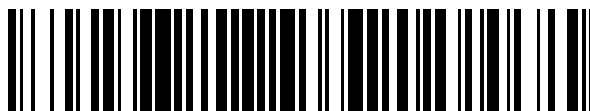


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 402**

51 Int. Cl.:  
**D01F 9/127** (2006.01)  
**D01F 9/12** (2006.01)  
**D01F 11/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10009621 .3**  
96 Fecha de presentación: **07.12.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2261404**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2010**

54 Título: **Fibra infundida con CNT y estopa de fibras**

30 Prioridad:  
**03.01.2007 US 619327**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**25.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**25.10.2012**

73 Titular/es:  
**APPLIED NANOSTRUCTURED SOLUTIONS, LLC  
(100.0%)  
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 2 389 402 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 estopa de fibras.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a nanotubos de carbono y a fibras.

### 5 Antecedentes de la invención

Se utilizan fibras para muchas aplicaciones diferentes en una amplia diversidad de industrias, tales como las industrias de aviación comercial, ocio, producción industrial y transporte. Las fibras comúnmente utilizadas para éstas y otras aplicaciones incluyen fibras celulósicas (por ejemplo, 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, estas fibras están presentes en forma de un material compuesto (por ejemplo, vidrio fibroso, etc.). Un material compuesto es una combinación heterogénea de dos o más constituyentes que difieren en forma o composición a un escala macroscópica. Aunque el material compuesto muestra características que no posee ningún constituyente en solitario, los constituyentes retienen sus identidades física y química singulares dentro del material compuesto.

15 Dos constituyentes clave de un material compuesto incluyen un agente de refuerzo y una matriz de resina. En un material compuesto basado en fibras las fibras son el agente de refuerzo. La matriz de resina mantiene las fibras en una localización y orientación deseadas y sirve también como medio de transferencia de carga entre fibras dentro del material compuesto.

20 Las fibras se caracterizan por ciertas propiedades, tales como resistencia mecánica, densidad, resistividad eléctrica, conductividad térmica, etc. Las fibras "prestan" sus propiedades características, en particular sus propiedades relacionadas con la resistencia, al material compuesto. Por tanto, las fibras juegan un papel importante en la determinación de la idoneidad de un material compuesto para una aplicación dada.

25 Para materializar el beneficio de las propiedades de las fibras en un material compuesto tiene que haber una buena interconexión entre las fibras y la matriz. Esto se consigue mediante el uso de un revestimiento superficial, típicamente denominado "encolado". El encolado proporciona un enlace físico-químico muy importante entre la fibra y la matriz de resina y tiene así un significativo impacto sobre las propiedades mecánicas y químicas del material compuesto. El encolado se aplica a las fibras durante su fabricación.

30 Sustancialmente todo el encolado convencional tiene una resistencia interfacial más baja que la de las fibras a las cuales es aplicado. Como consecuencia, la resistencia del encolado y su capacidad para resistir un esfuerzo interfacial determinan finalmente la resistencia del material compuesto global. En otras palabras, utilizando un encolado convencional el material compuesto resultante no puede tener una resistencia que sea igual o mayor que la de la fibra.

35 En el documento US 2004/245088, por ejemplo, se describe la producción de nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNT), en donde los nanotubos de carbono (CNT) dispuestos sobre la malla de fibra cerámica están sobre la malla tan sólo transitoriamente. A medida que los SWCNTs crecidos a base de las partículas de catalizador forman filamentos, estos filamentos comienzan a ligarse uno con otro y a formar mazos. Bajo la fuerza de arrastre del aparato, los mazos son desprendidos de la malla cerámica. Los mazos de SWCNTs pueden ser aislados así en forma libre o depositados sobre una "superficie de construcción". Además, la malla cerámica es un elemento fijo dentro del aparato reactor de SWCNT.

### 40 Sumario de la invención

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas. La realización ilustrativa de la presente invención es una fibra infundida con nanotubos de carbono ("infundida con CNT").

45 En la fibra infundida con CNT aquí revelada los nanotubos de carbono se "infunden" en la fibra madre. Tal como aquí se utiliza, el término "infundido" significa física o químicamente ligado y "infusión" significa el proceso de ligazón física o química. La ligazón física entre los nanotubos de carbono y la fibra madre se cree que se debe al menos en parte a las fuerzas de van der Waals. La ligazón química entre los nanotubos de carbono y la fibra madre se cree que es un enlace covalente.

50 Independientemente de su verdadera naturaleza, la ligazón que se forma entre los nanotubos de carbono y la fibra madre es bastante robusta y es también responsable de que la fibra infundida con CNT sea capaz de mostrar o expresar propiedades o características de los nanotubos de carbono. Esto contrasta fuertemente con algunos procesos de la técnica anterior, en los que se suspenden/dispersan nanotubos en una solución disolvente y se les aplica a mano a una fibra. Debido a la fuerte atracción de van der Waals entre los nanotubos de carbono ya

formados es extremadamente difícil separarlos para aplicarlos directamente a la fibra. Como consecuencia, los nanotubos apilados se adhieren débilmente a la fibra y sus propiedades de nanotubos características se expresan débilmente, si es que lo hacen.

