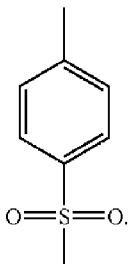
Los números p, q y s representan el número total promedio de residuos G, W y Y, respectivamente, que se producen por bloque o segmento de residuos G (bloque G o segmento G), residuos W (bloque W o segmento W) y residuos Y (bloque Y o segmento Y), respectivamente. Cuando contienen más de un tipo o especie de residuo de monómero, los bloques W y Y pueden tener al menos uno de arquitecturas de bloques al azar (por ejemplo, dibloque y tribloque), alternadas y en gradiente. La arquitectura en gradiente se refiere a una secuencia de diferentes residuos de monómero que cambian gradualmente de manera sistemática y predecible a lo largo de la cadena principal del polímero. Para fines de ilustración, un bloque W que contiene 6 residuos de metacrilato de butilo (BMA) y 6 residuos de metacrilato de hidroxipropilo (HPMA), para los cuales q es 12, puede tener arquitecturas de dibloque, tetrabloque, alternas y en gradiente como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 6,642,301, columna 10, líneas 5-25. En ciertas modalidades, el bloque G puede incluir aproximadamente 5-15 residuos de (met)acrilato de glicidilo puestos a reaccionar con un ácido carboxílico aromático (tal como ácido 3-hidroxi-2-naftoico), el bloque W puede ser un bloque aleatorio de aproximadamente 20-30 residuos de BMA y HPMA y el bloque Y puede ser un bloque uniforme de aproximadamente 5-15 residuos de acrilato de butilo (BA).

El orden en que se producen los residuos de monómero a lo largo del esqueleto polimérico del dispersante polimérico se determina típicamente por el orden en que los monómeros correspondientes se introducen al recipiente en el que se realiza la polimerización radical controlada. Por ejemplo, los monómeros que se incorporan como residuos en el bloque G del dispersante polimérico generalmente se introducen en el recipiente de reacción antes que los monómeros que se incorporan como residuos en el bloque W, seguidos de los residuos del bloque Y.

Durante la formación de los bloques W y Y, si se introduce más de un monómero al recipiente de reacción a la vez, las reactividades relativas de los monómeros típicamente determinan el orden en el que se incorporan a la cadena polimérica viva. Las secuencias en gradiente de los residuos de monómero dentro de los bloques W y Y pueden prepararse por polimerización radical controlada y, en particular, mediante los métodos ATRP (a) variando la relación de monómeros introducidos al medio de reacción durante el curso de la polimerización, (b) mediante el uso de una alimentación de monómeros que contiene monómeros que tienen diferentes velocidades de polimerización, o (c) una combinación de (a) y (b). Los copolímeros que contienen arquitectura en gradiente se describen con más detalle en la patente de Estados Unidos núm. 5,807,937, en la columna 29, línea 29 a la columna 31, línea 35.

En ciertas modalidades, los subíndices q y s tienen cada uno un valor de al menos 1, tal como al menos 5 para la fórmula general (I). Además, el subíndice frecuentemente tiene un valor de menos de 300, tal como menos de 100 o menos de 50 (por ejemplo, 20 o menos) para la fórmula general (I). Los valores de los subíndices q y s pueden variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores mencionados, por ejemplo, s puede ser un número del 1 al 100. El subíndice p puede tener un valor de al menos 1, tal como al menos 5. El subíndice p también suele tener un valor menor que 300, tal como menor que 100 o menor que 50 (por ejemplo, 20 o menos). El valor del subíndice p puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores mencionados, por ejemplo, p puede ser un número hasta 50. El dispersante polimérico frecuentemente tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 250 a 40 000, por ejemplo, de 1000 a 30 000 o de 2000 a 20 000, según se determina mediante cromatografía de permeación en gel mediante el uso de patrones de poliestireno.

