

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 037**

51 Int. Cl.:
D01D 10/02 (2006.01)
D01F 1/09 (2006.01)
D01F 6/60 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09772726 .7**
96 Fecha de presentación: **25.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2294253**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2011**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE FIBRAS CONDUCTORAS COMPUESTAS, FIBRAS OBTENIDAS POR EL PROCEDIMIENTO Y UTILIZACIÓN DE TALES FIBRAS.**

30 Prioridad:
03.07.2008 FR 0854512

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.03.2012

73 Titular/es:
**Arkema France
420 rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR y
Centre National de la Recherche Scientifique**

72 Inventor/es:
**GAILLARD, Patrice;
PICCIONE, Patrick;
MIAUDET, Pierre;
POULIN, Philippe y
PERROT, Carine**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 376 037 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

Procedimiento de fabricación de fibras conductoras compuestas, fibras obtenidas por el procedimiento y utilización de tales fibras

5 La invención se relaciona con un procedimiento de fabricación de fibras compuestas conductoras tales como fibras conductoras a base de polímero termoplástico y de partículas conductoras o semiconductoras, pudiendo ser las partículas particularmente nanotubos de carbono (NTC).

La invención relaciona igualmente fibras conductoras compuestas obtenidas a partir del dicho procedimiento y la utilización de tales fibras.

10 Los nanotubos de carbono son útiles y son utilizados por sus excelentes propiedades de conductividad eléctrica y térmica así como sus propiedades mecánicas. Son así cada vez más utilizados tanto como aditivos para aportar a los materiales particularmente los de tipo macromolecular estas propiedades eléctricas, térmicas y/o mecánicas.

15 Es conocido que la tasa de carga necesaria para la conducción eléctrica de los materiales compuestos disminuye fuertemente con el aumento de la relación de aspecto de las partículas conductoras, esto porque se prefiere utilizar nanotubos de carbono con respecto al negro de carbono o de otra forma de material carbonado. Se podrá reportar en el estado de la técnica constituida por los siguientes documentos WO 03/079375; D. Zhu, Y. Bin, M. Matsuo, « electrical conducting behaviors in polymeric composites with carbonaceous fillers », J. of Polymer Science Part B, 45, 1037, 2007; Y. Bin, M. Mine, A. Koganemaru, X. Jiang, M. Matsuo, « Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA-VGCF and PVA-MWNT composites », Polymer, 47, 1308, 2006).

20 Sin embargo, el umbral de percolación aumenta con la orientación de los nanotubos de carbono, como aparece en el documento siguiente: F. Du, J.E. Fischer, K.I. Winey, « Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composite », Physical Review B, 72, 121404, 2005. En efecto, el procedimiento utilizado para la fabricación de fibras compuestas que consiste en extrudir la mezcla a través de una hilera, puede inducir un alineamiento de nanotubos de carbono paralelamente con el eje de la fibra.

25 En todos los casos, el proceso de utilización de las fibras tales como el de extrusión y/o el estiramiento puede inducir una orientación de partículas conductoras en el eje de las fibras.

Así la concentración en NTC necesaria para alcanzar el umbral de percolación de un compuesto bajo la forma de fibra puede ir hasta un orden de tamaño más elevado que bajo la forma de películas o fibras no orientadas.

30 La consecuencia de este fenómeno de orientación y que hace necesario aumentar la tasa de NTC para convertir los compuestos conductores, particularmente cuando estos compuestos son utilizados bajo la forma de fibras. Estos resultados son detallados en la publicación de: R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell, intitulée « Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing », Macromolecular Materials and Engineering, 287,395, 2002.

35 Entre los procedimientos de fabricación de fibras compuestas se puede reportar la patente EP 1 181 331. Esta patente describe un procedimiento de fabricación de material compuesto a base de polímero termoplástico cuyas propiedades mecánicas son reforzadas por la presencia de nanotubos. En este procedimiento se realiza una mezcla de polímero termoplástico y de NTC, luego un estirado de la mezcla a la temperatura de fusión del polímero, luego un nuevo estiramiento en estado sólido (en frío). Las fibras pueden ser así obtenidas a partir de este material en polímero reforzado.

40 Se podrá igualmente referirse al procedimiento de fabricación de fibras compuestas descritas en la solicitud internacional WO200163028. Según este procedimiento se realiza una dispersión de NTC en un solvente que se inyecta a través de un bus en un agente de coagulación constituido de un polímero luego se realiza un estiramiento y eventualmente una recocción.

45 Desafortunadamente en este caso, fibras inicialmente conductoras que se hacen menos conductoras a continuación de un estiramiento importante como el que es puesto en evidencia por: R. Haggenueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, en el artículo titulado « Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods », publicado Chemical Physics Letters, 330, 219, 2000.

En efecto, la etapa de estiramiento que se realiza después de la formación de una fibra, cuando es del 50% y más, degrada las propiedades de conductividad por supuesto en el caso en el que el material compuesto o las fibras en material compuesto tengan propiedades conductoras.

50 La presente invención tiene por objeto remediar los inconvenientes de los diferentes procedimientos citados con el fin de mejorar las propiedades eléctricas de las fibras compuestas conductoras o de hacer conductoras las fibras inicialmente aislantes.

Este objeto se alcanza gracias al procedimiento de fabricación de fibras en material compuesto según el cual la etapa de tratamiento térmico se realiza con una temperatura que sufre una subida progresiva.

55 Con este fin, la invención tiene más particularmente por objeto un procedimiento de fabricación de fibras constituidas de un material compuesto a base de polímero termoplástico y de partículas conductoras o semiconductoras, que

comprenden un tratamiento térmico, consistiendo el dicho tratamiento térmico en un calentamiento del material compuesto realizado con una subida progresiva de la temperatura.

La subida progresiva en temperatura se hace según una rampa preferiblemente inferior a 50°C por minuto, preferiblemente inferior a 30°C por minuto, preferiblemente inferior a 10°C por minuto.

