

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 950**

51 Int. Cl.:
D01F 9/12 (2006.01)
D01F 9/12 (2006.01)
D01F 11/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10012747 .1**
96 Fecha de presentación: **07.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2290139**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.03.2011**

54 Título: **Fibra infundida con CNT y cable de fibra**

30 Prioridad:
03.01.2007 US 619327

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.10.2012

73 Titular/es:
Applied NanoStructured Solutions, LLC
2323 Eastern Boulevard
Baltimore, MD 21220, US

72 Inventor/es:
Shah, Tushar K.;
Gardner, Slade H. y
Alberding, Mark R.

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 387 950 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

Fibra infundida con CNT y cable de fibra

Campo del invento

El presente invento se refiere a nanotubos y fibras de carbono

5 Antecedentes del invento

Se usan fibras para muchas diferentes aplicaciones en una amplia variedad de industrias, tales como las de la aviación comercial, la recreación, el sector industrial en general y las industrias de transporte. Unas fibras corrientemente usadas para estas y otras aplicaciones incluyen fibras celulósicas (p.ej. rayón de viscosa, algodón, etc.), fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras de aramida, por citar solamente unas pocas.

10 En muchos productos que contienen fibras, las fibras están presentes en la forma de un material compuesto (p.ej. vidrio relleno con fibras, etc). Un material compuesto es una combinación heterogénea de dos o más constituyentes que difieren en la forma o en la composición a una escala macroscópica. Aunque el material compuesto exhibe unas características que no posee ninguno de los constituyentes a solas, los constituyentes retienen sus identidades físicas y químicas únicas en su género dentro del material compuesto.

15 Dos constituyentes claves de un material compuesto incluyen un agente de refuerzo y una matriz de resina. Un material compuesto basado en fibras, las fibras son el agente de refuerzo. La matriz de resina mantiene a las fibras en una localización y una orientación deseadas y sirve también como un medio de transferencia de cargas mecánicas entre fibras dentro del material compuesto.

20 Las fibras son caracterizadas por ciertas propiedades, tales como la resistencia mecánica, la densidad, la resistividad eléctrica, la conductividad térmica, etc. Las fibras “prestan” sus propiedades características, en particular sus propiedades relacionadas con la resistencia mecánica, al material compuesto. Por lo tanto, las fibras desempeñan un cometido importante al determinar la idoneidad de un material compuesto para una aplicación dada.

25 Para llevar a realidad el beneficio de las propiedades de las fibras en un material compuesto, debe de existir una buena interfase entre las fibras y la matriz. Esto se consigue mediante el uso de un revestimiento superficial, típicamente citado como “encolado”. El encolado proporciona una vinculación física y química importante entre las fibras y la matriz de resina y por lo tanto tiene un importante impacto sobre las propiedades mecánicas y químicas del material compuesto. El encolado es aplicado a las fibras durante su producción.

30 Sustancialmente todo encolado convencional tiene una resistencia interfacial más baja que las fibras a las que es aplicado. Como consecuencia de ello, la resistencia mecánica y su capacidad para resistir tensiones interfaciales determina a fin de cuentas la resistencia mecánica del material compuesto global. En otras palabras, usando un encolado convencional, el material compuesto resultante no puede tener una resistencia mecánica que sea igual o mayor que la de las fibras.

35 En el documento de solicitud de patente de los EE.UU. U.S. 2004/245088 se describe, por ejemplo, la producción de nanotubos de carbono con una sola pared (SWCNT acrónimo de single-walled carbon nanotubes), en la que los nanotubos de carbono (CNT con el acrónimo de carbon nanotubes) dispuestos sobre la malla de fibras cerámicas se encuentran situados sobre la malla solo de una manera transitoria. Cuando los SWCNT's que han crecido a partir de las partículas de catalizador forman filamentos, los filamentos comienzan a unirse unos con otros y a formar haces. Bajo la fuerza de arrastre en el aparato, los haces son empujados fuera de la malla cerámica. Los haces de SWCNT's pueden por lo tanto ser aislados en forma libre o depositados sobre una “superficie construida o

40 estructurada”. Además, la malla cerámica es un elemento fijado dentro del aparato del reactor para SWCNT.

Sumario del invento

El invento es definido en las reivindicaciones adjuntas. La forma de realización ilustrativa del presente invento es una fibra infundida con nanotubos de carbono (“infundida con CNT”).

45 En una fibra infundida con CNT que aquí se describe, los nanotubos de carbono son infundidos dentro de la fibra parental. Tal como se usa en el presente contexto, el término “infundido” significa unido física o químicamente, y el término “infusión” significa el proceso de unir física o químicamente. Se cree que la unión física entre los nanotubos de carbono y la fibra parental es debida, por lo menos en parte, a fuerzas de van der Waals. Se cree que la unión química entre los nanotubos de carbono y la fibra parental es un enlace covalente.

Independientemente de su naturaleza verdadera, la unión que se forma entre los nanotubos de carbono y la fibra parental es bastante robusta y es responsable de que una fibra infundida con CNT sea capaz de exhibir o expresar unas propiedades o características de nanotubos de carbono. Esto se encuentra en fuerte contraste con algunos procedimientos de la técnica anterior, en los que los nanotubos son suspendidos/dispersados en una solución en un disolvente y aplicados, manualmente, a una fibra. A causa de la fuerte atracción de van der Waals entre los nanotubos de carbono ya formados, es extremadamente difícil separarlos con el fin de aplicarlos directamente a la fibra. Como consecuencia, los nanotubos amontonados se adhieren débilmente a la fibra y sus propiedades características como nanotubos son expresadas débilmente, si es que lo son.

Los nanotubos de carbono infundidos que aquí se describen funcionan de una manera efectiva como un reemplazo de un "encolado" convencional. Se ha encontrado que los nanotubos de carbono infundidos son mucho más robustos desde el punto de vista molecular y desde la perspectiva de las propiedades físicas, que los materiales de encolado convencionales. Además, los nanotubos de carbono infundidos mejoran la interfase de una fibra con una matriz en materiales compuestos y, más generalmente, mejoran las interfases de una fibra con otra fibra.