El símbolo  $\Phi$  de la fórmula general (I) es, o se deriva, del residuo del iniciador usado en la preparación del dispersante polimérico mediante polimerización radical controlada, y está libre del grupo radicalmente transferible del iniciador. Por ejemplo, cuando el dispersante polimérico se inicia en presencia de cloruro de toluenosulfonilo, el símbolo  $\Phi$ , más específicamente  $\Phi^-$  es el residuo,



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

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

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

La dispersión de partículas de carbono grafénico a menudo comprende además al menos agua y/o al menos un solvente orgánico. Las clases de solventes orgánicos que pueden estar presentes incluyen, pero no se limitan a, xileno, tolueno, alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, alcohol sec-butilico, alcohol terc-butilico, alcohol isobutilico, alcohol furfurilico y alcohol tetrahidrofurfurilico; cetonas o cetoalcoholes, por ejemplo, acetona, metil etil cetona, y alcohol de diacetona; éteres, por ejemplo, éter de dimetilo y éter de metil etilo; éteres cíclicos, por ejemplo, tetrahidrofurano y dioxano; ésteres, por ejemplo, acetato de etilo, lactato de etilo, carbonato de etileno y carbonato de propileno; alcoholes polihídricos, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, glicerol, 2-metil-2,4-pentanodiol y 1,2,6-hexantriol; éteres de alquilenglicoles con funcionalidad hidroxil, por ejemplo, éter de butil 2-hidroxietilo, éter de hexil 2-hidroxietilo, éter de metil 2-hidroxipropilo y éter de fenil 2-hidroxipropilo; compuestos cíclicos que contienen nitrógeno, por ejemplo, pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; y compuestos que contienen azufre tales como tioglicol, dimetilsulfóxido y tetrametilsulfona. Cuando el solvente comprende agua, puede usarse solo o en combinación con solventes orgánicos tales como monometiléter de propilenglicol, etanol y similares.

La dispersión de partículas de carbono grafénico se puede preparar mediante el uso de técnicas de mezcla convencionales tales como medios de mezcla o molienda de intensa energía, tales como molinos de bolas o molinos de medios (por ejemplo, molinos de arena), molinos mezcladores, molinos de 3 rodillos, mezcladores de rotor/estator, mezcladores de alta velocidad, sonicadores y similares.

Las partículas de carbono grafénico pueden mezclarse con resinas filmógenas y otros componentes de las composiciones. Por ejemplo, para sistemas de recubrimiento en dos partes, las partículas de carbono grafénico pueden dispersarse en la parte A y/o la parte B. En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico se dispersan en la parte A mediante varias técnicas de mezcla tales como sonicación, mezcla a alta velocidad, molienda con medios y similares. En ciertas modalidades, las partículas de carbono grafénico pueden mezclarse en las composiciones de recubrimiento mediante el uso de técnicas de alta energía y/o alto cizallamiento tales como sonicación, molienda con 3 rodillos, molienda con bolas, molienda con mezclador, mezcladoras de rotor/estator, y similares.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar varios aspectos de la presente invención y no pretenden limitar el alcance de la invención.

#### Ejemplo 1

Se preparó una dispersión de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente mediante la adición de 54,15 g de dispersante de copolímero de bloques en solvente (que comprende 43 % en peso de acetato de n-butilo y 57 % en peso de copolímero de bloques como se describe en el documento US 2008/0188610), 76,45 g de acetato de n-butilo y 11,20 g de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente de acuerdo con el método descrito en la patente de Estados Unidos núm. 8,486,364 que tiene un área superficial BET medida de 280 m<sup>2</sup>/g. Los ingredientes se añadieron a un frasco de vidrio de 16 oz. Se añadieron al frasco 700 g de medio de molienda Zirconox de 1,0-1,2 mm (de Jyoti Ceramic). El frasco se agitó durante 4 horas mediante el uso de un dispersor Lau (Modelo DAS 200, Lau, GmbH). Luego se separaron los medios de molienda del producto de dispersión mediante el uso de filtros de pintura de cono de papel. Se añadió acetato de n-butilo adicional para ayudar a lograr un mayor rendimiento en el proceso de filtración. En este punto, la dispersión tenía un contenido de sólidos totales de 23,89 % en peso, un contenido de sólidos de resina de 17,70 % en peso y un contenido de partículas de carbono grafénico de 6,19 % en peso. Luego esta dispersión se colocó en un vaso de precipitados de acero inoxidable de 1,25 cuartos de galón, que se envolvió con una bobina de tubo de cobre de 0,64 cm (1/4 de pulgada) a través del cual fluía agua a baja velocidad para lograr el enfriamiento del vaso de precipitados. Se añadieron al vaso de precipitados 600 g de perlas de vidrio (Duraspheres, GL0179B, de MO-Sci Corporation) de 40 a 80 micras de diámetro. Se usó un molino dispersador Premier 2000 que funcionaba a 6000 RPM con un impulsor de polietileno Norblade negro de 4,44 cm (1,75 pulgadas) para dispersar aún más las partículas de carbono grafénico. Se añadió acetato de n-butilo adicional a intervalos para mantener la