5 Preferiblemente, la subida progresiva en temperatura se hace según una rampa igual a 5°C por minuto.

La temperatura de calentamiento necesaria es superior o igual a la temperatura de transición vítrea del polímero termoplástico. La temperatura de calentamiento alcanza o es superior a la temperatura de fusión del polímero termoplástico cuando se disminuye la tasa de partículas conductoras en el compuesto.

10 El tratamiento térmico puede ser realizado del material compuesto en el transcurso del hilado y/o después del hilado, siendo entonces recocido el material que constituye la fibra formada.

En el caso en que el tratamiento se realiza después del hilado, se realiza un postratamiento térmico, la temperatura de calentamiento aplicada se denomina temperatura de recocción.

15 Cualquiera que sea la escogencia, durante o después del hilado, y el tratamiento térmico se realiza con una subida progresiva de la temperatura de calentamiento o recocción tiene por efecto mejorar las propiedades conductoras de las fibras obtenidas o de convertir en conductoras fibras inicialmente aislantes sin los inconvenientes de los tratamientos térmicos propuestos hasta aquí y sin por lo tanto provocar degradación de la estructura macroscópica de las fibras.

Las partículas conductoras introducidas en la composición de las fibras se escogen entre las partículas coloidales conductoras o semiconductoras en forma de bastoncitos, plaquetas, esferas, cintas o de tubos.

Las partículas coloidales conductoras pueden ser escogidas entre:

- 20
- los nanotubos de carbono
 - los metales como Oro, Plata, Platino, Paladio, Cobre, Hierro, Zinc, Titanio, Tungsteno, Cromo, carbono, Silicio, Cobalto, Níquel, Molibdeno, y sus aleaciones o compuestos metálicos.
 - los Óxidos como: Vanadio (V_2O_5), ZnO, ZrO₂, WO₃, PbO, In₂O₃, MgO, Y₂O₃,
 - polímeros conductores o semiconductores bajo forma coloidal.
- 25

En el caso en que las partículas conductoras son nanotubos de carbono, y para tasas de carga inferiores o de igual a 7%, la temperatura de calentamiento es al menos igual a la temperatura de fusión del polímero o superior.

30 Para tasas de carga de nanotubos de carbono superiores a 7%, la temperatura de calentamiento es al menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero o superior.

La invención se relaciona igualmente con fibras en material compuesto a base de partículas conductoras o semiconductoras u polímeros termoplásticos.

35 Las partículas conductoras pueden ser:

- nanotubos de carbono,
 - metales como Oro, Plata, Platino, Paladio, Cobre, Hierro, Zinc, Titanio, Tungsteno, Cromo, carbono, Silicio, Cobalto, Níquel, Molibdeno, y sus aleaciones o compuestos metálicos,
 - Óxidos como: Vanadio (V_2O_5), ZnO, ZrO₂, WO₃, PbO, In₂O₃, MgO, Y₂O₃,
 - polímeros conductores o semiconductores bajo forma coloidal.
- 40

En el caso en que las partículas conductoras son nanotubos y carbonos NTC, en material compuesto a base de polímero termoplástico y de nanotubos de carbono, comprenden una tasa en peso de NTC inferior a 30%, preferiblemente inferior a 20% o incluso preferiblemente comprendida entre 10 y 0,1%.

45 El tratamiento térmico según la invención permite obtener material compuesto que constituye las fibras que presenta una resistividad volumétrica inferior a 10^{12} Ohm.cm, preferiblemente inferior a 10^8 Ohm.cm, preferiblemente incluso inferior a 10^4 Ohm.cm.

El polímero termoplástico puede ser escogido entre el grupo de poliamidas, poliolefinas, poliacetales, policetonas, poliésteres, o polifluoropolímeros o sus mezclas y sus copolímero.

50 Preferiblemente, el material compuesto que constituyen las fibras es a base de una poliamida 6, una poliamida 12 o un poliéster y encierra una tasa en peso de NTC inferior al 30%.

Las fibras conductoras en material compuesto así obtenidas pueden ser utilizadas en el campo de los textiles, electrónica, mecánica, electromecánica.

55 Se puede citar por ejemplo la utilización de fibras conductoras a base de polímero termoplástico y de nanotubos de carbono para el refuerzo de materiales orgánicos e inorgánicos, vestidos de protección (guantes, cascos,...), aplicaciones militares particularmente la protección balística, revestimientos antiestáticos, textiles conductores, fibras y

textiles antiestáticos, captore electroquímicos, accionadores electromecánicos, aplicaciones de tipo blindaje electromagnético, embalajes, sacos etc.

Las fibras conductoras según la presente invención pueden ser en particular utilizadas para la realización de captore de deformación.

5 Otras particularidades y ventajas de la invención aparecerán claramente con la lectura de la descripción que se hace aquí más adelante y que es dada a título de ejemplo ilustrativo y no limitativo con respecto a las figuras en las cuales:

La figura 1 representa la evolución de la resistividad relativa de una fibra compuesta PA6/NTC en función de la temperatura,

10 La figura 2 representa la evolución de la resistividad de una fibra PA6 que contiene 20% de NTC en el curso de un ciclo de calentamiento que va de la temperatura ambiente hasta 120°C con una velocidad de 5°C/min, seguido de un intervalo constante a esta temperatura durante una hora.

La figura 3 presenta las evoluciones de la tensión y de la resistividad de las fibras que comprenden 3% de NTC tratadas térmicamente a 250°C con una velocidad de 5°C/min, en función del alargamiento,

15 La figura 4 presenta las evoluciones de la tensión y de la resistividad de fibras que comprenden 10% de NTC, tratadas térmicamente a 250°C con una velocidad de 5°C/min, en función de alargamiento.

El procedimiento descrito anteriormente permite la fabricación de fibras en material compuesto que comprende partículas conductoras o semiconductoras y un polímero termoplástico pero otras técnicas pueden ser utilizadas igualmente.

20 Además, un material se considera en la presente invención como conductor cuando su resistividad volumétrica es inferior a 10^{E12} ohms.cm y aislante cuando su resistividad volumétrica es superior a 10^{E12} ohms.cm. Se desean en numerosas aplicaciones como la disipación de cargas electrostáticas de valores inferiores a 10^{E8} Ohms.cm.