5 Los nanotubos de carbono infundidos aquí revelados funcionan efectivamente como un sustitutivo del "encolado" convencional. Se ha encontrado que los nanotubos de carbono infundidos son bastante más robustos en el aspecto molecular y desde una perspectiva de propiedades físicas que los materiales de encolado convencionales. Además, los nanotubos de carbono infundidos mejoran la interconexión de fibra a matriz en materiales compuestos y, más generalmente, mejoran las interconexiones de fibras a fibra.

10 La fibra infundida con CNT aquí revelada es en sí misma similar a un material compuesto en el sentido de que sus propiedades serán una combinación de las de la fibra madre y las de los nanotubos de carbono infundidos. En consecuencia, las realizaciones de la presente invención proporcionan un modo de impartir propiedades deseadas a una fibra que, de no ser así, carece de tales propiedades o las posee en medida insuficiente. Por tanto, las fibras pueden adaptarse o manipularse de modo que satisfagan los requisitos de una aplicación específica. De esta manera, se pueden mejorar la utilidad y el valor de virtualmente cualquier tipo de fibra.

15 De acuerdo con la realización ilustrativa de un procedimiento de formación de fibras infundidas con CNT, se sintetizan nanotubos en su sitio sobre la propia fibra madre. Es importante que se sinteticen los nanotubos de carbono sobre la fibra madre. Si no se hace así, los nanotubos de carbono quedarán altamente enmarañados y no se produce ninguna infusión. Como se ve en la técnica anterior, los nanotubos de carbono no infundidos imparten pocas de sus propiedades características, si es que imparten alguna.

20 La fibra madre puede ser cualquiera de una diversidad de tipos diferentes de fibras, incluyendo, sin limitación: fibra de carbono, fibra de grafito, fibra metálica (por ejemplo, acero, aluminio, etc.), fibra cerámica, fibra metálica-cerámica, fibra de vidrio, fibra celulósica, fibra de aramida.

En la realización ilustrativa se sintetizan nanotubos sobre la fibra madre aplicando o infundiendo un catalizador formador de nanotubos, tal como hierro, níquel, cobalto o una combinación de estos, a la fibra.

25 En algunas realizaciones las operaciones del procedimiento de infusión de CNT incluyen:

- retirada del encolado de la fibra madre;
- aplicación de un catalizador formador de nanotubos a la fibra madre;
- calentamiento de la fibra hasta la temperatura de síntesis de nanotubos; y
- pulverización de plasma de carbono sobre la fibra madre cargada de catalizador.

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

35 Los métodos y técnicas para formar nanotubos de carbono, según se describe en la solicitud de patente US copendiente SN 10/455,767 (publicación No. US 2004/0245088) y que se incorpora aquí por referencia, pueden adaptarse para su uso con el procedimiento que se describe en esta memoria. En la realización ilustrativa se ioniza acetileno gaseoso para crear un chorro de plasma de carbono frío. El plasma es dirigido hacia la fibra madre portadora de catalizador.

40 Como se ha indicado anteriormente, los nanotubos de carbono prestan sus propiedades características (por ejemplo, excepcional resistencia mecánica, baja a moderada resistividad eléctrica, alta conductividad térmica, etc.) a la fibra infundida con CNT. El grado en que la fibra resultante infundida con CNT expresa estas características es función del grado y densidad de cobertura de la fibra madre por los nanotubos de carbono.

45 En una variación de la realización ilustrativa se utiliza la infusión de CNT para proporcionar un procedimiento mejorado de arrollamiento de un filamento. En esta variación se forman nanotubos de carbono sobre fibras (por ejemplo, estopa de grafito, mecha de vidrio, etc.), según se ha descrito anteriormente, y se les hace pasar después por un baño de resina para producir una fibra impregnada de resina e infundida con CNT. Después de la impregnación con resina se posiciona la fibra sobre la superficie de un mandril rotativo por medio de una cabeza de entrega. La fibra se enrolla entonces sobre el mandril de una manera conocida según un patrón geométrico preciso.

50 El procedimiento de arrollamiento de un filamento descrito anteriormente proporciona conductos, tubos u otras formas tal como estos son producidos característicamente por medio de un molde macho. No obstante, las formas obtenidas por el procedimiento de arrollamiento de un filamento aquí revelado difieren de las producidas por medio

de procedimientos de arrollamiento de filamentos convencionales. Específicamente, en el procedimiento aquí revelado se hacen las formas a partir de materiales compuestos que incluyen fibras infundidas con CNT. Por tanto, tales formas se beneficiarán de una resistencia incrementada, etc., proporcionada por las fibras infundidas con CNT.

Se puede utilizar cualquiera de una diversidad de fibras madre diferentes para formar una fibra infundida con CNT.