viscosidad adecuada de la base de molienda en el vaso de precipitados y mantener una forma de "rosquilla rodante" de la base de molienda alrededor de la cuchilla de molienda giratoria. La dispersión se molió en el vaso de precipitados durante 15 horas. El producto final se obtuvo mediante la filtración de las perlas de vidrio a través de una bolsa de filtro de malla de nailon (33-NMO 1 X1R-RB, de Brown and O'Malley Co.). La dispersión final tenía sólidos totales de 14,18 % en peso, sólidos de resina de 10,51 % en peso y contenido de partículas de carbono grafénico de 3,67 % en peso.

#### Ejemplo 2

Se produjo una dispersión de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente mediante la adición de 33,85 g de dispersante de copolímero de bloques a base de solvente (que comprende 43 % en peso de acetato de n-butilo y 57 % en peso de copolímero de bloques como se describe en el documento US 2008/0188610), 29,15 g de acetato de n-butilo y 7,00 g de partículas de carbono grafénico producidas térmicamente de acuerdo con el método descrito en la patente de Estados Unidos núm. 8,486,364 que tiene un área superficial BET medida de 280 m<sup>2</sup>/g en un frasco de vidrio de 8 oz. junto con 350 g de medio de molienda Zirconox de 1,0-1,2 mm (de Jyoti Ceramic). El frasco se agitó durante 4 horas mediante el uso de un dispersor Lau (Modelo DAS 200, Lau, GmbH). Luego se separaron los medios de molienda del producto de dispersión mediante el uso de filtros de pintura de cono de papel. La dispersión final tenía 37,50 % en peso de sólidos totales, 27,76 % en peso de sólidos de resina y 9,72 % en peso de partículas de carbono grafénico.

#### Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

Se produjo una dispersión de pigmento de negro de carbón mediante la preparación de una predispersión en un molino de cesta Premier PSM-11, mediante el uso de medios de molienda Zirconox 0,8-1,0 (de Jyoti Ceramic). Los ingredientes eran 3,42 kg (7,55 libras) de dispersante de copolímero de bloques a base de solvente (que comprende 43 % en peso de acetato de n-butilo y 57 % en peso de copolímero de bloques como se describe en el documento US 2008/0188610), 5,50 kg (12,12 libras) de acetato de n-butilo y 1,37 kg (3,02 libras) de pigmento negro de carbón (Emperor 2000 de Cabot Corporation). Se molió durante 60 minutos a un Hegman de 6,5 a 7. Se añadieron otros 2,3 kg (5,0 libras) de acetato de n-butilo como lavado del molino de cesta. La predispersión se transfirió a un molino QM-1 (de Premier Mill) y se hizo funcionar a una velocidad de molino de 3000 RPM con una temperatura del producto de 49 °C (121 °F) con medio de molienda YTZ de 0,3 mm (de Tosoh Corporation) durante 40 minutos de tiempo de residencia. La dispersión final tenía 33,24 % en peso de sólidos totales, 24,70 % en peso de sólidos de resina y 8,54 % en peso de pigmento negro de carbón.

#### Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)

Se produjo una dispersión de pigmento de negro de carbón mediante la adición de 33,85 g de copolímero de bloques a base de solvente (que comprende 43 % en peso de acetato de n-butilo y 57 % en peso de copolímero de bloques como se describe en el documento US 2008/0188610), 29,15 g de acetato de n-butilo y 7,00 g de pigmento negro de carbón (Monarch 1300, de Cabot Corporation) en un frasco de vidrio de 8 oz. junto con 350 g de medio de molienda Zirconox de 1,0-1,2 mm (de Jyoti Ceramic). El frasco se agitó durante 4 horas mediante el uso de un dispersor Lau (Modelo DAS 200, Lau, GmbH). Luego se separaron los medios de molienda del producto de dispersión mediante el uso de filtros de pintura de cono de papel. La dispersión final tenía 36,30 % en peso de sólidos totales, 28,72 % en peso de sólidos de resina y 7,61 % en peso de pigmento negro de carbón.