Las partículas conductoras o semiconductoras pueden ser utilizadas:

Entre las partículas conductoras o semiconductoras se podrá escoger a título de ejemplo no limitativo:

25 - partículas coloidales conductoras o semiconductoras en forma de bastoncillo, plaquetas, esferas, cintas o tubos como:
- Metales:

Oro, Plata, Platino, Paladio, Cobre, Hierro, Zinc, Titanio, Tungsteno, Cromo, carbono, Silicio, Cobalto, Níquel, Molibdeno, y sus aleaciones o compuestos metálicos.

- Óxidos:

30 Vanadio: (V_2O_5), ZnO, ZrO_2 , WO_3 , PbO, In_2O_3 , MgO, Y_2O_3 .

- Polímeros conductores o semiconductores bajo forma coloidal.
- Nanotubos de carbono:

35 Los nanotubos de carbono utilizables en la presente invención son bien conocidos y son tales como los descritos por ejemplo en Plastic World Nov 1993 pagina 10 o incluso en WO 86/03455. Comprenden, a título no limitativo, aquellos que tienen una relación de dimensiones relativamente elevada, y preferiblemente una relación de dimensiones de 10 a aproximadamente 1000. Además, los nanotubos de carbono utilizables en la presente invención tienen preferiblemente una pureza de 90% o superior.

Los polímeros termoplásticos pueden ser utilizados:

40 Los polímeros termoplásticos utilizables en la presente invención son particularmente todos aquellos preparados a partir de poliamida, poliacetales, policetonas, poliacrílicos, poliolefinas, policarbonatos, poliestirenos, poliésteres, poliéteres, polisulfonas, polifluoropolímeros, poliuretanos, poliamidoimidaz, poliarilatos, poliarilsulfonas, poliétersulfonas, poliarilenos sulfuros, cloruros de poliarileno, cloruros de polivinilo, poliéterimidaz, politetrafluoroetilenos, poliétercetonas, los polímeros fluorados así como sus copolímeros o sus mezclas.

45 Se pueden citar igualmente y muy particularmente, el poliestireno (PS); poliolefinas y más particularmente polietileno (PE), polipropileno (PP); poliamidas, poliamidas por ejemplo PA-6, PA-6,6, poliamida 6 (PA-6) poliamidas 6,6(PA-6,6), poliamida 11 PA-11, poliamida 12(PA-12); polimetilmetacrilato (PMMA); poliétertereftalato (PET); poliétersulfonas (PES); polifenilén éter (PPE); polímeros fluorados tales como polifluoruro de vinilideno (PVDF) o los copolímero de VDF y HFE, poliestireno acrilonitrilo (SAN); polietiléter cetonas (PEEK); policloruro de vinilo (PVC); poliuretanos, constituidos de bloque de poliéteres flexibles que son restos de poliéter diol y bloques rígidos (poliuretanos), que resultan de la reacción
50 de al menos diisocianato con al menos un diol corto; el diol corto alargado de cadena que puede ser escogido entre los glicoles citados más arriba en la descripción; bloques poliuretanos y bloques poliéteres siendo enlazados por uniones que resultan de la reacción de funciones isocianatos con la función OH del poliéterdiol; poliésteruretanos por ejemplo los que comprenden estructuras diisocianatos, estructuras derivadas de poliéster diol amorfos y estructuras derivadas de un corto alargado de cadena, escogido por ejemplo entre los glicoles listados anteriormente; las copoliamidas tales como

5 copolímeros en bloques poliamidas y bloques poliéteres (PEBA) que resultan de la copolicondensación de secuencias poliamidas con extremos reactivos con secuencias poliéteres con extremos reactivos tales como, entre otros 1) secuencias poliamidas al cabo de cadenas diamina con secuencias polioxialquilenos al cabo de cadenas bicarboxílicas, 2) secuencias poliamidas al cabo de cadenas bicarboxílicas con secuencias de polioxialquilenos al cabo de cadenas diamina obtenidas por cianoetilación e hidrogenación de secuencias de polioxialquileno alfa-omega dihidroxiladas alifáticas llamadas poliéterdiol, 3) secuencias poliamidas al cabo de cadenas bicarboxílicas con poliéterdiol, siendo los productos obtenidos, en este caso particular, poliéteresteramidas; poliéteresteres.

10 Se pueden igualmente citar los polímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-etileno/propileno-estireno (AES), metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS), acrilonitrilo-butadieno-metilmetacrilato-estireno (ABMS), acrilonitrilo-n-butilacrilato-estireno (AAS) ; gomas de poliestireno modificado; polietilenos, polipropilenos, polistírenos; acetato de celulosa; polifenilenoóxido, policetona, polímeros siliconados, poliimidazoles, polibencimidazoles, elastómeros de tipo poliolefina, el polietileno, copolímeros metilcarboxilato-polietileno, etileno-vinilacetato, y etileno-etilacrilato, los polietilenos clorados; de tipo estireno como los copolímeros en bloque estireno-butadieno-estireno (SBS) o copolímeros en bloque estireno-isopreno-estireno (SIS) , estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS), estireno-butadieno o su forma hidrogenada ; elastómeros de tipo PVC, poliéster, poliamida, polibutadieno como el 1,2-polibutadieno o trans-1,4-polibutadieno; elastómeros fluorados.

15 Es necesario también comprender los copolímeros realizados por polimerización por radicales controlada tales como por ejemplo los copolímeros de tipo SABuS (poliestireno-copoliacrilato de butilo-copoliestileno) MABuM (polimetilmetacrilato-co-poliacrilato de butilo-co-polimetilmetacrilato) y todos sus derivados funcionalizados.

20 Por polímero termoplástico utilizable, se entienden también todos los copolímeros estadísticos, gradientes o en bloque realizados a partir del homopolímero que corresponde con la descripción anteriormente mencionada.