5 Últimamente, ha habido una demanda de formas de fibras de carbono que sean compatibles con una amplia gama de resinas y procedimientos. Y el material de encolado es un determinante importante de esta compatibilidad. Por ejemplo, el encolado es críticamente importante para proporcionar una distribución uniforme de una fibra de carbono troceada en compuestos de moldeo en hojas ("SMCs"), tal como estos se utilizan en algunos paneles de la carrocería de automóviles.

10 A pesar de esta demanda de fibra de carbono y su aplicabilidad potencialmente amplia, la fibra de carbono ha sido históricamente encolada para compatibilidad con resina epoxídica solamente. La fibra de carbono infundida con CNT, producida de acuerdo con el método aquí revelado, aborda este problema proporcionando una fibra que se encola con nanotubos infundidos, lo que proporciona la amplia aplicabilidad deseada con una diversidad de resinas y procedimientos.

15 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa un método para producir fibra inducida con CNT de acuerdo con la realización ilustrativa de la presente invención.

La figura 2 representa un sistema para implementar el método ilustrativo para producir fibra infundida con CNT.

20 La figura 3 representa un sistema de arrollamiento de un filamento de acuerdo con una variación de la realización ilustrativa.

Descripción detallada

Se definen los términos siguientes para su uso en esta memoria, incluyendo las reivindicaciones adjuntas;

- **Cardado** - El procedimiento por el cual se abren las fibras produciendo una película uniforme.
- **Fibras cardadas** - Fibras que han sufrido un cardado que las abre.
- 25 - **Paño** - Un material de refuerzo hecho tejiendo cordones de hilos de fibras.
- **Cordón de filamentos continuos** - Un mazo de fibras compuesto de muchos filamentos. Asimismo, cuando se refiere a una mecha de pistola, una colección de fibras o hilos semejantes a cuerdas que se alimentan a través de una pistola troceadora en un proceso de pulverización.
- **Mecha de cordones continuos** - Un mazo de filamentos que se alimentan a través de una pistola troceadora en un proceso de pulverización.
- 30 - **Tela** - Una estructura textil planar producida por entrelazamiento de hilos, fibras o filamentos.
- **Fibra** - Una unidad de materia, natural o fabricada, que forma el elemento básico de telas y otras estructuras textiles.
- **Orientación de fibras** - Alineación de fibras en un no tejido o en un laminado tipo esterilla, en donde la mayoría de las fibras están en la misma dirección, dando como resultado una mayor resistencia en esa dirección.
- 35 - **Patrón de fibras** - Fibras visibles en la superficie de laminado o piezas moldeadas; el tamaño de los hilos y el ligamento de un paño de vidrio.
- **Filamento** - Una sola fibra de una longitud indefinida o extrema, bien natural (por ejemplo, seda, etc.) o fabricada. Típicamente se extruyen fibras fabricadas de micrones de diámetro en forma de filamentos que se convierten en hilo filamentario, fibra cortada o estopa.
- 40 - **Arrollamiento de filamento** - Un procedimiento que implica arrollar un cordón de filamentos de vidrio saturado de resina alrededor de un mandril rotativo.
- **Hilo filamentario** - Un hilo compuesto de filamentos continuos ensamblados con o sin torsión.
- **Infundir** - Formar un enlace químico.
- 45 - **Molde macho** - Un molde convexo en el que la superficie cóncava de la pieza es definida precisamente por la superficie del molde.
- **Matriz** - El componente líquido de un material compuesto o un laminado.
- **Mandril** - El núcleo alrededor del cual se arrolla fibra impregnada de papel, tela o resina para formar conductos, tubos o vasos; en extrusión, el dedo central de una boquilla de formación de conductos o tubos.
- 50 - **Pultrusión** - "Extrusión" invertida de una mecha impregnada de resina en la fabricación de varillas, tubos y formas estructurales de sección transversal permanente. La mecha, después de pasar por el tanque de inmersión en resina, es estirada a través de una hilera para formar la sección transversal deseada.
- **Resina** - Un polímero líquido que, cuando se cataliza, se cura alcanzando un estado sólido.
- **Mecha** - El cordón blando de fibras cardadas que se ha retorcido, atenuado o liberado de materia extraña como preparación para la hilatura.
- 55 - **Encolado** - Un tratamiento superficial que se aplica a filamentos inmediatamente después de su formación con

el fin de promover una buena adherencia entre esos filamentos y la matriz, en la medida en que los filamentos han de utilizarse como el agente de refuerzo en un material compuesto.

- **Pulverización** - El proceso de pulverización de fibras, resina y catalizador simultáneamente en un molde utilizando una pistola troceadora.
- 5 - **Cordones** - Un mazo primario de filamentos continuos (o torzales) combinados en una sola unidad compacta sin torsión. Estos filamentos (usualmente 51, 102 ó 204) se agrupan unos con otros en las operaciones de formación.
- **Cinta** - Un tejido o esterilla de refuerzo de pequeña anchura.
- **Estopa** - Un cordón de filamentos sueltos sin torsión.
- 10 - **Torsión** - Un término que se aplica al número de vueltas y a la dirección en que se retuercen dos hilos durante el proceso de fabricación.
- **Tela de mechas tejidas** - Telas pesadas tejidas a partir de un filamento continuo en forma de mecha. Usualmente en pesos entre 18-30 onzas por yarda cuadrada.
- **Hilo** - Un término genérico para un cordón continuo de fibras textiles, filamentos o material en una forma adecuada para tricotado, tejedura, trenzado u otro entrelazado para obtener una tela textil.