La fibra infundida con CNT que aquí se describe es por si misma similar a un material compuesto en el sentido de que sus propiedades serán una combinación de las de la fibra parental así como las de los nanotubos de carbono infundidos. Consiguientemente, unas realizaciones del presente invento proporcionan una vía de conferir propiedades deseadas a una fibra, que de otra manera carece de dichas propiedades o las posee en un grado insuficiente. Las fibras, por lo tanto, pueden ser adaptadas a medida u organizadas para cumplir los requisitos de una aplicación específica. De esta manera, se pueden mejorar la utilidad y el valor de virtualmente cualquier tipo de fibra.

De acuerdo con la forma de realización ilustrativa de un procedimiento de formación de fibras infundidas con CNT, los nanotubos son sintetizados in situ sobre la fibra parental propiamente dicha. Es importante que los nanotubos de carbono sean sintetizados sobre la fibra parental. Si no es así, los nanotubos de carbono resultarán altamente enmarañados y no se producirá ninguna infusión. Tal como se observa a partir de la técnica anterior, los nanotubos de carbono no infundidos proporcionan pocas de sus propiedades características, si es que proporcionan alguna.

La fibra parental puede ser cualquiera de una diversidad de diferentes tipos de fibras, incluyendo, sin ninguna limitación: fibras de carbono, fibras de grafito, fibras metálicas (p.ej. de acero, aluminio, etc), fibras cerámicas, fibras metálicas-cerámicas, fibras de vidrio, fibras celulósicas, fibras de aramida.

En la forma de realización ilustrativa, los nanotubos son sintetizados sobre la fibra parental aplicando o infundiendo un catalizador formador de nanotubos, tal como hierro, níquel, cobalto, o una combinación de ellos, en la fibra.

En algunas formas de realización, las operaciones del procedimiento de infusión de CNT incluyen:

- Eliminar un encolado desde la fibra parental;
- Aplicar un catalizador formador de nanotubos a la fibra parental;
- Calentar la fibra hasta la temperatura de síntesis de nanotubos; y
- Proyectar un plasma de carbono sobre la fibra parental cargada con el catalizador

En algunas formas de realización, los nanotubos de carbono infundidos son nanotubos de una sola pared. En algunas otras formas de realización, los nanotubos de carbono infundidos son nanotubos de paredes múltiples. En algunas otras formas de realización los nanotubos de carbono infundidos son una combinación de nanotubos de una sola pared y de nanotubos de paredes múltiples. Hay algunas diferencias en las propiedades características de los nanotubos de una sola pared y las de los nanotubos de paredes múltiples que, para algunos usos finales de la fibra, imponen la síntesis de uno u otro tipo de nanotubos. Por ejemplo, los nanotubos de una sola pared pueden ser unos excelentes conductores de la electricidad mientras que los nanotubos de paredes múltiples no lo son.

Los métodos y las técnicas para formar nanotubos de carbono, tal como se describen en la solicitud de patente de los EE.UU. n° de serie NS 10/455.767 (n° de publicación US 2004/0245088) pendiente de tramitación y que se incorpora a la presente por su referencia, se pueden adaptar para el uso con el procedimiento aquí descrito. En la forma de realización ilustrativa, el acetileno gaseoso se ioniza para crear un chorro de plasma de carbono frío. El plasma es dirigido hacia la fibra parental que es portadora de un catalizador.

Tal como se ha indicado anteriormente, los nanotubos de carbono prestan sus propiedades características (p.ej. una excepcional resistencia mecánica, una resistividad eléctrica desde baja a moderada, una alta conductividad térmica, etc) a la fibra infundida con CNT. La extensión en la que la resultante fibra infundida con CNT expresa estas características es una función de la extensión y la densidad del cubrimiento de la fibra parental por los nanotubos de carbono.

En una variante de la forma de realización ilustrativa, la infusión con CNT se usa para proporcionar un mejorado procedimiento de arrollamiento de filamentos. En esta variante, los nanotubos de carbono son formados sobre fibras

(p.ej. un cable de filamentos de grafito, una mecha de filamentos de vidrio), tal como antes se ha descrito, y se hacen pasar luego a través de un baño de resina para producir una fibra infundida con CNT, impregnada con una resina. Después de la impregnación con una resina, la fibra es colocada sobre la superficie de un mandril giratorio por una cabeza de suministro. La fibra se enrolla entonces sobre el mandril en un modelo geométrico exacto de una manera conocida.

El proceso de arrollamiento de los filamentos que antes se ha descrito proporciona tuberías, tubos u otras formas que son producidas de una manera característica a través de un molde macho. Sin embargo, las formas producidas a partir del procedimiento de arrollamiento de filamentos que aquí se describe, difieren de las producidas por la vía de procedimientos convencionales de arrollamiento de filamentos. Específicamente, en el procedimiento que aquí se describe, las formas se producen a partir de materiales compuestos que incluyen fibras infundidas con CNT. Dichas formas se beneficiarían por lo tanto de una resistencia mecánica acrecentada, etc, como la que se proporciona por las fibras infundidas con CNT.

Se puede usar una cualquiera de una diversidad de fibras parentales diferentes para formar una fibra infundida con CNT.

En los últimos tiempos, ha habido una demanda para unas formas de fibras de carbono que sean compatibles con una amplia gama de resinas y de procedimientos. Asimismo, el material de encolado es un determinante importante de esta compatibilidad. Por ejemplo, un encolado es críticamente importante para proporcionar una distribución uniforme de fibras de carbono cortadas en composiciones de moldeo de láminas (con el acrónimo "SMCs" de sheet molding compounds), tal como se usan en algunos paneles de carrocerías de automóviles.