25 En la descripción que viene a continuación los ejemplos son dados para fibras que comprenden nanotubos de carbono (NTC) y el procedimiento de fabricación de fibras corresponde con un procedimiento de hilado conocido del experto en la técnica, tal como un procedimiento de hilado por extrusión de un material compuesto a base de un polímero termoplástico y de nanotubos de carbono.

Conforme a la invención, las fibras pueden ser realizadas ya sea a partir de NTC desnudos (en bruto o lavados o tratados) ya sea a partir de mezclas NTC en un polvo de polímeros, ya sea NTC envueltos/mezclados con un polímero u otros aditivos.

30 La tasa de NTC del material compuesto que constituyen las fibras es, según la invención, inferior a 30%, inferior a 20% o incluso preferiblemente comprendido entre 0,1 y 10%.

La invención propone por lo tanto un procedimiento que permite aumentar la conductividad de materiales compuestos termoplásticos que contienen NTC, particularmente cuando la composición contiene tasas de NTC inferiores a 10%.

Este efecto se obtiene de manera sorprendente modificando la etapa de tratamiento térmico de calentamiento del material compuesto, consistente esta modificación en una subida progresiva en temperatura.

35 La invención propone un procedimiento que permite no deteriorar incluso mejorar la conductividad de las fibras compuestas termoplásticas que contienen los NTC y eventualmente estiradas, o incluso a ser conductoras de las fibras inicialmente aislantes.

De manera práctica, el procedimiento de hilado comprende una primera etapa de extrusión de polímero termoplástico que contiene menos de 30% de NTC, eventualmente seguido de una etapa de estiramiento.

40 La invención consiste en realizar el tratamiento térmico en el transcurso del hilado y/o después del hilado. El tratamiento térmico consiste en un aumento progresivo de la temperatura. Así se mejora la conductividad de fibras compuestas termoplásticas que contienen NTC. Los diferentes ejemplos, muestran igualmente que fibras compuestas inicialmente aislantes pueden ser convertidas en conductoras por este procedimiento.

45 En los diferentes ejemplos descritos anteriormente, la resistividad de una fibra compuesta termoplástica que contiene NTC disminuye durante la subida en temperatura y el nivel alcanzado se mantiene durante la etapa de enfriamiento.

La mejora de la conductividad por este procedimiento es casi instantánea. Se mantiene durante una hora a la temperatura de calentamiento requerida no mejorando significativamente el nivel de conductividad así alcanzado.

50 Los ejemplos descritos anteriormente muestran que un tratamiento térmico a temperatura fija es poco o incluso no eficaz, mientras que un tratamiento térmico que consiste en una subida progresiva de la temperatura de calentamiento permite sistemáticamente una mejora de la conductividad de fibras compuestas termoplásticas que contienen NTC, en una gama que va de 3% a 20% de NTC. Como se puede ver, bajo ciertas condiciones de temperatura de calentamiento y de tasa de carga en NTC, fibras inicialmente aislantes se convierten incluso en conductoras.

55 El procedimiento permite fabricar fibras compuestas conductoras, a base de polímero termoplástico y de nanotubos de carbono (NTC) que comprende una tasa de NTC inferior a 30%, preferiblemente comprendida entre 0,1% y 10%. Las fibras obtenidas presentan una resistividad que es inferior a 10^{E12} Ohm.cm, preferiblemente inferior a 10^{E8} Ohm.cm preferiblemente incluso inferior a 10^{E4} Ohm.cm.

Las fibras compuestas son obtenidas por hilado por medio fundido de un material compuesto a base de partículas conductoras y de polímero termoplástico tales como las citadas más arriba. El diámetro de las fibras obtenidas está comprendido entre 1-1000 μm .

- 5 Para obtener fibras más finas, se utilizará otra técnica diferente al hilado por medio fundido, por ejemplo el electrospinning, el hilado por centrifugación, etc.

Ejemplos

En el ejemplo descrito anteriormente, se trata de fibras de poliamida que comprenden diferentes tasas de NTC. Las fibras que comprenden 3% y 7% de NTC son a base de PA12 NWMA TLD, de las cuales la tasa de NTC de 10% a 20% son a base de PA6 Donamid® 27. La resistencia es medida con la ayuda de un multímetro Keithley 2000.

- 10 Ejemplo 1: condiciones de procedimiento para mejorar la conductividad de fibras compuestas a base de polímero termoplástico y de NTC o para convertir en conductoras fibras de tipo inicialmente aislantes.

En este ejemplo, se consideran fibras que contienen diferentes tasas de NTC son sometidas a dos tratamientos térmicos diferentes con el fin de poner en evidencia los efectos del tratamiento térmico según la invención en la mejora de la conductividad de las fibras. Así las fibras son:

- 15 - Ya sean tratadas térmicamente a temperatura fija. En este caso las fibras son recubiertas en sus extremos de laca de plata, posicionadas en placa en un portamuestras en aluminio y colocadas en una estufa a la temperatura de recocción escogida durante 30 minutos. Son a continuación enfriadas y su resistencia es medida a temperatura ambiente.
- 20 - Ya sea tratadas térmicamente con una subida progresiva de la temperatura: en este caso el multímetro se conecta a vástagos de invar en los cuales las fibras son enganchadas, el contacto se asegura con laca de plata y el conjunto se coloca en un recinto térmico dominado por un controlador de temperatura. El tratamiento térmico consiste en calentar progresivamente la fibra desde temperatura ambiente hasta 250°C a una velocidad de 5°C/min. La fibra es a continuación retirada de la estufa y enfriada. En el curso de este
- 25 tratamiento, la resistencia es directamente registrada y continua en función de la temperatura. Se constata que no halla diferencia notable entre la resistencia registrada 250°C y la registrada después del enfriamiento de la fibra.

En estos dos casos, se consideran dos temperaturas de recocción a saber 120°C, temperatura superior a la temperatura de transición vítrea de la poliamida, y 250°C, temperatura superior a la temperatura de fusión de la poliamida.

- 30 La tabla 1 a continuación reagrupa el conjunto de estos resultados.