#### Ejemplo 5

Para evaluar la opacidad y absorción de partículas de carbono grafénico, se preparó un recubrimiento teñido que comprendía 20,00 g de copolímero de bloques a base de solvente (que comprende 40,83 % en peso de acetato de n-butilo y 59,17 % en peso de copolímero de bloques como se describe en el documento US 2008/0188610), 1,64 g de la dispersión del Ejemplo 1 y 5,17 g de acetato de n-butilo. Esto se mezcló bien y luego se extendió mediante el uso de una barra de extensión enrollada con alambre #44 (de R. D. Specialties) sobre una tabla de opacidad en blanco/negro (Tabla PA-2812, de BYK-Gardner). La película se horneó en una estufa durante 30 minutos a 100 °C (212 °F). La película seca final tenía un grosor de 20 micras y contenía 0,5 % en peso de partículas de carbono grafénico. Esta muestra está etiquetada como "Ejemplo 5" en la Figura 1. El espectro de absorción de la película extendida se muestra en la Figura 2.

#### Ejemplo 6

Para evaluar la opacidad y absorción de partículas de carbono grafénico, se preparó un recubrimiento teñido que comprendía 20,00 g de copolímero de bloques a base de solvente (que comprende 40,83 % en peso de acetato de n-butilo y 59,17 % en peso de copolímero de bloques como se describe en el documento US 2008/0188610), 0,60 g de la dispersión del Ejemplo 2 y 6,21 g de acetato de n-butilo. Esto se mezcló bien y luego se extendió mediante el uso de una barra de extensión enrollada con alambre #44 (de R. D. Specialties) sobre una tabla de opacidad en blanco/negro (Tabla PA-2812, de BYK-Gardner). La película se horneó en una estufa durante 30 minutos a 100 °C (212 °F). La película seca final tenía un grosor de 20 micras y contenía 0,5 % en peso de partículas de carbono

grafénico. Este ejemplo está etiquetado como "Ejemplo 6" en la Figura 1. El espectro de absorción de la película extendida se muestra en la Figura 2.

#### Ejemplo 7 (Ejemplo comparativo)

Se preparó un ejemplo comparativo de los Ejemplos 5 y 6 mediante la preparación de un recubrimiento teñido que contenía pigmento negro de carbón. El recubrimiento teñido se preparó mediante la mezcla de 20,00 g de copolímero de bloques a base de solvente (que comprende 40,83 % en peso de acetato de n-butilo y 59,17 % en peso de copolímero de bloques como se describe en el documento US 2008/0188610), 0,69 g de la dispersión del ejemplo 3 y 6,13 g de acetato de n-butilo. Esto se extendió mediante el uso de una barra de extensión enrollada con alambre #44 (de R. D. Specialties) sobre una tabla de opacidad en blanco/negro (Tabla PA-2812, de BYK-Gardner). La película se horneó en una estufa durante 30 minutos a 100 °C (212 °F). La película seca final tenía un grosor de 20 micras y contenía 0,5 % en peso del pigmento de negro de carbón. Este ejemplo está etiquetado como "Ejemplo 7" en la Figura 1. El espectro de absorción de la película extendida se muestra en la Figura 2. La comparación visual de las extensiones (Figura 1) y la comparación de los datos (Figura 2) muestran que las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente cubren mejor y tienen un color más neutro (gris en lugar de pardo) que el pigmento negro de carbón.

#### Ejemplo 8 (Ejemplo comparativo)

Se preparó un ejemplo comparativo de los ejemplos 5 y 6 mediante la preparación de un recubrimiento teñido que contenía un pigmento de negro de carbón. El recubrimiento teñido se preparó mediante la mezcla de 20,00 g de copolímero de bloques a base de solvente (que comprende 40,83 % en peso de acetato de n-butilo y 59,17 % en peso de copolímero de bloques como se describe en el documento US 2008/0188610), 0,58 g de la dispersión del ejemplo 4 y 6,23 g de acetato de n-butilo. Esto se extendió mediante el uso de una barra de extensión enrollada con alambre #44 (de R. D. Specialties) sobre una tabla de opacidad en blanco/negro (Tabla PA-2812, de BYK-Gardner). La película se horneó en una estufa durante 30 minutos a 100 °C (212 °F). La película seca final tenía un grosor de 20 micras y contenía 0,5 % en peso del pigmento de negro de carbón. Este ejemplo está etiquetado como "Ejemplo 8" en la Figura 1. El espectro de absorción de la película extendida se muestra en la Figura 2. La comparación visual de las extensiones (Figura 1) y la comparación de los datos (Figura 2) muestran que las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente cubren mejor y tienen un color más neutro (gris en lugar de pardo) que el pigmento negro de carbón.