A pesar de esta demanda de fibras de carbono y de su aplicabilidad potencialmente alta, una fibra de carbono ha sido históricamente encolada para tener compatibilidad con solamente una resina epoxídica. Una fibra de carbono infundida con CNT, tal como se produce de acuerdo con el método que aquí se describe, afronta este problema proporcionando una fibra que es encolada con nanotubos infundidos, lo cual proporciona la deseada aplicabilidad amplia con una diversidad de resinas y de procedimientos.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 describe un método para producir una fibra infundida con CNT de acuerdo con la forma de realización ilustrativa del presente invento.

La FIG. 2 describe un sistema para poner en ejecución el método ilustrativo para producir una fibra infundida con CNT.

La FIG. 3 describe un sistema para el arrollamiento de filamentos de acuerdo con una variante de la forma de realización ilustrativa.

Descripción detallada

Los siguientes términos son definidos para su uso en esta memoria descriptiva, incluyendo las reivindicaciones anejas

- **Cardado** – El proceso por el que las fibras son abiertas a la forma de una película uniforme.
- **Fibras cardadas** – Fibras que han sido cardadas, lo que las abre.
- **Paño** - Un material de refuerzo producido tejiendo en telar cordones de hilos de fibras.
- **Cordón de filamentos continuos** – Un haz de fibras que se compone de muchos filamentos. También, cuando se refiere a la formación de mechas con una pistola; una colección de fibras o hilos a modo de ristra o cuerda que se alimenta a través de una pistola cortadora en un proceso de proyección.
- **Mecha de cordón continuo** – Un haz de filamentos que son alimentados a través de una pistola cortadora en un proceso de proyección.
- **Tela** – Una estructura textil plana producida por entrelazamiento de hilos, fibras o filamentos.
- **Fibra** – Una unidad de materia, ya sea natural o producida artificialmente, que constituye el elemento básico de telas y otras estructuras textiles.

- **Orientación de fibras** – Alineación de fibras en una tela no tejida o un estratificado de esterilla, en la que la mayoría de las fibras se encuentran en la misma dirección dando como resultado una resistencia mecánica más alta en esa dirección.
- 5 • **Patrón de fibras** – Fibras visibles sobre la superficie de estratificados o piezas moldeadas; el tamaño de hilado y la textura de una tela de vidrio.
- **Filamento** – Una única fibra con una longitud indefinida o extremada, ya sea natural (p.ej., seda, etc.) o producida artificialmente. Típicamente unas fibras artificiales con un diámetro de algunos micrómetros son extrudidas para dar unos filamentos que son convertidos en un hilo filamentososo, una fibra cortada o un cable.
- 10 • **Arrollamiento de filamentos** – Un proceso que implica arrollar un cordón de filamentos de vidrio saturados con una resina alrededor de un mandril giratorio.
- **Hilo filamentososo** – Un hilo hilado compuesto de filamentos continuos ensamblados con o sin torsión.
- **Infundir** – Formar un enlace químico.
- 15 • **Molde macho** - Un molde convexo en donde la superficie cóncava de la parte o pieza es definida exactamente por la superficie del molde.
- **Matriz** – El componente líquido de un material compuesto o estratificado.
- **Mandril** – El núcleo alrededor del cual las fibras de papel, de tela o impregnadas con una resina se arrollan para formar tuberías, tubos o recipientes; en una extrusión, el dedo central de una tubería o estampa de formación de tubos.
- 20 • **Pultrusión** – “Extrusión” invertida de una mecha impregnada con una resina en la fabricación de varillas, tubos y formas estructurales con una sección transversal permanente. La mecha, después de haber pasado a través del depósito de inmersión en la resina, es estirada a través de una estampa para formar la deseada sección transversal.
- **Resina** – Un polímero líquido que, cuando es catalizado, se cura a un estado sólido.
- 25 • **Mecha** – El cordón blando de fibras cardadas que ha sido torsionado, atenuado y liberado de material extraño como preparación para la hilatura.
- **Encolado** – Un tratamiento superficial que es aplicado a filamentos inmediatamente después de su formación con la finalidad de favorecer una buena adhesión entre estos filamentos y la matriz, en la medida en la que los filamentos han de ser usados como el agente de refuerzo en un material compuesto.
- 30 • **Proyección** – El proceso de proyectar fibras, una resina y un catalizador simultáneamente dentro de un molde usando una pistola cortadora.
- **Cordones** - Un haz primario de filamentos continuos (o recortes) combinados en una única unidad compacta sin torsión. Estos filamentos, (usualmente **51**, **102** o **204**) son reunidos conjuntamente en las operaciones de formación.
- 35 • **Cinta** – Una tela o esterilla de refuerzo de anchura estrecha.
- **Cable** – Un cordón suelto de filamentos sin torsión.
- **Torsión** - Un término que se aplica al número de vueltas y a la dirección en la que dos hilos son hechos girar durante el proceso de producción.
- 40 • **Tela de mecha tejida** – Telas pesadas que han sido tejidas en telar a partir de un filamento continuo en forma de mecha, usualmente en unos pesos comprendidos entre 18 – 30 onzas por yarda cuadrada (= 610,2 a 1017 gramos por metro cuadrado) .

- **Hilo hilado** – un término genérico para un cordón continuo de fibras, filamentos o materiales textiles en una forma apropiada para tejer de punto, tejer en telar, trenzar o entrelazar de otro modo para formar una tela textil.

5 Tal como lo indican las definiciones que se proporcionan más arriba, unos términos tales como “fibra” “filamento”, “hilo hilado”, etc., tienen distintos significados. Sin embargo, para las finalidades de la memoria descriptiva y de las reivindicaciones adjuntas, y a menos que se indique otra cosa distinta, el término “fibra” se usa en esta memoria descriptiva como un término genérico para referirse a un filamento, un hilo, un cable, una mecha, una tela, etc., así como una fibra propiamente dicha. Se entiende por lo tanto que la oración de “fibra infundida con CNT” abarca “una fibra infundida con CNT”, “un filamento infundido con CNT”, “un cable infundido con CNT”, “una mecha infundida con CNT”, etc.