%NTC	Diámetro (μm)	$\rho_1(\Omega.\text{cm})$	Tratamiento térmico a temperatura fija		Tratamiento térmico a una velocidad menor 5°C/min	
			$\rho_{120^\circ\text{C}}(\Omega.\text{cm})$	$P_{250^\circ\text{C}}(\Omega.\text{cm})$	$\rho_{120^\circ\text{C}}(\Omega.\text{cm})$	$P_{250^\circ\text{C}}(\Omega.\text{cm})$
			3%	388	-	-
7%	293	-	-	-	1.00×10^2	
10%	495	-	-	2.42×10^5	2.18×10^3	
20%	565	4.30×10^4	7.77×10^3	9.01×10^3	1.41×10^4	4.84×10^2

- 35 Esta tabla pone en evidencia la comparación de las resistividades medias ρ de fibras compuestas a base de PA que contiene diferentes tasas de NTC, en función del tipo de tratamiento térmico recibido. Ya sea un tratamiento de 30 minutos a temperatura fija, ya sea un tratamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de recocción a una velocidad de subida de 5°C/min, en los dos casos, se consideran dos temperaturas de recocción, 120°C y 250°C y la media se obtiene a partir de tres muestras diferentes. Las resistividades se miden a temperatura ambiente con la excepción de la de 120°C en el caso del tratamiento bajo una rampa a 5°C/min.

ρ_i : resistividad inicial antes del tratamiento térmico

- : la resistencia es superior al límite de detección.

- 40 Se constata que la recocción a temperatura fija no permite convertir en conductoras las fibras que inicialmente no lo son, es decir que contienen hasta un 10% de NTC. En el caso de una fibra que contiene 20% de NTC, inicialmente conductora, la conductividad parece ligeramente mejorada por una recocción a temperatura fija. Pero la temperatura de recocción no parece tener influencia, el nivel de conductividad alcanzado no es mejor a alta temperatura. Queda por otro lado un orden de tamaño inferior al alcanzado gracias a una subida progresiva de la temperatura.

- 45 Un tratamiento térmico con una velocidad de subida progresiva de la temperatura de 5°C/min se revela eficaz para el conjunto de fibras compuestas consideradas en una gama que va de 3% a 20% de NTC. Para las tasas de carga las

más bajas (3% y 7%), es necesario alcanzar una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero. Este tratamiento térmico permite convertir en conductoras fibras que contienen 10% de NTC, y desde 120°C. Con una rampa de 5°C/min, esta temperatura se alcanza en solamente 20 minutos y el tratamiento es eficaz, mientras que no lo es un tratamiento de 30 minutos a 200°C.

- 5 Estos resultados ponen claramente en evidencia la importancia de la subida progresiva de la temperatura de recocción para poder aportar y/o mejorar la conductividad de las fibras compuestas de PA /NTC. Una simple recocción a alta temperatura, incluso superior a la temperatura de fusión del polímero, se prueba mucho menos eficaz.

Ejemplo 2: Evolución típica de la resistividad de una fibra compuesta a base de polímero termoplástico y de NTC en el transcurso del tratamiento térmico.

- 10 El ejemplo que sigue relaciona la evolución típica de la resistividad de una fibra compuesta a base de PA6 Donamid®27 de NTC, inicialmente conductora, en el transcurso de un tratamiento térmico que va desde temperatura ambiente a 250°C a una velocidad de 5°C/min. Se realiza un primer ciclo de calentamiento, luego la fibra se enfría a una velocidad de aproximadamente 2°C/min hasta una temperatura inferior a 50°C. Se realiza entonces un segundo ciclo de calentamiento idéntico al primero. La figura 1 presenta la evolución típica de la resistividad relativa de una fibra en función de la temperatura en el transcurso de un tratamiento térmico. Se llama resistividad relativa (ρ/ρ_0) la relación entre la resistividad ρ de la fibra a la temperatura considerada y su resistividad ρ_0 a temperatura ambiente.
- 15

Se observa una importante variación de la resistividad durante la primera subida de la temperatura. La resistividad disminuye progresivamente en un primer tiempo luego la caída drástica más allá de 200°C, es decir cuando se aproxima a la temperatura de fusión del polímero que en el caso presente es de 221°C. Esta mejora se conserva globalmente durante el enfriamiento, y el efecto de la segunda subida de la temperatura es relativamente limitada.

20

Ejemplo 3: Efecto del tiempo de recocción en la resistividad de una fibra compuesta a base de polímero termoplástico y de NTC.

- En este ejemplo, la influencia del parámetro tiempo en la resistividad ha sido observada por parte del solicitante en la medida en que este último ha notado que es el aumento progresivo de la temperatura lo que permite mejorar la conductividad mientras que hasta ahora el tratamiento térmico era efectuado a una temperatura fija.
- 25

Se coloca en un recinto térmico una fibra a base de PA6 Donamid® 27 que contiene 20% de NTC en el que se calienta desde la temperatura ambiente hasta 120°C a una velocidad de 5°C/min, luego se mantiene esta temperatura durante una hora.

- 30 La evolución de la resistividad registrada en el transcurso del tiempo se representa en la figura 2. Se trata de la evolución de la resistividad de una fibra PA6 que contiene 20% de NTC en el transcurso de un ciclo de calentamiento que va desde temperatura ambiente hasta 129°C a una velocidad de 5°C/min seguido de un intervalo constante de esta temperatura durante una hora.

Durante la primera etapa, mientras que la temperatura crece, se observa una disminución importante de la resistividad como se esperaba (ver ejemplo 2). Cuando la temperatura se mantiene constante, se resalta en cambio que la evolución de la resistividad es despreciable. La resistividad varía entonces aproximadamente 7% solamente en una hora, mientras que varía 56% en 20 minutos en el transcurso de la subida de la temperatura. Esto revela que el efecto del tratamiento térmico en la conductividad no es solamente función de la temperatura sino igualmente casi instantánea. Esto concuerda con el efecto relativamente limitado de una segunda subida de la temperatura puesto en evidencia en el ejemplo 2.

35

- 40 Ejemplo 4: utilización de fibras compuestas a base de polímero termoplástico y de NTC tratadas térmicamente como captador de deformación.