Como indican las definiciones que se han proporcionado anteriormente, términos tales como "fibra", "filamento", "hilo", etc. tienen significados distintos. Sin embargo, para los fines de la memoria y las reivindicaciones siguientes y a menos que se indique otra cosa, el término "fibra" se utiliza en esta memoria como un término genérico para referirse a filamento, hilo, estopa, mecha, tela, etc., así como a la fibra propiamente dicha. Por tanto, se entiende que la frase "fibra infundida con CNT" abarca "fibra infundida con CNT", "filamento infundido con CNT", "estopa infundida con CNT", "mecha infundida con CNT", etc.

La figura 1 representa un diagrama de flujo de un procedimiento 100 para producir fibra infundida con CNT de acuerdo con la realización ilustrativa de la presente invención.

El proceso 100 incluye las operaciones de:

- 25 - 102: Aplicar un catalizador formador de nanotubos a la fibra madre.
- 104: Calentar la fibra madre a una temperatura que sea suficiente para la síntesis de nanotubos de carbono.
- 106: Pulverizar plasma de carbono sobre la fibra madre cargada de catalizador.

Para infundir nanotubos de carbono en una fibra madre se sintetizan directamente los nanotubos de carbono sobre la fibra madre. En la realización ilustrativa esto se realiza disponiendo un catalizador formador de nanotubos sobre la fibra madre, según la operación 102. Catalizadores adecuados para la formación de nanotubos de carbono incluyen, sin limitación, catalizadores de metales de transición (por ejemplo, hierro, níquel, cobalto, combinaciones de ellos, etc.).

Como se describe adicionalmente en conjunción con la figura 2, el catalizador se prepara como una solución líquida que contiene partículas nanodimensionadas de catalizador. Los diámetros de los nanotubos sintetizados están relacionados con el tamaño de las partículas metálicas.

En la realización ilustrativa la síntesis de nanotubos de carbono se basa en un proceso de deposición de vapor químico reforzado con plasma y tiene lugar a elevadas temperaturas. La temperatura es función del catalizador, pero típicamente estará en un intervalo de alrededor de 500 a 1000°C. Por consiguiente, la operación 104 requiere que se caliente la fibra madre hasta una temperatura en el intervalo antes mencionado a fin de soportar la síntesis de nanotubos de carbono.

En la operación 106 se pulveriza plasma de carbono sobre la fibra madre cargada de catalizador. El plasma puede generarse, por ejemplo, haciendo pasar un gas que contiene carbono (por ejemplo, acetileno, etileno, etanol, etc.) a través de un campo eléctrico que sea capaz de ionizar el gas.

Los nanotubos crecen en los sitios del catalizador metálico. La presencia del fuerte campo eléctrico creador de plasma puede afectar al crecimiento de los nanotubos. Esto quiere decir que el crecimiento tiende a seguir a la dirección del campo eléctrico. Ajustando apropiadamente la geometría de la pulverización del plasma y el campo eléctrico se sintetizan nanotubos de carbono verticalmente alineados (es decir, perpendiculares a la fibra). En ciertas condiciones, incluso en ausencia de un plasma, los nanotubos escasamente espaciados uno de otro mantendrán una dirección de crecimiento vertical, dando como resultado una densa agrupación de tubos que se asemeja a una alfombra o un bosque.

La figura 2 representa un sistema 200 para producir fibra infundida con CNT de acuerdo con la realización ilustrativa de la presente invención. El sistema 200 incluye una estación 202 largadora y tensora de fibra, una estación 208 disociadora de fibra, una estación 210 de retirada de encolado, una estación 212 de infusión de CNT, una estación 222 agrupadora de fibra y un carrete 224 de recogida de fibra, interrelacionados como se muestra.

La estación de largado y tensado 202 incluye un carrete de largado 204 y un tensor 206. El carrete de largado

entrega una fibra 201 al proceso; la fibra es tensada a través del tensor 206.

5 La fibra 201 es entregada a la estación 208 disociadora de fibra. El disociador de fibra separa los elementos individuales de la fibra. Se pueden utilizar diversas técnicas y aparatos para disociar la fibra, tal como tirando de la fibra sobre y debajo de barras planas de diámetro uniforme o sobre y debajo de barras de diámetro variable, o sobre barras con ranuras que se expanden radialmente y con un rodillo amasador, sobre una barra vibratoria, etc. La disociación de las fibras refuerza la efectividad de las operaciones de aguas abajo, tales como la aplicación de catalizador y la aplicación de plasma, exponiendo una mayor área superficial de la fibra.