La Figura 2 es un gráfico de absorbancia frente a longitud de onda para las películas descritas en los Ejemplos 5 a 8. Específicamente, los espectros de absorbancia etiquetados como Ejemplo 5 y Ejemplo 6 en la Figura 2 se obtuvieron mediante el uso de las muestras extendidas de los Ejemplos 5 y 6 con recubrimientos de 20 micras de grosor que contenían 0,5 por ciento en peso de partículas de carbono grafénico, como se describió en esos ejemplos. Los espectros de absorbancia etiquetados como Ejemplo 7 y Ejemplo 8 en la Figura 2 se obtuvieron mediante el uso de las muestras extendidas de los Ejemplos 7 y 8 con recubrimientos que contenían negro de carbón, como se describió en esos ejemplos.

Los valores de absorbancia se obtuvieron por medición de la reflectancia a longitudes de onda de 400 a 700 nm a intervalos de 10 nm mediante el uso de un espectrofotómetro X-Rite Color i7, de las películas pigmentadas sobre las porciones negras y blancas del sustrato. Además, se midieron de manera similar los valores de reflectancia de las porciones negras y blancas del propio sustrato. Mediante el uso de todos estos valores de reflectancia de las películas y de las porciones negras y blancas del sustrato, se obtuvieron la reflectancia y transmitancia de las propias películas pigmentadas (en ausencia de un sustrato) mediante el uso de la Ecuación 16 de Wen-Dar Ho, Chen-Chi M. Ma y Lieh-Chun Wu, "Diffuse Reflectance and Transmittance of IR Absorbing Polymer Film", *Polymer Engineering and Science*, Octubre de 1998, Volumen 38, núm. 10. Luego, mediante el uso de la ley de Kirchoff ( $R + T + A = 1$ ), donde R es la reflectancia, T es la transmitancia y A es la absorbancia, la absorbancia se calculó a partir de los valores de R y T obtenidos a cada longitud de onda. Además de demostrar absorbancias más altas para las muestras del Ejemplo 5 y del Ejemplo 6 en todo el intervalo visible de 400 a 700 nm, los resultados mostrados en la Figura 2 también demuestran que las muestras del Ejemplo 5 y del Ejemplo 6 tienen menos variación en sus absorbancias dentro del intervalo visible, por ejemplo, los valores de absorbancia más alto y más bajo para longitudes de onda específicas dentro del intervalo de 400 a 700 nm están muy por debajo del 10 por ciento para las muestras del Ejemplo 5 y del Ejemplo 6 como lo demuestran sus gráficos relativamente planos y horizontales. Aunque los resultados mostrados en la Figura 2 corresponden a longitudes de onda en la región visible (400 a 700 nm), debe entenderse que el uso de las presentes partículas de carbono grafénico en recubrimientos y otros materiales también puede dar como resultado propiedades mejoradas en otras regiones, que incluyen la región UV y/o la región IR.

#### Ejemplo 9

La Figura 3 ilustra una muestra de recubrimiento retroiluminada que comprende partículas de carbono grafénico producidas térmicamente como un pigmento negro, resinas filmógenas que consisten principalmente en poliéster y melamina, y pigmentos inorgánicos que consisten principalmente en  $\text{TiO}_2$  y baritas. La muestra de recubrimiento se aplicó por aspersión sobre vidrio con un grosor de película seca final de 1,1 – 1,2 mils. La muestra se retroiluminó

mediante iluminación LED directamente sobre el lado de vidrio sin recubrir y se fotografió en una habitación oscura.

La Figura 4 ilustra una muestra de recubrimiento retroiluminada que comprende un pigmento de negro de carbón preparado de manera idéntica a la muestra de recubrimiento que se muestra en la Figura 3, con la excepción de que las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se reemplazaron con pigmento de negro de carbón. La preparación de la muestra, la formulación de la resina, la aplicación de la película y el grosor de película seca final fueron idénticos a los de la muestra de recubrimiento ilustrada en la Figura 3. La muestra se retroiluminó mediante iluminación LED directamente sobre el lado de vidrio sin recubrir y se fotografió en una habitación oscura.

Como se muestra al comparar las muestras de recubrimiento retroiluminadas en las Figuras 3 y 4, el recubrimiento que comprende el pigmento negro de partículas de carbono grafénico exhibe una opacidad y absorción superiores en comparación con el recubrimiento que comprende negro de carbón.