Este ejemplo presenta la evolución de la resistividad de fibras compuestas recocidas in situ en función del estiramiento.

- La fibra tratada térmicamente es pegada en una probeta en papel. El multímetro se conecta a la fibra por dos hilos de cobre igualmente pegados en la probeta, y el contacto se asegura con laca de plata. Las fibras son estiradas a una velocidad de 1% de deformación por minuto y la resistencia se registra al mismo tiempo que el ensayo de tracción. Se puede por lo tanto deducir la evolución de la resistividad en función del alargamiento, cuidando de corregir el diámetro de la fibra por alargamiento.
- 45

Las figuras 3 y 4 presentan las evoluciones de la tensión y de la resistividad de fibras que comprenden respectivamente 3% y 10% de NTC, tratadas térmicamente a 250°C a una velocidad de 5°C/minuto, en función del alargamiento. Estas dos magnitudes son "corregidas", es decir que se ha tenido en cuenta la variación de la sección con el alargamiento.

50

La resistividad de la fibra, después de una ligera disminución, aumenta con un alargamiento hasta la ruptura de la fibra. La variación de las propiedades eléctricas bajo tensión mecánica permite por consiguiente aplicaciones como captadores de deformación o de tensiones.

Aplicación y ventajas de las fibras descritas.

- 55 Las fibras conductoras que acaban de ser descritas permiten numerosas aplicaciones particularmente:

Textiles técnicos o de indumentaria llamadas “inteligentes”, es decir capaces de responder a exigencias exteriores o ejercer funciones bajo ciertos estímulos.

Textiles, compuestos y fibras que calientan por efecto Joule,

Textiles, compuestos y fibras antiestáticas (sacos, embalaje, amueblamiento, etc.)

- 5 Textiles, compuestos y fibras para captadores electromecánicos (captadores de deformación o de tensión)

Textiles, compuestos y fibras para blindaje electromagnético,

Textiles y fibras conductoras para la realización de afiches, teclados o conectores integrados a trajes,

La realización de antenas de recepción y de emisión de ondas electromagnéticas,

Su ventaja con respecto a fibras existentes conductoras:

- 10 Con respecto a las fibras metálicas (cobre, hierro, oro, plata, o aleaciones metálicas): las fibras metálicas son difíciles de tejer, tienen un peso elevado y pueden ser degradadas por corrosión. Son poco adaptadas para la realización de textiles técnicos o de indumentarias ligeras y muy eficientes, contrariamente a las fibras compuestas según la invención.

- 15 Con respecto a las fibras de carbono: estas últimas presentan una alta conductividad eléctrica y una fuerte resistencia a la tracción en el eje de la fibra. Sin embargo, carecen de flexibilidad y no pueden ser tejidas más que por procedimientos específicos contrariamente a las fibras compuestas según la invención. Además las fibras de carbono no están adaptadas para aplicaciones en las cuales serían sometidas a fuertes deformaciones (estiramiento, plegado anudamiento).

- 20 Con respecto a las fibras de polímeros cubiertas de partículas conductoras: fibras y textiles cubiertos de partículas de plata son comercializadas para textiles que calientan o sacos antiestáticos. Sin embargo los depósitos de plata son caros y no tienen más que un tiempo de vida límite. Estas fibras y textiles ven sus propiedades de conducción degradadas en el tiempo y sobre todo después de operaciones de lavado.

Con respecto a las fibras de polímeros conductores: éstas son ligeras y conductoras. Sin embargo su mala estabilidad química es un obstáculo para su utilización de manera práctica.

- 25 Las fibras conductoras compuestas según la invención constituyen una quinta categoría que evita las debilidades de las fibras precedentes descritas. La tabla de más abajo ilustra las propiedades en los diferentes casos:

Fibras conductoras	Peso	Estabilidad química	Resistencia al lavado y a las agresiones en superficie	Flexibilidad y Deformabilidad
Metal	-	-	+	-
Carbono	+	+	+	-
Fibras conductoras				
Depósitos metálicos en fibras polímeros (ejemplo: partículas de plata)	+	-	-	+
Polímeros conductores	+	-	-	+
Fibras conductoras según la invención	+	+	+	+