La FIG. 1 describe un diagrama de flujos del procedimiento **100** para producir una fibra infundida con CNT de acuerdo con la forma de realización ilustrativa del presente invento.

El procedimiento **100** incluye las operaciones de:

- **102:** Aplicar un catalizador formador de nanotubos a la fibra parental.
- 15 • **104:** Calentar la fibra parental a una temperatura que es suficiente para la síntesis de nanotubos de carbono.
- **106:** Proyectar un plasma de carbono sobre la fibra parental cargada con un catalizador.

20 Para infundir nanotubos de carbono dentro de una fibra parental, los nanotubos de carbono son sintetizados directamente sobre la fibra parental. En la forma de realización ilustrativa, esto se consigue disponiendo un catalizador formador de nanotubos sobre la fibra parental, tal como mediante la operación **102**. Unos apropiados catalizadores para la formación de nanotubos de carbono incluyen, sin limitación, unos catalizadores de metales de transición (p.ej. hierro, níquel, cobalto, combinaciones de ellos, etc.).

25 Tal como se describe adicionalmente en conjunción con la FIG. 2, el catalizador es preparado en forma de una solución líquida que contiene partículas de catalizador con un tamaño de nanómetros. Los diámetros de los nanotubos sintetizados están relacionados con el tamaño de las partículas metálicas.

30 En la forma de realización ilustrativa, la síntesis de nanotubos de carbono está basada en un proceso de deposición química desde la fase de vapor intensificada por un plasma y se realiza a unas temperaturas elevadas. La temperatura es una función del catalizador, pero típicamente estará en un intervalo de aproximadamente 500 a 1.000 °C. Correspondientemente, la operación **104** requiere calentar la fibra parental a una temperatura situada en el intervalo antes mencionado para apoyar la síntesis de nanotubos de carbono.

En la operación **106**, un plasma de carbono es proyectado sobre la fibra parental cargada con un catalizador. El plasma se puede generar, por ejemplo, haciendo pasar un gas que contiene carbono (p.ej. acetileno, etileno, etanol, etc.), a través de un campo eléctrico que es capaz de ionizar al gas.

35 Unos nanotubos crecen junto a los sitios del catalizador metálico. La presencia del fuerte campo eléctrico creador del plasma puede afectar al crecimiento de los nanotubos, Es decir, que el crecimiento tiende a seguir la dirección del campo eléctrico. Por ajuste apropiado de la geometría del chorro de proyección del plasma y del campo eléctrico se sintetizan unos nanotubos de carbono alineados verticalmente (es decir, perpendicularmente a la fibra). En ciertas condiciones, incluso en la ausencia de un plasma, unos nanotubos estrechamente espaciados mantendrán una dirección de crecimiento vertical, dando como resultado una agrupación densa de tubos que se asemeja a una alfombra o un bosque.

40 La FIG. 2 describe un sistema **200** para producir una fibra infundida con CNT de acuerdo con la forma ilustrativa de realización del presente invento. El sistema **200** incluye un puesto de desenrollamiento y tensado de fibras **202**, un puesto extendedor de fibras **208**, un puesto de eliminación del encolado **210**, un puesto de infusión con CNT **212**, un puesto de agrupación en haces de fibras **222**, y una bobina de recogida de fibras **224**, relacionados/as entre sí tal como se muestra.

Un puesto de desenrollamiento y tensado **202** incluye una bobina de desenrollamiento **204** y un dispositivo tensor **206**. La bobina enrollada suministra fibras **201** al proceso, la fibra es tensada a través del dispositivo tensor **206**.

45 La fibra **201** es suministrada al puesto extendedor de fibras **208**. El dispositivo extendedor de fibras separa a los elementos individuales de la fibra. Se pueden usar diferentes técnicas y aparatos para extender la fibra, por ejemplo impulsando la fibra por encima y por debajo de unas barras de diámetro uniforme, planas, o por encima y por debajo

de unas barras de diámetro variable o por encima de unas barras que tienen unas acanaladuras que se expanden radialmente y un rodillo amasador, sobre una barra vibratoria, etc. La extensión de la fibra acrecienta la efectividad de las operaciones realizadas corriente abajo, tales como la aplicación del catalizador y la aplicación del plasma exponiendo más área de superficie de fibra.

- 5 El puesto de desenrollamiento y tensado **202** y el puesto extendedor **208** se usan rutinariamente en la industria de las fibras; los expertos en la especialidad estarán familiarizados con su diseño y uso.

La fibra **201** se desplaza luego al puesto de eliminación del encolado **210**. En este puesto, se elimina cualquier "encolado" que se encuentre sobre la fibra **201**. Típicamente, la eliminación se consigue quemando el encolado fuera de la fibra.

- 10 Se pueden usar para esta finalidad uno cualquiera de una diversidad de medios de calentamiento, incluyendo, sin limitación, un aparato calentador de infrarrojos, un horno de mufla, etc. Generalmente, se prefieren unos métodos de calentamiento sin contacto. En algunas formas alternativas de realización, la eliminación del encolado se consigue por vía química.

- 15 La temperatura y el tiempo que se requieren para quemar el encolado varían en función de (1) el material de encolado (p.ej. un silano, etc.); y (2) la identidad de la fibra parental **201** (p.ej. de vidrio, material celulósico, carbono, etc.). Típicamente, la temperatura de quemado es como mínimo de aproximadamente 650 °C. A esta temperatura, se pueden necesitar hasta 15 minutos para un quemado completo del encolado. El hecho de aumentar la temperatura por encima de una temperatura mínima de quemado debería reducir el tiempo de quemado. Un análisis termogravimétrico se puede usar para determinar una temperatura mínima de quemado para el encolado.