La estación de largado y tensado 202 y la estación 208 disociadora de fibra se utilizan rutinariamente en la industria de las fibras; los expertos en la materia estarán familiarizados con su diseño y su uso.

10 La fibra 201 se desplaza después hasta la estación 210 de retirada del encolado. En esta estación se retira cualquier "encolado" que esté sobre la fibra 201. Típicamente, la retirada se realiza quemando el encolado y eliminándolo así de la fibra.

15 Se puede utilizar cualquiera de una diversidad de medios de calentamiento para este propósito, incluyendo, sin limitación, un calentador de infrarrojos, un horno de mufla, etc. En general, se prefieren métodos de calentamiento sin contacto. En algunas realizaciones alternativas se realiza químicamente la retirada del encolado.

20 La temperatura y el tiempo requeridos para quemar y eliminar el encolado varían en función de (1) el material de encolado (por ejemplo, silano, etc.); y (2) la identidad de la fibra madre 201 (por ejemplo, vidrio, material celulósico, carbono, etc.). Típicamente, la temperatura de combustión y eliminación es un mínimo de aproximadamente 650°C. A esta temperatura, puede necesitarse un tiempo de 15 minutos para asegurar una completa combustión y eliminación del encolado. El aumento de la temperatura por encima de una temperatura de combustión mínima deberá reducir el tiempo de combustión y eliminación. Se puede utilizar un análisis termogravimétrico para determinar la temperatura mínima de combustión y eliminación del encolado.

25 En cualquier caso, la retirada del encolado es el paso lento en el procedimiento global de infusión de CNT. Por esta realización, en algunas realizaciones no se incluye una estación de eliminación del encolado en el proceso de infusión de CNT propiamente dicho; por el contrario, se realiza la retirada por separado (por ejemplo, en paralelo, etc.). De esta manera, se puede acumular y bobinar un inventario de fibra exenta de encolado para uso en una línea de producción de fibra infundida con CNT que no incluya una estación de retirada de la fibra. En tales realizaciones se bobina la fibra exenta de encolado en la estación de largado y tensado 202. Esta línea de producción puede hacerse funcionar a una velocidad más alta que la de una línea que incluya la retirada del encolado.

30 La fibra 205 exenta de encolado es entregada a la estación 212 de infusión de CNT, la cual es el "corazón" del proceso y el sistema representados en la figura 2. La estación 212 incluye una estación 214 de aplicación de catalizador, una estación 216 precalentadora de la fibra, una estación 218 de pulverización de plasma y calentadores 220 de la fibra.

35 Como se representa en la figura 2, la fibra 205 exenta de encolado avanza primero hasta la estación 214 de aplicación de catalizador. En algunas realizaciones se enfría la fibra 205 antes de la aplicación del catalizador.

40 En algunas realizaciones el catalizador formador de nanotubos es una solución líquida de partículas de dimensiones nanométricas (por ejemplo 10 nanómetros de diámetro, etc.) de un metal de transición. Metales de transición típicos para uso en la sintetización de nanotubos incluyen, sin limitación, hierro, óxido de hierro, cobalto, níquel o combinaciones de estos. Estos catalizadores de metal de transición son productos comerciales que se pueden obtener fácilmente en una diversidad de proveedores, incluyendo Ferrotech de Nashua, NH. El líquido es un disolvente tal como tolueno, etc.

45 En la realización ilustrativa se pulveriza la solución de catalizador, tal como por medio de un pulverizador de aire 214, sobre la fibra 205. En algunas otras realizaciones se deposita el catalizador de metal de transición sobre la fibra madre utilizando técnicas de evaporación, técnicas de deposición electrolítica, técnicas de inmersión en suspensión y otros métodos conocidos para los expertos en la materia. En algunas realizaciones más se añade el catalizador de metal de transición al gas de la materia prima de plasma como un material orgánico metálico, una sal metálica u otra composición que promueva el transporte en fase gaseosa. El catalizador puede aplicarse a temperatura ambiente en el entorno ambiental (no se requiere en vacío ni una atmósfera inerte).

50 Se calienta luego la fibra 207 cargada de catalizador en la estación 216 precalentadora de la fibra. Para el proceso de infusión se deberá calentar la fibra hasta que se reblandece. En general, en fuentes de referencia, como es conocido para los expertos en la materia, se obtiene fácilmente una buena estimación de la temperatura de reblandecimiento para cualquier fibra particular. En la medida en que esta temperatura no sea conocida a priori para una fibra particular, ésta puede determinarse fácilmente por experimentación. La fibra se calienta típicamente a una temperatura que está en el intervalo de aproximadamente 500 a 1000°C. Se puede utilizar como precalentador de la fibra cualquiera de una diversidad de elementos de calentamiento, tales como, sin limitación, calentadores de

infrarrojos, uno horno de mufla y similares.