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de fibras en material compuesto a base de polímero termoplástico y de partículas conductoras o semiconductoras, que comprenden un tratamiento térmico, caracterizado porque el dicho tratamiento térmico consistente en un calentamiento del material compuesto realizado con una subida progresiva de la temperatura según una rampa inferior a 50°C por minuto.
- 10 2. Procedimiento de fabricación de fibras en material compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque la subida progresiva en temperatura se hace según una rampa preferiblemente inferior a 30°C por minuto, preferiblemente inferior a 10°C por minuto.
3. Procedimiento de fabricación de fibras en material compuesto según la reivindicación 2, caracterizado porque la subida progresiva se hace según una rampa de 5°C por minuto.
- 15 4. Procedimiento de fabricación de fibras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura de caldeo necesaria es superior o igual a la temperatura de transición vítrea del polímero termoplástico.
- 20 5. Procedimiento de fabricación de fibras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura de caldeo necesaria puede ir hasta una temperatura superior o igual a la temperatura de fusión del polímero termoplástico.
- 25 6. Procedimiento de fabricación de fibras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las partículas conductoras se escogen entre las partículas coloidales conductoras o semiconductoras en forma de bastoncitos, plaquetas, esferas, cintas o tubos.
7. Procedimiento de fabricación de fibras compuestas según la reivindicación 6, caracterizado porque las partículas coloidales conductoras se escogen entre:
- 30 - nanotubos de carbono,
 - metales como Oro, Plata, Platino, Paladio, Cobre, Hierro, Zinc, Titanio, Tungsteno, Cromo, carbono, Silicio, Cobalto, Níquel, Molibdeno, y sus aleaciones o compuestos metálicos.
 - Óxidos como: Vanadio: (V₂O₅), ZnO, ZrO₂, WO₃, PbO, In₂O₃, MgO, Y₂O₃.
 - Polímeros conductores o semiconductores bajo forma coloidal.
- 35 8. Procedimiento de fabricación de fibras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero termoplástico puede ser escogido entre el grupo de poliamidas, poliolefinas, poliacetales, policetonas, poliéster o polifluoropolímeros y sus mezclas y sus copolímeros.
- 40 9. Procedimiento de fabricación de fibras según las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque en el caso en el que las partículas conductoras son nanotubos de carbono (NTC) el material compuesto a base de polímero termoplástico y de nanotubos de carbono, comprende una tasa en peso de NTC inferior a 30%, preferiblemente inferior a 20% o incluso preferiblemente comprendida entre 10 y 0,1% y porque, el tratamiento térmico permite obtener un material opuesto que constituyen las fibras que presentan una resistividad volumétrica inferior a 10^{E12} Ohm.cm, preferiblemente inferior a 10^{E8} Ohm.cm, preferiblemente incluso inferior a 10^{E4} Ohm.cm.
- 45 10. Procedimiento de fabricación de fibras según la reivindicación 9, caracterizado porque en el caso en el que las partículas conductoras o nanotubos de carbono, y para tasas de carga inferiores igual a 7%, la temperatura de caldeo es al menos igual a la temperatura de fusión del polímero o superior.
- 50 11. Procedimiento de fabricación de fibras según la reivindicación 9, caracterizado porque para tasas de carga de nanotubos de carbono superiores a 7%, la temperatura de caldeo es al menos igual a la temperatura vítrea del polímero o superior.
- 55 12. Procedimiento de fabricación de fibras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende una etapa de hilado por vía fundida, y porque el tratamiento térmico puede ser realizado en el material compuesto en el transcurso del hilado y después de hilado.
- 60 13. Fibras conductoras obtenidas por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque están constituidas de un material compuesto a base de un material polímero termoplásticos y de partículas conductoras o semiconductoras y porque la resistividad volumétrica del material compuesto que las constituye es inferior a 10^{E12} Ohm.cm, preferiblemente inferior a 10^{E8} Ohm.cm, preferiblemente incluso inferior 10^{E4} Ohm.cm.

14. Fibras conductoras según la reivindicación 13, caracterizada porque las partículas conductoras se escogen entre las partículas coloidales conductoras o semiconductoras en forma de bastoncitos, plaquetas, esferas, cintas o tubos.

5 15. Fibras conductoras según la reivindicación 14, caracterizadas porque comprenden partículas coloidales conductoras escogieras entre:

- Nanotubos de carbono,
- Metales como Oro, Plata, Platino, Paladio, Cobre, Hierro, Zinc, Titanio, Tungsteno, Cromo, carbono, Silicio, Cobalto, Níquel, Molibdeno y sus aleaciones o compuestos metálicos,
- 10 - Óxidos como: Vanadio: (V_2O_5), ZnO, ZrO_2 , WO_3 , PbO, In_2O_3 , MgO, Y_2O_3 .
- Polímeros conductores o semiconductores bajo forma coloidal.

15 16. Fibras conductoras según la reivindicación 15, caracterizadas porque comprenden nanotubos de carbono (NTC), siendo la tasa de carga en peso en NTC inferior a 30%, preferiblemente inferior a 20%, preferiblemente comprendida entre 0,1% y 10%.

20 17. Fibras conductoras según la reivindicación 13, caracterizadas porque comprenden un polímero termoplástico escogido entre grupo de poliamidas, poliolefinas, poliacetales, policetonas, poliéster o polifluoropolimeros o sus mezclas y sus copolímeros.

18. Fibras conductoras según la reivindicaciones 16 y 17, caracterizadas porque comprenden una poliamida y nanotubos de carbono.

25 19. Utilización de fibras conductoras en material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 13 y 17 en textiles, compuestos electrónicos, compuestos mecánicos, compuestos electromagnéticos.

30 20. Utilización de fibras conductoras en material compuesto a base de polímeros termoplásticos y de nanotubos de carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 13 y 17 para el refuerzo de materiales orgánicos e inorgánicos, trajes de protección, en dispositivos de protección balísticos, revestimientos antiestáticos, textiles conductores, fibras y textiles antiestáticos, captores electroquímicos, accionadores electromecánicos, aplicaciones de tipo blindaje.