Para los propósitos de esta descripción detallada se debe entender que la invención puede asumir varias variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto donde se especifique expresamente lo contrario. Además, excepto en cualquiera de los ejemplos operativos, o donde se indique de cualquier otra manera, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la descripción y reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades que desean obtenerse por la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas habituales de redondeo.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se informan tan precisos como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene necesariamente determinados errores inherentes como resultado de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente descripción pretende incluir todos los subintervalos incluidos en la misma. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, o sea, tener un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o menor que 10.

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera, aunque "y/o" se puede usar explícitamente en ciertos casos.

## REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento negro que comprende:

una película de resina;  
 un pigmento negro que comprende partículas de carbono grafénico producidas térmicamente en una cantidad de hasta 20 por ciento en peso en base al peso de película seca total del recubrimiento; y  
 un dispersante polimérico;  
 en donde el recubrimiento negro tiene una absorbancia mínima del 80 por ciento en todo un intervalo de longitud de onda de 400 a 700 nm; y  
 en donde las partículas de carbono grafénico están funcionalizadas.

2. El recubrimiento negro de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la absorbancia mínima es mayor que el 85 por ciento.

3. Una composición de recubrimiento negro que comprende:

un solvente;  
 una resina filmógena;  
 partículas de carbono grafénico producidas térmicamente en una cantidad de hasta 20 por ciento en peso del peso de sólidos totales de la resina filmógena y las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente; y  
 un dispersante polimérico;  
 en donde la composición de recubrimiento negro tiene una absorbancia mínima del 80 por ciento en todo un intervalo de longitud de onda de 400 a 700 nm cuando se cura, y en donde las partículas de carbono grafénico están funcionalizadas.

4. El recubrimiento negro de acuerdo con la reivindicación 1 o la composición de recubrimiento negro de acuerdo con la reivindicación 3, en donde las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente comprenden hasta 10 por ciento en peso, tal como de 0,01 a 5 por ciento en peso o de 0,1 a 2 por ciento en peso.

5. El recubrimiento negro de acuerdo con la reivindicación 1 o la composición de recubrimiento negro de acuerdo con la reivindicación 3, en donde las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente tienen una relación de aspecto promedio mayor que 3:1 y un área superficial específica BET mayor que 70 m<sup>2</sup>/g.

6. El recubrimiento negro de acuerdo con la reivindicación 1 o la composición de recubrimiento negro de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la resina filmógena comprende una resina filmógena termoestable o termoplástica.

7. Un artículo que comprende:

una matriz polimérica;  
 un pigmento negro disperso en la matriz polimérica que comprende partículas de carbono grafénico producidas térmicamente en una cantidad de hasta 20 por ciento en peso en base al peso total de la matriz polimérica y las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente; y  
 un dispersante polimérico;  
 en donde el artículo tiene una absorbancia mínima del 80 por ciento en todo un intervalo de longitud de onda de 400 a 700 nm; y  
 en donde las partículas de carbono grafénico están funcionalizadas.

8. El artículo de acuerdo con la reivindicación 7, en donde las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente comprenden de 0,01 a 10 por ciento en peso.

9. El artículo de acuerdo con la reivindicación 7, en donde las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente comprenden de 0,1 a 2 por ciento en peso.

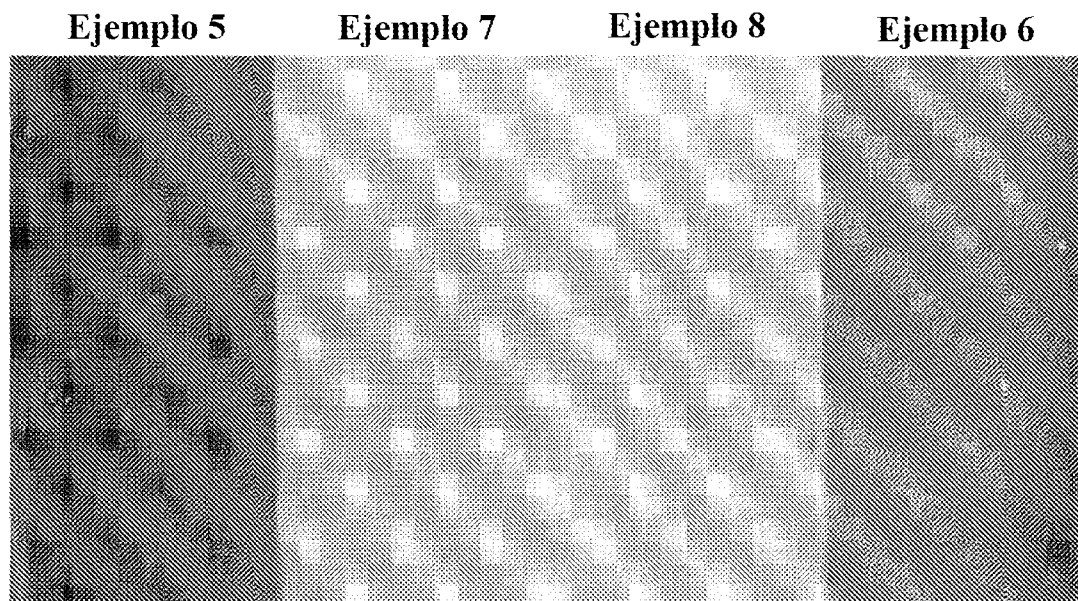
10. Un método para fabricar una composición de recubrimiento negro de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende dispersar partículas de carbono grafénico producidas térmicamente y una resina filmógena con un dispersante polimérico en un solvente, en donde las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente comprenden hasta 20 por ciento en peso del peso de sólidos totales de la resina filmógena y las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente, y en donde las partículas de carbono grafénico están funcionalizadas.