Después del precalentamiento se hace avanzar finalmente la fibra 207 hasta la estación de pulverización de plasma, la cual tiene unas toberas de pulverización 218. Se genera un plasma de carbono, por ejemplo, haciendo pasar un gas que contiene carbono (por ejemplo, acetileno, etileno, etanol, etc.) a través de un campo eléctrico que sea capaz de ionizar el gas. El plasma de carbono frío es dirigido, a través de las toberas de pulverización 218, hacia la fibra 207. Se dispone la fibra a una distancia de aproximadamente 1 centímetro de las toberas de pulverización para recibir el plasma. En algunas realizaciones se disponen los calentadores 220 por encima de la fibra 207 en los pulverizadores de plasma para mantener la elevada temperatura de la fibra.

Después de la infusión de CNT se reagrupa la fibra 209 infundida con CNT en el agrupador 222 de la fibra. Esta operación recombina los cordones individuales de la fibra, invirtiendo efectivamente la operación de disociación que se realizó en la estación 208.

Se arrolla la fibra agrupada 209 infundida con CNT alrededor del carrete 224 de recogida de fibra para su almacenaje. La fibra 209 infundida con CNT está entonces lista para su uso en cualquiera de una diversidad de aplicaciones, incluyendo, sin limitación, el uso como el material de refuerzo en materiales compuestos.

Es de hacer notar que algunas de las operaciones descritas anteriormente deberán realizarse en una atmósfera inerte o bajo vacío, por lo que se requiere aislamiento medioambiental. Por ejemplo, si se está quemando y eliminando el encolado de la fibra, esta fibra tiene que aislarse medioambientalmente para contener el desprendimiento de gases e impedir la oxidación. Además, el proceso de infusión deberá realizarse bajo una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno, argón, etc.) para impedir la oxidación del carbono. Por comodidad, en algunas realizaciones del sistema 200 se proporciona aislamiento medioambiental para todas las operaciones, con la excepción del largado y tensado de la fibra (al comienzo de la línea de producción) y la recogida de la fibra (al final de la línea de producción).

La figura 3 representa otra realización de la invención en la que se crea una fibra infundida con CNT como una suboperación de un proceso de arrollamiento de filamento que se realiza por medio de un sistema 300 de arrollamiento de filamento.

El sistema 300 comprende una fileta 302 para la fibra, una sección 226 de infusión de nanotubos de carbono, un baño de resina 328 y un mandril 332 de arrollamiento de filamento, interrelacionados como se muestra. Los diversos elementos del sistema 300, con la excepción de la sección 226 de infusión de nanotubos de carbono, están presentes en los procesos convencionales de arrollamiento de filamentos. Nuevamente, el "corazón" del proceso y el sistema representados en la figura 3 es la sección 226 de infusión de nanotubos de carbono, que incluye la estación 208 disociadora de la fibra, la estación (opcional) 210 de retirada del encolado y la estación 212 de infusión de CNT.

La fileta 302 para la fibra incluye varios carretes 204 de fibra madre 201A a 201H. El grupo de fibras no retorcido 201A a 201H se denomina colectivamente "estopa 303". Obsérvese que el término "estopa" se refiere generalmente a un grupo de fibras de grafito y que el término "mecha" se refiere usualmente a fibras de vidrio. El término "estopa" está destinado a referirse aquí genéricamente a cualquier tipo de fibra.

En la realización ilustrada la fileta 302 mantiene los carretes 204 en una orientación horizontal. La fibra de cada carrete 204 se mueve a través de pequeños rodillos/tensores apropiadamente situados 206 que cambian la dirección de las fibras a medida que éstas salen de la fileta 302 y se mueven hacia la sección 226 de infusión de nanotubos de carbono.

Se entiende que en algunas realizaciones alternativas la fibra bobinada que se utiliza en el sistema 300 es una fibra infundida con CNT (es decir, producida por medio del sistema 200). En tales realizaciones se hace funcionar el sistema 300 sin la sección 226 de infusión de nanotubos.

En la sección 226 de infusión de nanotubos de carbono se disocia la estopa 303, se retira el encolado, se aplica el catalizador formador de nanotubos, se calienta la estopa y se pulveriza el plasma de carbono sobre la fibra, según se ha descrito en unión de la figura 2.

Después de pasar por la sección 226 de infusión de nanotubos se suministra la estopa 307 infundida con CNT al baño de resina 328. El baño de resina contiene resina para la producción de un material compuesto que comprende la fibra infundida con CNT y la resina. Algunas familias importantes de matrices de resina comercialmente disponibles incluyen poliéster para usos generales (por ejemplo, poliésteres ortoftálicos, etc.), poliéster mejorado (por ejemplo poliésteres isoftálicos, etc., epóxido y ester vinílico).