- 20 En cualquier caso, la eliminación del encolado es la etapa lenta en el procedimiento global de infusión con CNT. Por esta razón, en algunas formas de realización, no se incluye un puesto de eliminación del encolado en el procedimiento de infusión con CNT propiamente dicho; en vez de ello, la eliminación se realiza por separado (p.ej. en paralelo, etc.). De esta manera se puede acumular un inventario de reserva de fibra libre de encolado y se puede bobinar para el uso en una instalación de producción de fibras infundidas con CNT (que no incluye un puesto de eliminación del encolado desde la fibra). En dichas formas de realización, una fibra exenta de encolado es bobinada en un puesto de desenrollamiento y tensado **202**. Esta instalación de producción se puede hacer funcionar a una mayor velocidad que una que incluye la eliminación del encolado.

- 25 Una fibra exenta de encolado **205** es suministrada a un puesto de infusión con CNT **212**, que es el "corazón" del procedimiento y del sistema que se representan en la FIG. 2. El puesto **212** incluye un puesto de aplicación de catalizador **214**, un puesto de calentamiento previo de las fibras **216**, un puesto de proyección de plasma **218**, y unos calentadores de fibras **220**.

- 30 Tal como se representa en la FIG. 2, una fibra exenta de encolado **205** avanza primeramente hasta el puesto de aplicación de un catalizador **214**. En algunas formas de realización, la fibra **205** es enfriada antes de la aplicación de un catalizador.

- 35 En algunas formas de realización, el catalizador formador de nanotubos es una solución líquida de partículas con un tamaño de nanómetros (p.ej. con un diámetro de 10 nanómetros, etc.), de un metal de transición. Unos típicos metales de transición para usarse en sintetizar nanotubos incluyen, sin ninguna limitación, hierro, un óxido de hierro, cobalto, níquel o combinaciones de los mismos. Estos catalizadores de metales de transición están fácilmente disponibles comercialmente a partir de una diversidad de suministradores, incluyendo Ferrotech de Nashua, NH. El líquido es un disolvente tal como tolueno, etc.

- 40 En la forma de realización ilustrativa, la solución de catalizador es proyectada, por ejemplo por medio de un proyector con aire **214**, sobre la fibra **205**. En algunas otras formas de realización, el catalizador de metal de transición es depositado sobre la fibra parental usando técnicas de evaporación, técnicas de deposición electrolítica, técnicas de inmersión en suspensiones y otros métodos conocidos para los expertos en la especialidad. En algunas otras formas de realización adicionales, el catalizador de metal de transición es añadido al gas de material de alimentación del plasma como un compuesto orgánico metálico, una sal metálica u otra composición que favorezca el transporte de la fase gaseosa. El catalizador puede ser aplicado a la temperatura ambiente en el entorno del medio ambiente (no se requieren ni un vacío ni una atmósfera inerte).

- 45 Una fibra cargada con un catalizador **207** es luego calentada en un puesto de precalentamiento de fibras **216**. Para el proceso de infusión, la fibra debería de ser calentada hasta que se reblandezca. Generalmente, una buena estimación de la temperatura de reblandecimiento para cualquier fibra particular se obtiene con facilidad a partir de unas fuentes de referencia, tal como es conocido para los expertos en la especialidad. En la medida en que esta temperatura no es conocida *a priori* para una fibra particular, ella puede ser determinada con facilidad por experimentación. La fibra es calentada típicamente a una temperatura que está situada en el intervalo de

aproximadamente 500 a 1.000 °C. Se puede usar uno cualquiera de una diversidad de elementos de calentamiento como el dispositivo de precalentamiento de las fibras tal como, sin ninguna limitación, calentadores de infrarrojos, un horno de mufla, y otros similares.

5 Después del precalentamiento, la fibra **207** es hecha avanzar finalmente hasta el puesto de proyección de plasma que tiene unas toberas de proyección **218**. Se genera un plasma de carbono, por ejemplo, haciendo pasar un gas que contiene carbono (p.ej., acetileno, etileno, etanol, etc.), a través de un campo eléctrico que es capaz de ionizar al gas. Este plasma de carbono frío es dirigido, a través de unas toberas de proyección **218**, hacia la fibra **207**. La fibra está dispuesta a una distancia de aproximadamente 1 centímetro desde las toberas de proyección para recibir al plasma. En algunas formas de realización, los calentadores **220** están dispuestos por encima de la fibra **207** junto a los proyectores de plasma para mantener la elevada temperatura de la fibra.

Después de una infusión con CNT, la fibra infundida con CNT **209** es reagrupada en un haz en el dispositivo agrupador de haces de fibras **222**. Esta operación recombina los cordones individuales de la fibra, invirtiendo de una manera efectiva la operación de extensión que había sido realizada en el puesto **208**.

15 La fibra infundida con CNT **209**, agrupada en un haz, es enrollada alrededor de la bobina de recogida de fibras **224** para el almacenamiento. Entonces, la fibra infundida con CNT **209** está presta para el uso en una cualquiera de una diversidad de aplicaciones, incluyendo, sin ninguna limitación, un uso como el material de refuerzo en materiales compuestos.

20 Es digno de mencionarse que alguna de las operaciones más arriba descritas debería ser realizada bajo una atmósfera inerte o un vacío, de manera tal que se requiere un aislamiento con respecto del medio ambiente. Por ejemplo, si un encolado está siendo quemado fuera de la fibra, la fibra debe ser aislada con respecto al medio ambiente para contener a un desprendimiento de gases e impedir una oxidación.

25 Además, el proceso de infusión debería realizarse bajo una atmósfera inerte (p.ej., de nitrógeno, argón, etc.), para impedir una oxidación del carbono. Por motivos de conveniencia, en algunas formas de realización del sistema **200** se proporciona un aislamiento con respecto del medio ambiente para todas las operaciones, con la excepción del puesto de desenrollamiento y tensado de fibras (al comienzo de la instalación de producción) y el puesto de recogida de fibras (al final de la instalación de producción).