21. Utilización de fibras conductoras según la reivindicación 20, para la realización de captadores de deformación.

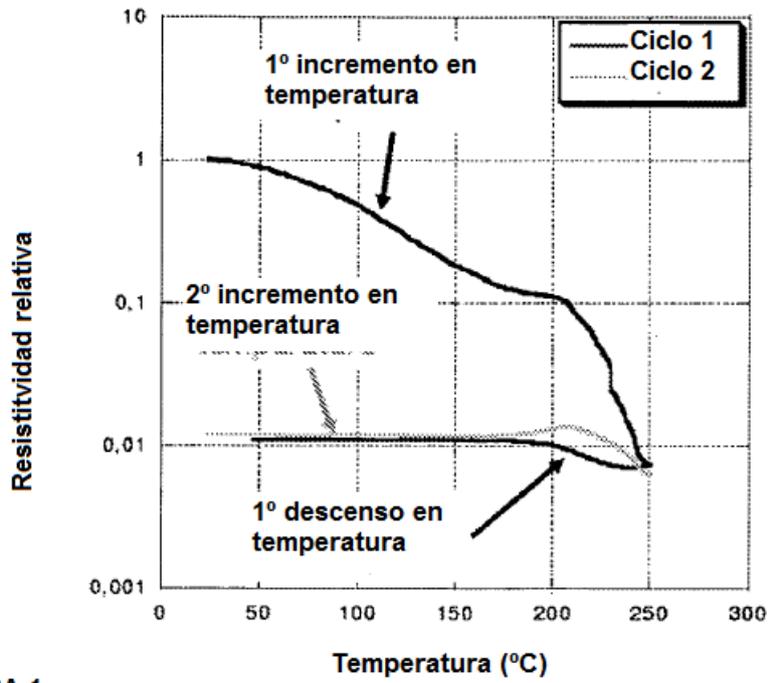


FIGURA 1

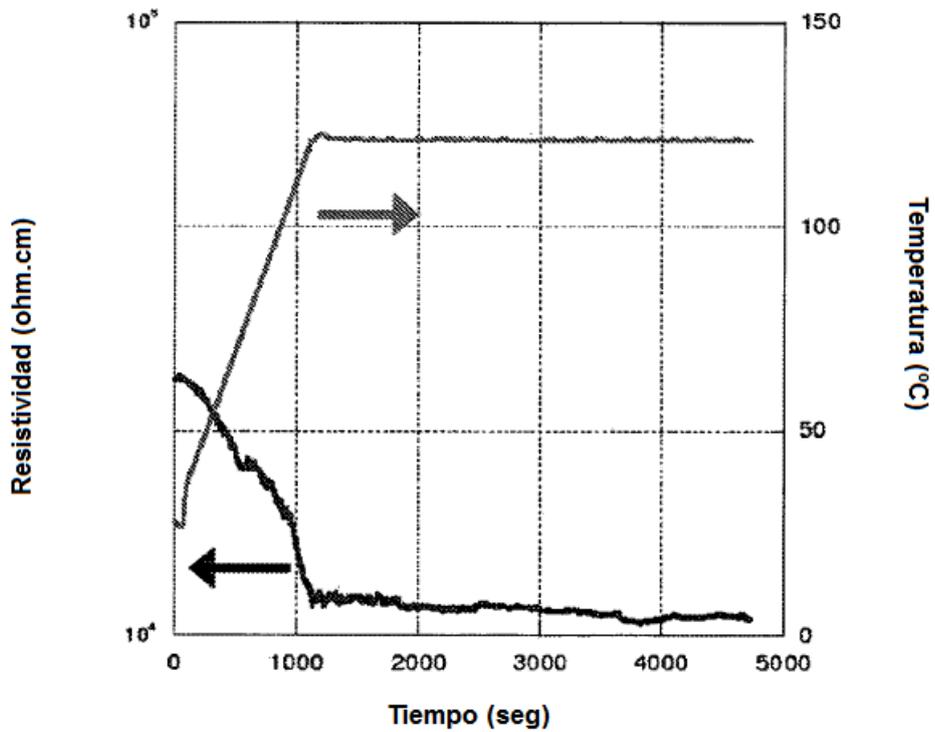


FIGURA 2

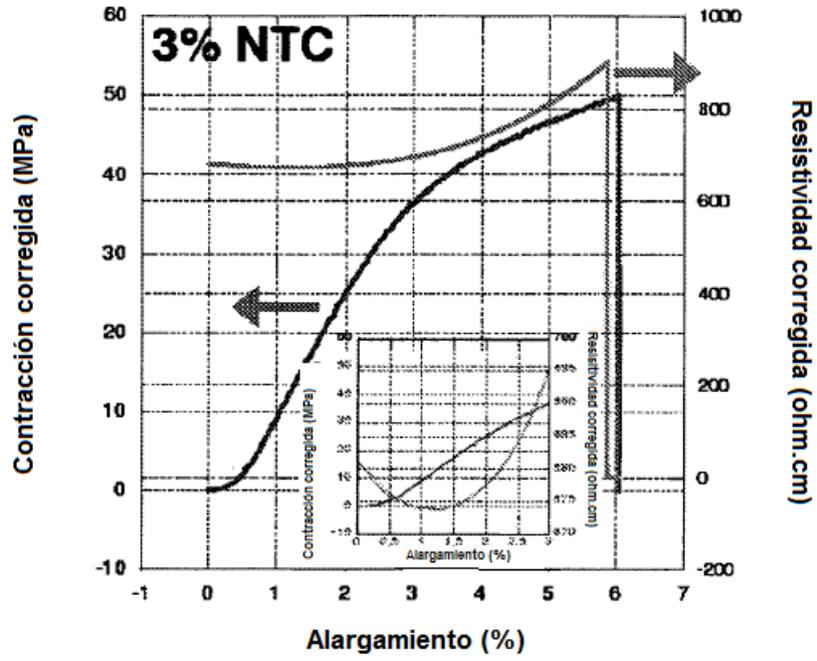


FIGURA 3

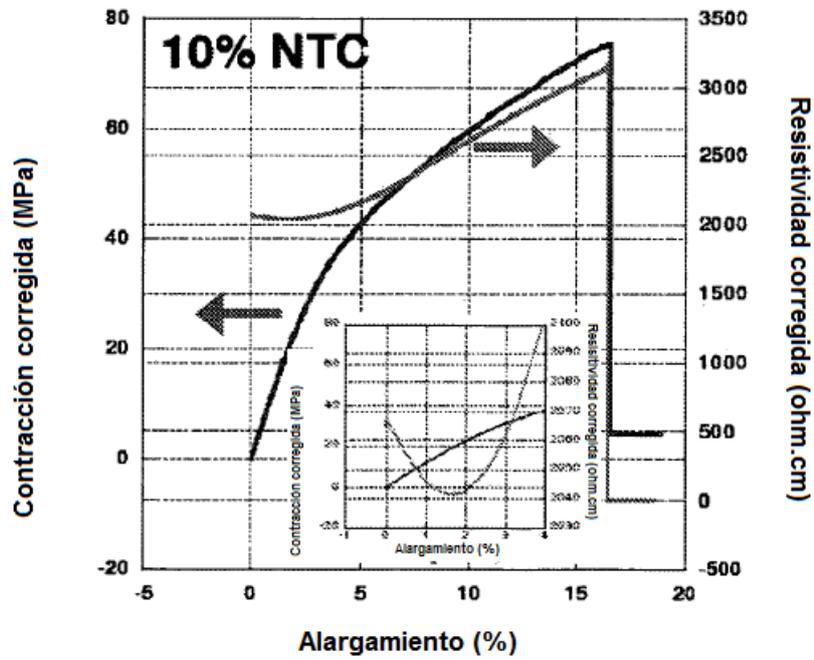


FIGURA 4