El baño de resina puede implementarse de una diversidad de maneras, dos de las cuales se describen seguidamente. En la realización ilustrada se implementa el baño de resina 328 como un baño de rodillo con espátula en el que un cilindro rotativo pulido (por ejemplo, un cilindro 330) que está dispuesto en el baño recoge resina a medida que va girando. La espátula (no representada en la figura 3) presiona contra el cilindro para obtener un

5 espesor preciso de la película de resina sobre el cilindro 330 y empuja el exceso de resina devolviéndolo al baño. A medida que se arrastra la estopa de fibras 307 sobre la parte superior del cilindro 330, dicha estopa contacta con la película de resina y se humedece. En algunas otras realizaciones se realiza el baño de resina 328 como un baño de inmersión en el que se sumerge simplemente la estopa de fibras 307 en la resina y luego se la arrastra a través de un juego de frotadores o rodillos que retiran la resina sobrante.

Después de salir del baño de resina 328 se hace pasar la estopa 309 de fibras infundidas con CNT y humedecidas con resina a través de diversos anillos, oiales y, típicamente, un "peine" multipúas (no representado) que está dispuesto detrás de una cabeza de entrega (no representada). El peine mantiene separadas las estopas de fibras 309 hasta que éstas son reunidas en una sola banda combinada sobre un mandril rotativo 332.

10 Se formó una fibra de carbono infundida con CNT de acuerdo con la realización ilustrativa. Se hizo pasar una corriente a través de la fibra de carbono (la fibra madre) para calentarla hasta aproximadamente 800°C a fin de retirar material de encolado epoxídico. Se enfrió después la fibra hasta la temperatura ambiente y se la dejó sujeta entre unos electrodos. Se aplicó un catalizador de ferrofluido a la fibra utilizando una técnica de pulverización de aerosol. Se dejó que la fibra se secase y se cerró la cámara, se hizo el vacío en ésta y se la llenó con argón. Se hizo  
15 pasar nuevamente una corriente a través de la fibra de carbono para calentarla hasta aproximadamente 800°C para la síntesis de nanotubos de carbono. Se generó un plasma de carbono a partir de un precursor de acetileno utilizando energía de microondas de 13,56 MHz y utilizando un chorro de plasma a presión atmosférica. El gas portador en el chorro de plasma era helio a 20 litros en condiciones normales por minuto (slm) y se suministró el argón a razón de 1,2 slm. Se fijó el chorro de plasma a un sistema de control de movimiento robótico que permitía  
20 que el chorro de plasma se moviera a lo largo de la longitud de la fibra a una velocidad entre 6 y 12 pulgadas por minuto. Se enfrió después la fibra infundida con CNT hasta la temperatura ambiente y se la retiró de la cámara. La exploración por microscopia electrónica mostró la formación de nanotubos de carbono sobre la superficie de la fibra de carbono madre.

25 Por ejemplo, en esta memoria se proporcionan numerosos detalles específicos para ofrecer una descripción y una comprensión completas de las realizaciones ilustrativas de la presente invención. Sin embargo, los expertos en la materia reconocerán que la invención puede ponerse en práctica sin uno o más de estos detalles o con otros métodos, materiales, componentes, etc.

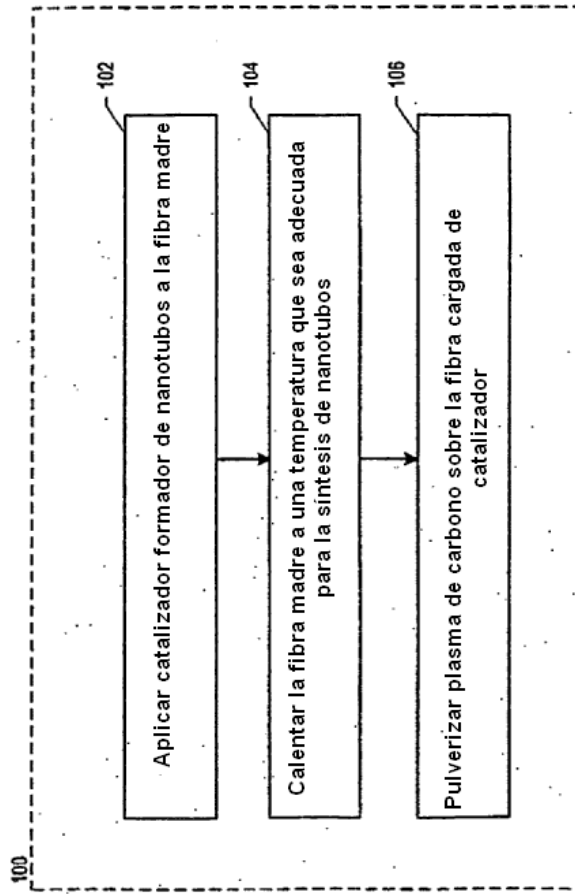
30 Además, en algunos casos no se muestran ni describen con detalle estructuras, materiales u operaciones bien conocidos a fin de evitar que se oscurezcan algunos aspectos de las realizaciones ilustrativas. Se entiende que las diversas realizaciones mostradas en las figuras son ilustrativas y no están necesariamente dibujadas a escala. La referencia en toda la memoria a "una realización" o a "algunas realizaciones" significa que un rasgo distintivo, estructura, material o característica particulares descritos en relación con la realización o realizaciones está incluido en al menos una realización de la presente invención, pero no necesariamente en todas las realizaciones. En consecuencia, las apariciones de la frase "en una realización" o "en algunas realizaciones" en diversos sitios de toda  
35 la memoria no se están refiriendo todas ellas necesariamente a la misma realización. Además, los rasgos distintivos, estructuras, materiales o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones. Por tanto, se pretende que tales variaciones queden incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes y sus equivalentes.