La FIG. 3 describe otra forma de realización del invento en la que una fibra infundida con CNT es creada como una operación secundaria de un proceso de arrollamiento de filamentos que está siendo realizado a través de un sistema de arrollamiento de filamentos **300**.

30 El sistema **300** comprende una jaula o bastidor de fibras **302**, una sección de infusión con nanotubos de carbono **226**, un baño de resina **328**, y un mandril de arrollamiento de filamentos **332**, relacionados entre sí de la manera que se muestra. Los diversos elementos del sistema **300**, con la excepción de la sección de infusión con nanotubos de carbono **226**, están presentes en convencionales procesos de arrollamiento de filamentos. De nuevo, el "corazón" del procedimiento y del sistema descritos en la FIG. 3 es la sección de infusión con nanotubos de carbono **226**, que incluye un puesto extendedor de fibras **208**, un (opcional) puesto de eliminación del encolado **210**, y un puesto de infusión con CNT **212**.

40 La jaula de fibras **302** incluye múltiples bobinas **204** de fibras parentales **201A** hasta **201H**. El grupo no torsionado de fibras **201A** hasta **201H** es citado colectivamente como "cable **303**". Obsérvese que el término "cable" se refiere generalmente a un grupo de fibras de grafito y que el término "mecha" se refiere usualmente a fibras de vidrio. Aquí el término "cable" se entiende que se refiere, genéricamente, a cualquier tipo de fibra.

En la forma de realización ilustrativa, la jaula **302** sostiene a unas bobinas **204** en una orientación horizontal. La fibra procedente de cada bobina **206** se mueve a través de pequeños rodillos/tensores **206** apropiadamente situados, que cambian la dirección de las fibras cuando éstas se mueven hacia fuera de la jaula **302** y hacia la sección de infusión con nanotubos de carbono **226**.

45 Se entiende que en algunas formas de realización alternativas, la fibra bobinada que se usa en el sistema **300** es una fibra infundida con CNT (es decir, producida por medio del sistema **200**). En tales formas de realización, el sistema **300** es hecho funcionar sin ninguna sección de infusión con nanotubos **226**.

50 En la sección de infusión con nanotubos de carbono **226**, la mecha **303** es extendida, el encolado se elimina, se aplica un catalizador formador de nanotubos, el cable se calienta, y el plasma de carbono se proyecta sobre la fibra, tal como se ha descrito en conjunción con la FIG. 2.

Después de haber pasado a través de la sección de infusión con nanotubos **226**, la mecha infundida con CNT **307** es suministrada a un baño de resina **328**. El baño de resina contiene una resina para la producción de un material compuesto que comprende la fibra infundida con CNT y la resina. Algunas familias importantes de matriz y resina

comercialmente disponibles incluyen poliésteres para usos generales (poliésteres ortoftálicos, etc), poliésteres mejorados (poliésteres isoftálicos), una resina epoxídica y un éster vinílico.

5 El baño de resina puede ser llevado a ejecución en una diversidad de maneras, dos de las cuales se describen seguidamente. En la forma de realización ilustrativa, un baño de resina **328** es llevado a ejecución como un baño con un rodillo de cuchillas rascadoras en el que un cilindro giratorio pulimentado (p.ej. el cilindro **330**) que está dispuesto en el baño, recoge la resina a medida que va girando. La barra rascadora (no descrita en la FIG. 3) aprieta contra el cilindro para obtener un exacto espesor de la película de resina sobre el cilindro **330** y empuja al exceso de resina de retorno hacia el baño. Cuando el cable de fibras **307** es impulsado sobre la parte superior del cilindro **330**, entra en contacto con la película de resina y la moja. En algunas otras formas de realización, un baño de resina **328** es realizado como un baño de inmersión en el que un cable de fibras **307** es simplemente sumergido en una resina y luego impulsado a través de un conjunto de elementos frotadores o rodillos, que elimina la resina en exceso.

15 Después de haber abandonado el baño de resina **328**, unos cables de fibras infundidas con CNT **309**, mojadas con resina, se hacen pasar a través de diversos anillos, ojales y, típicamente, un "peine" de púas múltiples (no descrito) que está dispuesto detrás de una cabeza de suministro (no descrita). El peine mantiene separados a los cables de fibras **309** hasta que ellos sean llevados a juntarse en una única banda combinada sobre un mandril rotatorio **332**.

EJEMPLO

20 Una fibra de carbono infundida con CNT fue formada de acuerdo con la forma de realización ilustrativa. Una corriente eléctrica se hizo pasar a través de la fibra de carbono (la fibra parental) para calentarla a aproximadamente 800 °C con el fin de eliminar el material de encolado epoxídico. La fibra fue enfriada luego a la temperatura ambiente y se dejó sujeta entre unos electrodos. Un catalizador ferro-fluido fue aplicado a la fibra usando una técnica de proyección de aerosoles. La fibra se dejó secar y la cámara se cerró, se puso en vacío y se relleno con argón. Una corriente eléctrica se hizo pasar a través de la fibra de carbono para calentarla de nuevo a aproximadamente 800 °C con el fin de realizar la síntesis de los nanotubos de carbono. Un plasma de carbono fue generado a partir de un compuesto precursor de acetileno usando una energía de microondas de 13,56 MHz y usando un chorro de plasma a la presión atmosférica. El gas portador en el chorro de plasma era helio a razón de 20 litros en condiciones normales por minuto (slm, acrónimo de standard liters per minute) y el argón fue proporcionado a razón de 1,2 slm. El chorro de plasma fue fijado a un sistema robótico de control, del movimiento que permitía que el chorro de plasma se moviese a lo largo de la longitud de la fibra a una velocidad entre 6 y 12 pulgadas (152,4 y 304,8 cm por minuto). La fibra infundida con CNT fue luego enfriada a la temperatura ambiente y sacada de la cámara. Una microscopía electrónica de barrido mostró la formación de nanotubos de carbono sobre la superficie de la fibra de carbono parental.