11. El método de la reivindicación 10, en donde las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se producen mediante la introducción de un material precursor metano o un material precursor hidrocarburo capaz de formar una especie de fragmento de dos carbonos en una zona térmica que tiene una temperatura mayor que 3500 °C.

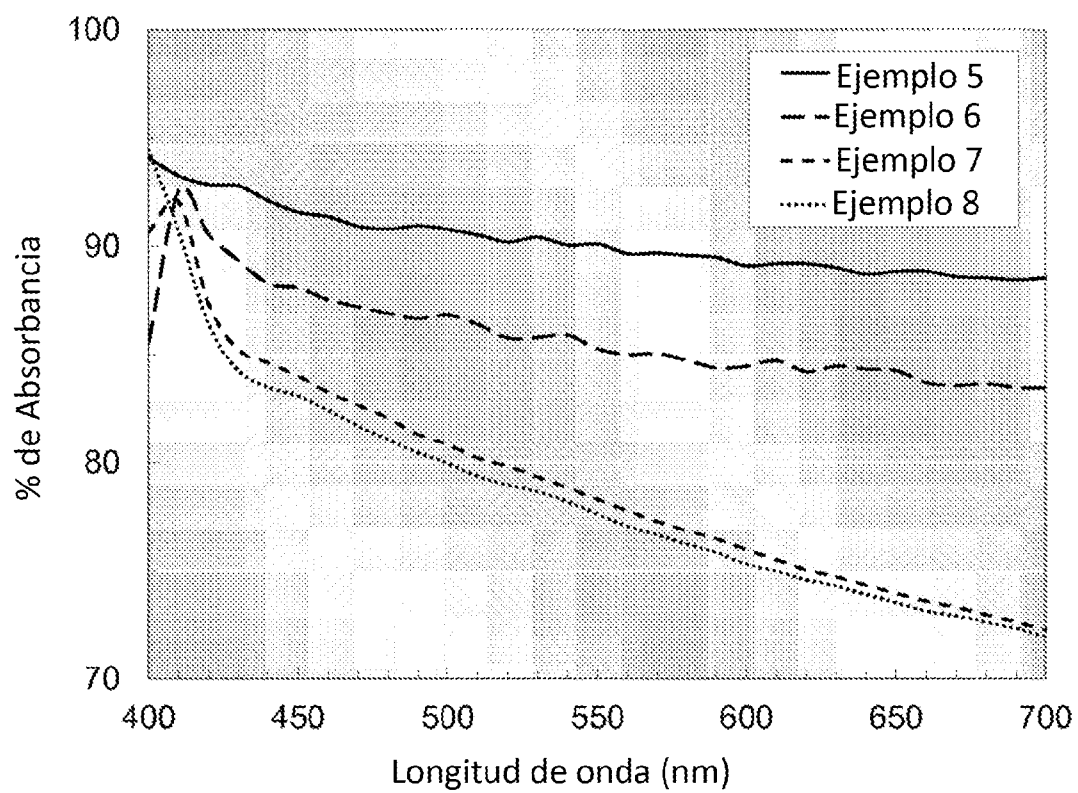
12. El método de la reivindicación 11, en donde las partículas de carbono grafénico producidas térmicamente se dispersan con un dispersante polimérico que comprende:

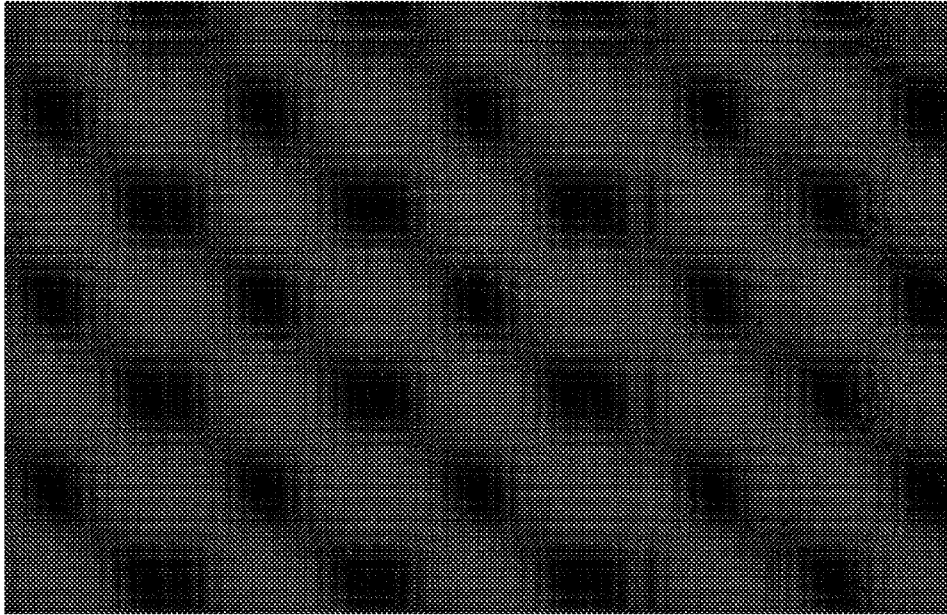
- a) un bloque de anclaje que comprende (met)acrilato de glicidilo, 3,4-epoxiciclohexilmetil(met)acrilato, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil(met)acrilato, alil glicidil éter o mezclas de los mismos, que se hace reaccionar con un ácido carboxílico que comprende ácido 3-hidroxi-2-naftoico, ácido para-nitrobenzoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido decanoico y/o ácido undecanoico; y
- b) al menos un bloque de cola que comprende al menos un éster de alquilo de ácido (met)acrílico.



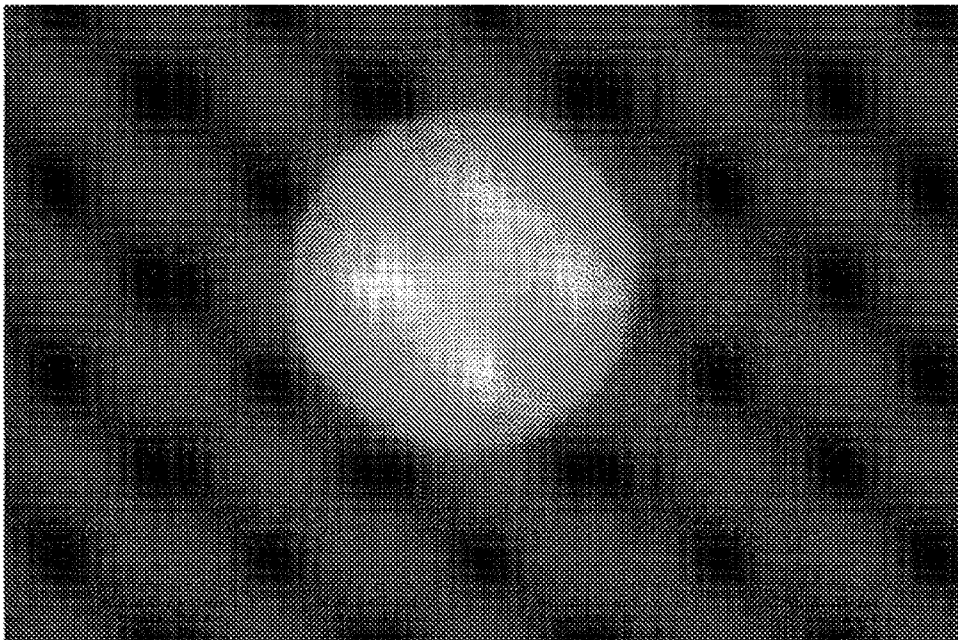


**Figura 1**

**Figura 2**



**Figura 3**



**Figura 4**