**REIVINDICACIONES**

1. Una estopa infundida con nanotubos de carbono o una mecha infundida con nanotubos de carbono, fabricada por el procedimiento de:
- 5 (a) disociar una estopa o mecha madre en elementos individuales de fibras madre disociadas antes de disponer un catalizador formador de nanotubos de carbono sobre una superficie de dichas fibras madres disociadas, formando así fibras madres disociadas cargadas con catalizador;
- (b) exponer dichas fibras madres disociadas cargadas con catalizador a un plasma de carbono, sintetizando así nanotubos de carbono directamente sobre dichas fibras madres disociadas; y
- 10 (c) reagrupar las fibras madres disociadas en una estopa infundida con nanotubos de carbono o una mecha infundida con nanotubos de carbono después de sintetizar nanotubos de carbono sobre las fibras madres disociadas.
2. La estopa o mecha infundida con nanotubos de carbono fabricada por el procedimiento de la reivindicación 1, en la que la fibra madre disociada se selecciona de fibra de carbono, fibra de grafito, fibra metálica, fibra cerámica, fibra metálica-cerámica, fibra de vidrio, fibra celulósica y fibra de aramida.
- 15 3. Una estopa de fibras humedecidas con resina e infundidas con nanotubos de carbono, que comprende:
- a) una estopa de fibras infundidas con nanotubos de carbono según la reivindicación 1 y
- b) una resina.
4. Una estopa de fibras humedecidas con resina e infundidas con nanotubos de carbono de la reivindicación 3, en la que la resina se selecciona entre poliéster ortoftálico, poliéster isoftálico, epóxido y ester vinílico.

FIG. 1



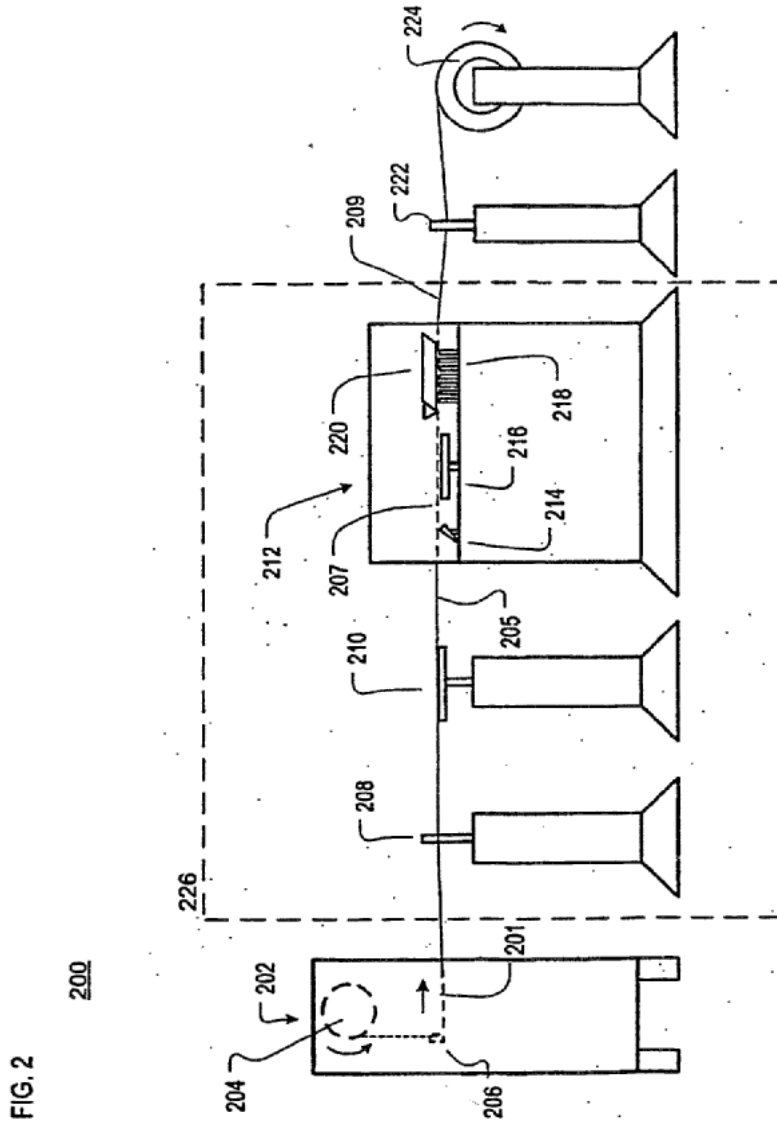


FIG. 3