35 Ha de entenderse que las formas de realización arriba descritas son meramente ilustrativas del presente invento y que se pueden desarrollar muchas variaciones de las formas de realización más arriba descrita por parte de los expertos en la especialidad sin apartarse del alcance del invento. Por ejemplo, en esta memoria descriptiva se proporcionan numerosos detalles específicos con el fin de proporcionar una descripción y una comprensión a fondo de las formas de realización ilustrativas del presente invento. Los expertos en la especialidad, reconocerán, sin embargo que el invento puede ser llevado a la práctica sin uno o más de estos detalles, o con otros métodos, materiales, componentes, etc.

40 Además, en algunos casos, unas estructuras, unos materiales o unas operaciones bien conocidas/os no se muestran ni describen con detalle para evitar oscurecer ciertos aspectos de las formas de realización ilustrativas. Se entiende que las diversas formas de realización mostradas en las figuras son ilustrativas y que no están dibujadas necesariamente a escala. La referencia que se hace a lo largo de la memoria descriptiva a "una forma de realización" o a "una forma individual de realización" o "algunas formas de realización" significa que una particularidad, una estructura, un material o una característica particular descrita en conexión con la(s) forma(s) de realización se incluye en por lo menos una forma de realización del presente invento, pero no necesariamente en todas las formas de realización. Consiguientemente, las apariciones de la oración "en una forma de realización", "en una forma individual de realización" o "en algunas formas de realización" en diversos sitios a lo largo de la memoria descriptiva no se refieren necesariamente todas ellas a la misma forma de realización. Además, las particularidades, las estructuras, los materiales o las características particulares se pueden combinar de cualquier manera apropiada en una o más formas de realización. Se pretende por lo tanto que dichas variaciones sean incluidas dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones y de sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Un método para infundir nanotubos de carbono (CNT's) sobre una fibra parental, comprendiendo el método: extender la fibra parental antes de disponer un catalizador formador de nanotubos de carbono sobre una superficie de la fibra parental, formando de esta manera una fibra cargada con un catalizador;
- 5 calentar activamente la fibra cargada con un catalizador hasta una temperatura de síntesis de nanotubos; transportar la fibra cargada con un catalizador mientras que se proyecta un plasma de carbono sobre ella, sintetizando de esta manera nanotubos de carbono directamente sobre la fibra cargada con un catalizador sin ser transportada; y reagrupar en haces la fibra parental extendida después de haber sintetizado los nanotubos de carbono sobre ella.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, que comprende: eliminar un material de encolado desde la fibra parental antes de disponer el catalizador sobre la fibra parental.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador es un catalizador de metal de transición.
4. El método de la reivindicación 1, en el que la operación de disponer el catalizador sobre la fibra parental comprende además: formar una solución del catalizador en un líquido; y proyectar la solución sobre la fibra parental.
- 15 5. El método de la reivindicación 1, en el que el proceso de calentar activamente la fibra cargada con un catalizador comprende calentar la fibra cargada con un catalizador hasta una temperatura de reblandecimiento.
6. El método de la reivindicación 1, en el que el proceso de calentar activamente la fibra cargada con un catalizador comprende calentar la fibra cargada con un catalizador hasta una temperatura entre aproximadamente 500 °C y 1.000 °C.
- 20 7. El método de la reivindicación 1, en el que la fibra parental es una fibra de carbono; y en el que el proceso de calentar activamente la fibra cargada con un catalizador comprende calentar hasta aproximadamente 800 °C.
8. El método de la reivindicación 1, que comprende además: aplicar una resina a la fibra infundida con nanotubos de carbono.
- 25 9. El método de la reivindicación 8, que comprende además: arrollar la fibra infundida con nanotubos de carbono alrededor de un mandril después de haber aplicado la resina.
10. El método de la reivindicación 8, en el que la fibra parental está seleccionada entre el conjunto que consiste en un cable de grafito y una mecha de vidrio.
- 30 11. El método de la reivindicación 1, que comprende además: sintetizar una primera cantidad de los nanotubos de carbono sobre la fibra parental; en el que la primera cantidad es seleccionada de tal manera que la fibra infundida con nanotubos de carbono exhibe un segundo grupo de propiedades que difieren de las de un primer grupo de propiedades exhibidas por la fibra parental.
12. El método de la reivindicación 11, en el que el primer grupo de propiedades y el segundo grupo de propiedades incluyen por lo menos algunas de las mismas propiedades, y además en el que el valor de por lo menos una de las mismas propiedades difiere entre las del primer grupo y las del segundo grupo.
- 35 13. El método de la reivindicación 11, en el que el segundo grupo de propiedades de la fibra infundida con nanotubos de carbono incluye una propiedad que no está incluida dentro del primer grupo de propiedades exhibidas por la fibra parental.
- 40 14. El método de la reivindicación 1, que comprende además: depositar una primera cantidad de los nanotubos de carbono; en el que la primera cantidad se selecciona de tal manera que un valor de por lo menos una de las propiedades seleccionadas entre el grupo que consiste en: la resistencia a la tracción, el módulo de Young, la densidad, la conductividad eléctrica, y la conductividad térmica de la fibra infundida con nanotubos de carbono difiere un valor de al menos una propiedad de la fibra parental.

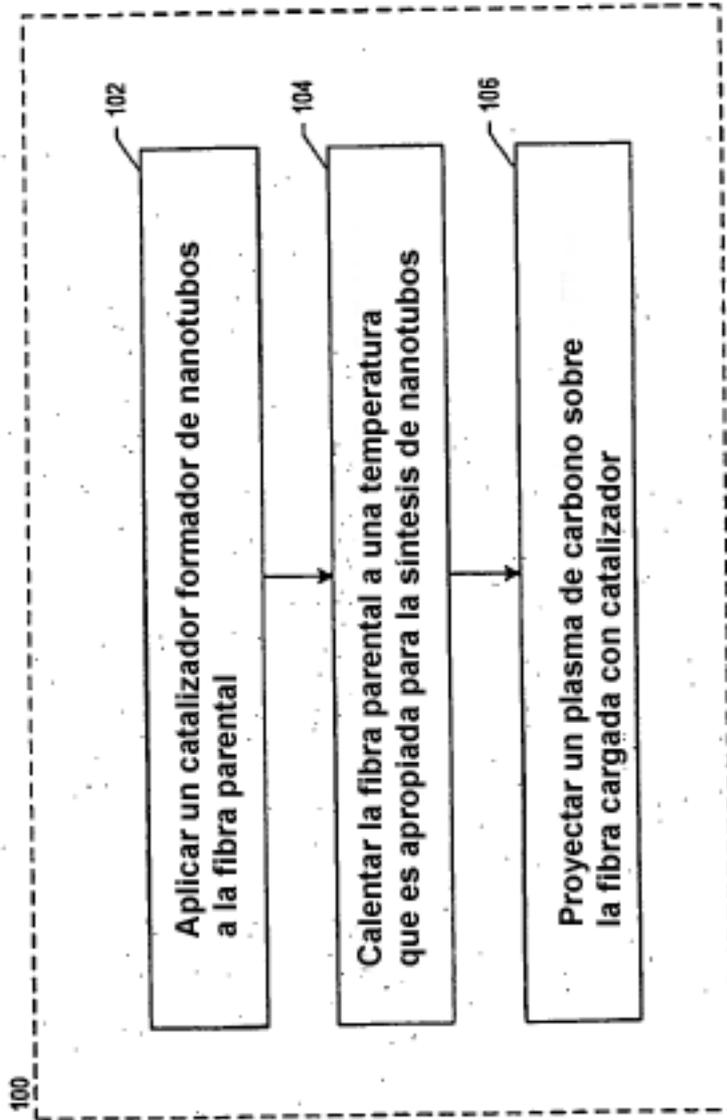


FIG. 1

FIG. 2

200

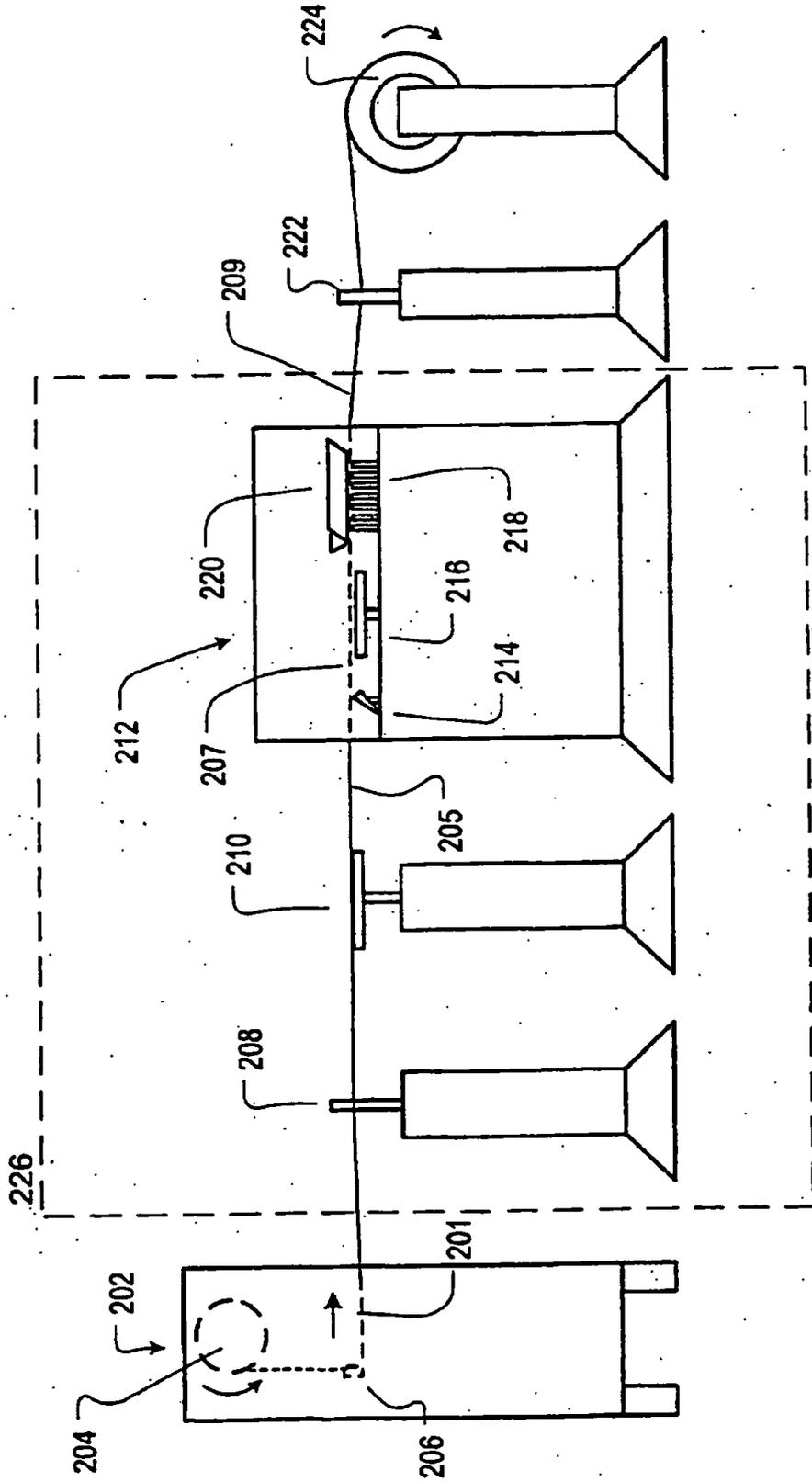


FIG. 3

